



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • [Электронная библиотека](#)

[Препринты ИПМ](#) • [Препринт № 101 за 2020 г.](#)



ISSN 2071-2898 (Print)  
ISSN 2071-2901 (Online)

[Н.С. Фиалко](#), [М.М. Ольшевец](#),  
[В.Д. Лахно](#)

Равновесное распределение  
заряда в конечной цепочке с  
ловушкой

**Рекомендуемая форма библиографической ссылки:** Фиалко Н.С., Ольшевец М.М., Лахно В.Д. Равновесное распределение заряда в конечной цепочке с ловушкой // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2020. № 101. 18 с. <https://doi.org/10.20948/prepr-2020-101>  
<https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2020-101>

**Ордена Ленина  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
имени М.В.Келдыша  
Российской академии наук**

**Н.С.Фиалко, М.М.Ольшевец, В.Д.Лахно**

**Равновесное распределение заряда  
в конечной цепочке с ловушкой**

**Москва — 2020**

*Фиалко Н.С., Ольшеев М.М., Лахно В.Д.*

### **Равновесное распределение заряда в конечной цепочке с ловушкой**

В работе рассмотрена задача распределения квантовой частицы в классической одномерной решетке с потенциальной ямой. Прямым моделированием при фиксированных параметрах исследованы случаи жесткой цепочки, поляронной модели Холстейна и полярона в цепочке с температурой. Как известно, в одномерном случае частица оказывается захваченной сколь угодно мелкой потенциальной ямой при увеличении размеров ящика. В случае конечной цепочки и конечных температур мы имеем прямо противоположный результат, когда частица, будучи захваченной в яме в короткой цепочке, делокализуется при увеличении длины цепочки.

**Ключевые слова:** заряд, потенциальная яма, модель Холстейна, уравнение Ланжевена, термодинамически равновесное состояние.

*Nadezhda S. Fialko, Maxim M. Olshevets, Victor Dmitrievich Lakhno*

### **Equilibrium charge distribution in a finite chain with a trap**

The paper considers the problem of the distribution of a quantum particle in a classical one-dimensional lattice with a potential well. The cases of a rigid chain, a Holstein polaron model, and a polaron in a chain with temperature are investigated by direct modeling at fixed parameters. As is known, in the one-dimensional case, a particle is captured by an arbitrarily shallow potential well with an increase of the box size. In the case of a finite chain and finite temperatures, we have quite the opposite result, when a particle, being captured in a well in a short chain, turns into delocalized state with an increase in the chain length.

**Key words:** charge, potential well, Holstein model, Langevin equation, thermodynamic equilibrium state

## **Оглавление**

Введение .....	3
1. Описание моделей .....	3
2. Численное моделирование .....	6
3. Результаты моделирования .....	7
4. Обсуждение.....	14
Заключение.....	15
Приложение .....	16
Список литературы.....	17

## Введение

Вопрос о возможных механизмах переноса заряда вдоль квазиодномерных молекулярных цепочек представляет интерес для биофизики и нанобиоэлектроники [1–3]. Частью этой проблемы является задача локализации заряженной частицы в решетке с неоднородностями. Как известно, для квантовой частицы в ящике ее энергия понижается с увеличением размера ящика. В одномерном случае частица оказывается захваченной сколь угодно мелкой потенциальной ямой при увеличении размеров ящика (см. напр. [4, параграф 45, задача1]). В рамках поляронной модели, когда учитывается взаимодействие частицы с сайтами решетки, энергия системы понижается по сравнению с жесткой цепочкой, заряд локализуется в более узкой области, образуя полярон. Существует некая длина цепочки, начиная с которой характеристики системы (энергия, распределение заряда по сайтам цепочки, характерный размер полярона) почти не меняются.

Помещение цепочки в термостат меняет ситуацию. Вычислительный эксперимент показывает, что учет температурных эффектов приводит к разрушению полярона в зависимости не только от температуры, но и от длины цепочки. В рассматриваемом нами случае для фиксированной температуры мы имеем прямо противоположный результат: частица, будучи захваченной в потенциальной яме, делокализуется при соответствующем увеличении длины цепочки.

В данной работе с помощью прямого моделирования продемонстрирован этот эффект. Моделируется динамика заряда в «почти однородной» цепочке – в середину однородной цепочки добавлен один сайт с более низкой энергией электрона, который служит акцептором заряда. Рассмотрены случаи жесткой цепочки, модель полярона Холстейна в невозмущенной цепочке и полярона в цепочке с температурой.

