

## Полярон в постоянном электрическом поле. Возбуждение когерентных колебаний решетки.

Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Российская Федерация

[astakhova@deom.chph.ras.ru](mailto:astakhova@deom.chph.ras.ru)

Подробно рассмотрено поведение полярона на решетке в постоянном электрическом поле. Для описания полярона использовано приближение Су–Шриффера–Хигера. Два типа параметров гамильтониана соответствуют полиацетилену (ПА) и ДНК. Различные начальные условия (способ включения электрического поля и его стационарное значение, начальная скорость полярона и др.) существенно влияют на динамику полярона. В некоторых случаях полярон оказывается устойчивым даже, если его полный заряд меньше единицы. В стационарных условиях, когда в электрическом поле полярон движется с постоянной скоростью, энергия взаимодействия движущегося заряда с электрическим полем превращается в когерентные колебания решетки. Эти устойчивые колебания могут охватывать несколько тысяч узлов решетки. Волновое число и частота колебаний слабо зависят от напряженности приложенного электрического поля. Частоты генерируемых колебаний  $\sim 3 \cdot 10^{13}$  Hz Гц и  $2 \cdot 10^{12}$  Hz Гц для ПА и ДНК, соответственно. Таким образом, решеточный полярон играет роль генератора когерентных колебаний решетки. Оказалось, что подобными генерирующими свойствами обладает практически любое движущееся локальное возбуждение. Предложенная модель "демона" подтверждает эти предположения.

*Ключевые слова:* полярон, приближение Су–Шриффера–Хигера, когерентные колебания решетки.

### **Polaron in constant electric field. Generation of coherent lattice vibrations.**

Astakhova T.Yu., Vinogradov G.A.

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, RAS, Moscow, Russian Federation*

The polaron behavior on a lattice in a constant electric field is considered in detail. The polaron is considered in the Su-Schrieffer-Higher approximation. Two sets of Hamiltonian parameters correspond to polyacetylene (PA) and DNA. Various initial conditions (the method of the electric field switching-on and its steady-state value, the initial velocity of the polaron, etc.) significantly affect the dynamics of the polaron. In some cases, the polaron proves to be stable even if its total charge is less than unity. Under steady-state conditions, when the polaron moves with a constant velocity in the electric field, the interaction energy of the moving charge with the electric field is converted into coherent lattice vibrations. These stable oscillations can involve several thousand lattice sites. The wave number and frequency of oscillations depend only weakly on the strength of the applied electric field. Frequencies of generated oscillations  $\sim 3 \cdot 10^{13}$  Hz and  $2 \cdot 10^{12}$  Hz for PA and DNA, respectively. Thus, the lattice polaron can be considered as a generator of coherent lattice vibrations. It turned out that almost any moving local excitation possesses similar generating properties. The proposed model of the "demon" confirms this assumption.

*Key words:* polaron, Su-Schrieffer-Heeger approximation, coherent lattice vibrations.

### **1. Введение**

В настоящее время есть все основания считать, что поляроны играют важную роль в транспорте заряда в биологических [1–4] и других неметаллических системах [5–7]. Исторически изучение полярона на одномерных решетках началось с анализа динамики заряженного

солитона в ПА [7–9]. Тогда же авторами (Су, Шриффер, Хигер (СШХ)) был предложен гамильтониан, получивший в дальнейшем широкое применение ввиду своей простоты и эффективности, и названный по имени авторов. С использованием этого гамильтониана были изучены многочисленные свойства исследуемых систем. Одним из предметов изучения стал анализ динамики поляронов во внешнем электрическом поле. По-видимому,

впервые подобную задачу на примере  $Al_2O_3$  сформулировал Р. Фейнман, который показал, что энергия взаимодействия полярона с электрическим полем преобразуется в колебательную энергию. Эта же задача была рассмотрена аналитически в работе [10], где было показано, что скорость полярона выходит на стационарное значение, а волновое число генерируемых колебаний слабо зависит от напряженности поля. Позднее, численному моделированию поляронов было посвящено огромное количество работ (см. [5, 11,12] и др.).