## 1. Описание моделей

Мы рассматривали следующие модели в безразмерной форме.

### Модель I. Частица в жесткой 1d-решетке

В одномерной дискретной цепочке уравнение Шредингера для частицы в потенциальной яме

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

В приближении ближайших соседей  $H$  – трехдиагональная симметричная матрица, в которой диагональные элементы  $\eta_{nn}$  соответствуют энергии электрона на  $n$ -ом сайте цепочки, а  $\eta_{nn\pm 1}$  определяют переход заряда между соседними сайтами (остальные элементы нули). В однородной цепочке  $\eta_{nn\pm 1} = \eta$ , можно положить  $\eta_{nn} = 0$ , и в качестве потенциальной ямы служит сайт в центре цепочки с отрицательной энергией  $\eta_{kk} < 0$ .

Согласно аналитическому решению для бесконечной цепочки (см. приложение), наибольшая по модулю энергия лежит ниже полосы  $[-2|\eta|, 2|\eta|]$  и равна

$$\lambda = -\sqrt{\eta_{kk}^2 + 4\eta^2}. \quad (2)$$

В одномерном случае частица оказывается захваченной сколь угодно мелкой потенциальной ямой при увеличении размеров ящика (см. напр. [4, Гл.6 параграф 45, стр196, задача1]).

## Модель II. Поляронная модель Холстейна

Модель основана на гамильтониане Холстейна для дискретной цепочки сайтов [5]. В полуклассическом приближении при выборе волновой функции  $\Psi$  в виде  $\Psi = \sum_{n=1}^N b_n |n\rangle$ , где  $b_n$  – амплитуда вероятности нахождения заряда (электрона или дырки) на  $n$ -ом сайте ( $n=1, \dots, N$ ,  $N$  – длина цепочки), усредненный гамильтониан имеет вид:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n \omega^2 u_n^2 + \sum_{m=n, n\pm 1} \eta_{mn} b_m b_n^* + \chi \sum_n u_n b_n b_n^*. \quad (3)$$

Здесь также  $\eta_{mn\pm 1}$  – матричные элементы перехода заряда между соседними сайтами,  $\eta_{nn}$  – энергия электрона на  $n$ -ом сайте. Внутрисайтовые колебания  $u_n$  описываются гармоническими колебаниями с частотой  $\omega$ ; вероятность нахождения заряда на  $n$ -ом сайте  $p_n = |b_n|^2$  линейно зависит от его смещения  $u_n$ ,  $\chi$  – константа связи квантовой и классической подсистем. Как и для жесткой цепочки, в однородной цепочке обозначим  $\eta_{nn\pm 1} = \eta$ ,  $\eta_{nn} = 0$ , кроме одного сайта в центре цепочки с отрицательной энергией заряда  $\eta_{kk} < 0$ . Уравнения движения гамильтониана (3) имеют вид:

$$i \frac{db_n}{dt} = \eta(b_{n-1} + b_{n+1}) + (\eta_{mn} + \chi u_n) b_n, \quad (4)$$

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2. \quad (5)$$

Энергия системы, соответствующая гамильтониану (3), имеет вид

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + E_{\text{q}} + E_{\text{int}}, \quad (6)$$

где

$$E_{\text{kin}} = (1/2) \sum_n \dot{u}_n^2, \quad E_{\text{pot}} = (1/2) \omega^2 \sum_n u_n^2, \quad E_{\text{q}} = \sum_{n,m} \eta_{mn} b_m b_n^*, \quad E_{\text{int}} = \chi \sum_n u_n |b_n|^2. \quad (7)$$

В однородных цепочках самым энергетически выгодным состоянием будет полярон [5]. Когда заряд локализован на нескольких сайтах цепочки, эти сайты смещаются и энергия классической подсистемы  $E_{\text{pot}}$  становится положительной, однако полная энергия системы  $E_{\text{tot}}$  имеет наименьшее значение.