В настоящей работе подробно исследована динамика полярона в электрическом поле с различными начальными условиями и с параметрами гамильтониана, соответствующими ПА и ДНК. Установлено, что тип начальных условий сильно влияет как на устойчивость полярона, так и на его дальнейшую динамику. Оказалось, что в стационарных условиях (постоянство скорости полярона) действительно генерируются когерентные колебания решетки, охватывающие несколько тысяч узлов решетки. Эти колебания имеют постоянные значения частоты и волнового числа. Также показано, что способностью генерировать подобные колебания обладает практически любое локальное возмущение решетки движущееся с постоянной скоростью.

## 2. Постановка задачи

Рассмотрение динамики полярона в электрическом поле проведено с использованием гамильтониана СШХ. Безразмерные эволюционные уравнения для динамики решетки и квантовой динамики выглядят следующим образом (подробное описание модели см в работах [13,14]):

$$\ddot{x}_j = -(2x_j - x_{j+1} - x_{j-1}) + \chi [-F\psi_j^* \psi_{j-1} - F^* \psi_{j-1}^* \psi_j + F\psi_{j+1}^* \psi_j + F^* \psi_j^* \psi_{j+1}] \quad (1)$$

$$\dot{\psi}_j = -\frac{i}{\hbar} \{ [-1 + \chi(x_{j+1} - x_j)] F\psi_{j+1} + [-1 + \chi(x_j - x_{j-1})] F\psi_{j-1} \}, \quad (2)$$

где  $x_j$  – отклонение  $j$ -й частицы от положения равновесия;  $\psi_j$  – значение волновой функции на том же узле;  $\chi$  – параметр электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ);  $F = \exp(-iBt)$  и  $B = eEa/\hbar$ , где  $e$  – заряд полярона,  $E$  – напряженность электрического поля,  $a$  – постоянная решетки. При интегрировании этих уравнений следует иметь ввиду, что волновая функция является "быстрой" переменной, и шаг интегрирования следует выбирать соответствующим образом.

Для полярона с гамильтонианом СШХ начальные условия хорошо известны [15]:

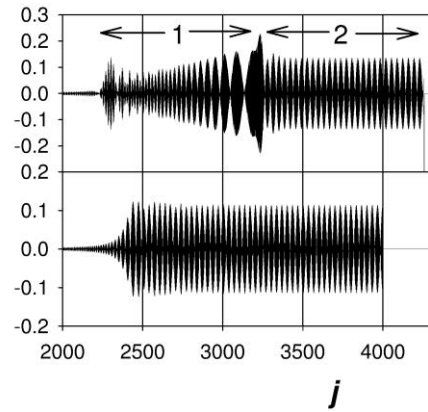
$$q_j = -\frac{A}{\cosh^2[d(j - j_0 - v_0 t)]} \quad (3)$$

$$\psi_j = \frac{B}{\cosh[d(j - j_0 - v_0 t)]}$$

где  $q_j = x_j - x_{j-1}$ ,  $d$  – обратная "ширина" полярона,  $j_0$  – координата "центра тяжести" полярона,  $v_0$  – его скорость,  $A$  и  $B$  – амплитуды относительных смещений частиц и волновой функции. Решение (3) – однопараметрическое и поэтому можно произвольно выбрать один из параметров, например, скорость или амплитуду  $A$ , и тогда все остальные параметры определяются однозначно. Более того, форма полярона в электрическом поле остается неизменной. Поэтому начальные условия (3) годятся и для полярона во включенном электрическом поле. Необходимо, однако, соблюдать некоторую осторожность: условия (3) выведены в континуальном приближении, когда ширина полярона большая. И для узких поляронов нужно делать поправки.

Начальные условия состоят также в выборе стационарного значения напряженности электрического поля и способа его включения. Включение может быть мгновенным или меняться по тому или иному закону во времени. В некоторых случаях при больших значениях  $E$  волновая функция (заряд) "срывается" с потенциальной ямы деформации решетки, и волновая функция "размазывается" по всей решетке. Бывают также случаи, когда полярон теряет часть своего заряда, оставаясь при этом устойчивым. Далее будут рассмотрены только те случаи, когда выбираются такие начальные условия, что полярон полностью сохраняет свой заряд.

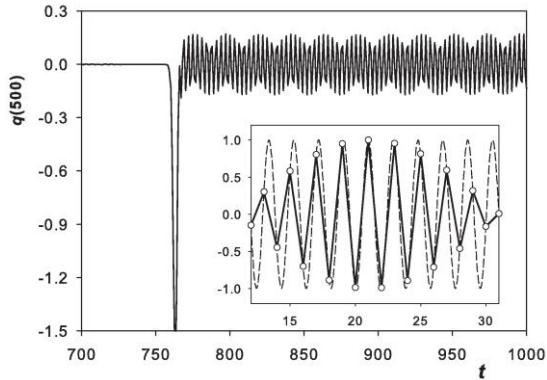
## 3. Полярон как генератор когерентных колебаний решетки



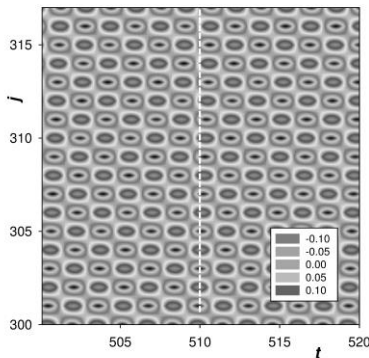
**Рис. 1.** Верхняя панель: колебания решетки в момент времени  $t = 2825$  для  $\chi = 1.2$ . В начальный момент времени полярон находился на узле решетки  $j = 2500$  и двигался со скоростью  $v_0 = 0.65$ . Поле  $B = 1.0$  включалось со скоростью  $v_B = 1/1250$ . Нижняя панель колебания решетки для модели «демона»,  $v_d = 0.617$ ,  $t = 2430$ . В начальный момент «демон» локализован на 2500 узле.

Скорость полярона в приложенном электрическом поле достигает стационарного значения ( $\sim 0.8$  от скорости звука для ПА и  $\sim 0.55$  от скорости звука для ДНК) и слабо меняется от напряженности поля в пределах 4 порядков

величины. Как и ожидалось, при этом генерируются когерентные колебания решетки. На верхней панели рисунка 1 показана мгновенная "фотография" колебательного состояния решетки в момент времени  $t = 2825$  для параметров гамильтониана, соответствующих ДНК. Для ПА картина полностью такая же, но с некоторым отличием в волновом числе (об этом – ниже). Часть 1 соответствует постепенному (линейному во времени) включению поля, а часть 2 – установившимся когерентным колебаниям.



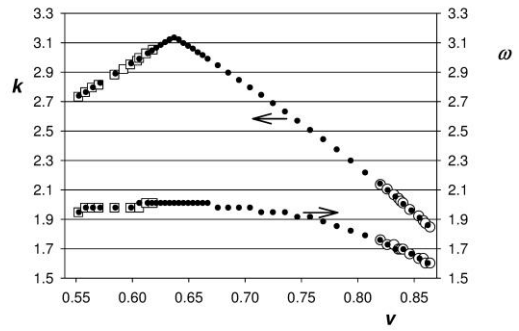
**Рис. 2.** Колебания связи между узлами  $j = 500$  и  $j = 499$ .



**Рис. 3.** Колебания относительных смещений узлов  $q_j$ ,  $300 \leq j \leq 318$ , за время  $501 \leq t \leq 520$ . По горизонтальной оси отложено время, по вертикальной – номер узла решетки. Вертикальная пунктирная линия, пересекающая разные фазы колебаний на разных узлах, иллюстрирует эффект несоизмеримости.

На рисунке 2 показаны колебания связи между узлами решетки с  $j = 500$  и  $j = 499$ . В момент времени  $t \approx 760$  полярон при своем движении проходит через эту связь и возбуждает ее. После этого связь колеблется с постоянной частотой. На следующем рисунке 3 показано колебательное состояние решетки для узлов  $300 < j < 318$  и на временном интервале  $500 < t < 520$ . Здесь видны изменения фазы колебаний на разных узлах решетки в момент времени  $t = 510$  (вертикальная линия на рисунке), что приводит к видимой псевдомодуляции колебаний на рисунке 1. Частоты и волновые числа

определялись Фурье-анализом временных и пространственных рядов.



**Рис. 4.** Зависимости волнового числа  $k$  (верхняя кривая) и частоты колебаний  $\omega$  (нижняя кривая): от скорости полярона для  $\chi = 1.2$  (пустые квадратики) и  $\chi = 0.4$  (пустые кружочки) и от скорости "демона" (заполненные кружочки). Символы для волнового числа относятся к левой оси, а для частоты – к правой оси.

Волновое число колебаний ( $k = 2\pi/\lambda$ ) довольно слабо зависит от скорости полярона:  $2.7 < k < 3.1$  для ДНК и  $1.8 < k < 2.1$  для ПА (отнесение к левой оси на рисунке 4). При этом волновые числа близки по значению к самой коротковолновой оптической моде ( $k = \pi$ ). Частоты колебаний также слабо зависят от скорости (отнесение к правой оси на рисунке 4). И размерном виде частоты имеют значения  $\approx 3 \cdot 10^{13}$  Гц для полярона, движущегося со скоростью  $v = 0.86$  от скорости звука в ПА и  $\approx 2 \cdot 10^{12}$  Гц для полярона, движущегося со скоростью  $v = 0.57$  от скорости звука в ДНК.

Возникает вопрос, является ли полярон уникальной "машиной" для генерации когерентных колебаний. Или есть иные причины вызывающие подобные колебания. С этой целью по решетке запускалось движущееся с разными (постоянными во времени) скоростями локальное сжатие связи, названное для краткости "демоном" (см. нижнюю панель рисунка 1). Оказалось, что демон вызывает точно такие же когерентные колебания решетки, с тем же волновым числом и частотой, что и полярон, при условии, что скорости полярона и демона совпадают. Это совпадение показано на рисунке 4. Поскольку демон, в отличие от полярона, может иметь произвольную скорость, то это расширяет диапазон скоростей и позволяет устанавливать более точные зависимости  $k$  и  $\omega$  от скорости.

#### 4. Выводы

1. Поляроны на гармонической решетке с параметрами ЭФВ соответствующими ПА и ДНК очень стабильны в постоянном электрическом поле. Величина стационарной скорости слабо зависит от напряженности приложенного поля.

2. Параметры (амплитуда, ширина) стационарно движущегося полярона в электрическом поле

совпадают с параметрами полярона, движущегося с той же скоростью, в отсутствие электрического поля.

3. За поляроном, движущемся в электрическом поле, тянется "хвост" когерентных колебаний. Эти колебания образуются за счет энергии, получаемой от взаимодействия заряда с электрическим полем. Собственная энергия полярона в стационарном режиме не меняется.

4. Спектральные характеристики генерируемых колебаний хорошо описываются простой моделью "демона". Это означает, что почти любое движущееся по решетке возбуждение сжатия способно генерировать когерентные колебания решетки.

#### 4. Список литературы

1. Cordes M., Giese B. Electron transfer in peptides and proteins. *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 892–901.
2. Astakhova T.Yu., Likhachev V.N., Vinogradov G.A. Long-range charge transfer in biopolymers. *Russ. Chem. Rev.* 2012. V. 81. P. 994–1010.
3. Rakhmanova S.V., Conwell E.M. Polaron motion in DNA. *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 2056–2061.
4. Lakhno V.D. The problem of DNA conductivity. *Phys. Part. Nuclei Lett.* 2008. V. 5. P. 231–235.
5. Falleiros M.B., e Silva G.M. Polaron and bipolaron stability on paraphenylene polymers. *J. Mol. Model.* 2017. V. 23. P. 59.
6. Hultell M., Stafstrom S. Polaron dynamics in highly ordered molecular crystals. *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 428. P. 446–450.
7. Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J. Solitons in Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 42. P. 1698–1701.
8. Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J. Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. P. 2099–2111.
9. Su W.P., Schrieffer J.R. Fractionally charged excitations in charge-density-wave systems with commensurability 3. *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 46. P. 738–741.
10. Basko D.M., Conwell E.M. Stationary polaron motion in a polymer chain at high electric fields. *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. P. 056401.
11. Rakhmanova S.V., Conwell E.M. Nonlinear dynamics of an added carrier in trans-polyacetylene in the presence of an electric field. *Synthetic Metals.* 2000. V. 110. P. 37–45.
12. Ribeiro L.A., da Cunha W.F., de O. Neto P.H., Gargano R., e Silva G. M. Effects of temperature and electric field induced phase transitions on the dynamics of polarons and bipolarons. *New J. Chem.* 2013. V. 37. P. 2829–2836.
13. Terai A., Ono Y. Phonons around a soliton and a polaron in Su–Schrieffer–Heeger's model of *trans*-(CH)<sub>x</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1986. V. 55. P. 213–221.
14. Ono Y., Terai A. Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1990. V. 59. P. 2893–2904.
15. Astakhova T.Yu., Likhachev V.N., Vinogradov G.A. Polaron on a one-dimensional lattice: II. A moving polaron. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 7. P. 521–533.