Важной характеристикой является параметр делокализации

$$R(t) = \frac{1}{\sum_n |b_n(t)|^4} \quad (8)$$

(его также называют размер полярона, характерный размер области локализации, [6–8]). Если заряд локализован на одном сайте,  $|b_n(t)| \sim 1$ , то  $R(t) \sim 1$ . Если заряд равномерно распределен по  $N$ -сайтовой цепочке,  $|b_n(t)|^2 = 1/N$ , то  $R = N$ .

Если на одном сайте задана потенциальная яма  $\eta_{kk} < 0$ , то центр полярона локализован на этом сайте. В этом случае для достаточно длинных цепочек (размер полярона  $R \ll N$ , сайт с дефектом в центре цепочки) характеристики стационарного полярона ( $E_{\text{kin}} = 0$ ) – распределение вероятностей по сайтам  $p_n = |b_n(t)|^2$ , радиус полярона  $R$ , энергии  $E_{\text{pot}}$ ,  $E_{\text{q}}$ ,  $E_{\text{int}}$  – не зависят от длины цепочки.

### Модель III. Полярон с температурой

Модель основана на гамильтониане Холстейна (3), и уравнения движения модифицированы из (4, 5):

$$i \dot{b}_n = \eta(b_{n-1} + b_{n+1}) + (\eta_{mn} + \chi u_n) b_n, \quad (9)$$

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2 + \gamma \dot{u}_n + \xi Z_n(t). \quad (10)$$

В подсистему (3) для моделирования термостата добавлены член с трением ( $\gamma$  – коэффициент трения) и случайная сила  $Z_n(t)$  со свойствами  $\langle Z_n(t) \rangle = 0$ ,  $\langle Z_n(t) Z_n(t+t') \rangle = \delta(t')$  и коэффициентом  $\xi = \sqrt{E^* T} \sqrt{\gamma}$ , где  $T$  – температура

термостата,  $E^*$  – масштабный множитель (в нашем случае  $E^* = 2k_B T^* \tau / \hbar$ ). Такой способ имитации температуры окружающей среды с помощью уравнений Ланжевена (3) давно известен [9, 10].

Для этой модели «полярон + термостат Ланжевена» ранее было показано, что в однородных цепочках разрушение поляронных состояний зависит не только от температуры термостата, но и от количества сайтов, т.е. от тепловой энергии цепочки [11,12].

В данной работе рассмотрены «почти однородные» цепочки – в середину однородной цепочки добавлен один сайт с более низкой энергией электрона  $\eta_{kk} < 0$ , который служит акцептором заряда. При одинаковых значениях параметров прямым моделированием найдены стационарные решения для моделей I и II с наименьшей энергией, и для модели III – термодинамически равновесные значения энергии, параметра делокализации и распределения вероятностей при заданной малой температуре термостата.

## 2. Численное моделирование

Для жесткой цепочки (модель I) задача сводится к поиску максимального по модулю собственного числа и соответствующего собственного вектора.

В модели Холстейна (модель II) для нахождения полярона мы рассчитывали динамику системы (4,5) с добавкой трения, т.е. вместо (5) рассматривается подсистема

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\omega^2 u_n - \gamma \dot{u}_n - \chi |b_n|^2. \quad (5')$$

В системе (4, 5') энергия (6) становится убывающей величиной, если начальные данные не соответствуют стационарному режиму. Энергия электрона на сайте  $\eta_{mn} = 0$ , кроме  $k$ -го сайта с дефектом,  $k = \lfloor (N + 1)/2 \rfloor$ ,  $\eta_{kk} < 0$ . Здесь поляронное состояние мы находим численно, интегрируя (4, 5') из специальных начальных условий, при которых полярон образуется сравнительно быстро: заряд локализован в малой области, внутри которой находится сайт с дефектом (мы брали 4 сайта,  $b_m(t=0) = 0.5$ ,  $m = k-1, \dots, k+2$ ), смещения на этих сайтах  $u_m = -(\chi/\omega^2)|b_m|^2$  (т.н. химическое равновесие, когда смещение в точности соответствует вероятности локализации заряда на этом сайте). Интегрирование проводилось классическим методом Рунге-Кутты 4 порядка, траектория считалась на времена, пока полная энергия переставала меняться в 4 значащих цифрах. Второй вариант – после расчета полярона в более короткой цепочке результат использовался как начальные данные для более длинной цепочки (с краев добавлялись нули). Сравнение переменных, полученных из этих двух

вариантов (1), (2) начальных данных, в конце расчета дает очень близкий результат:  $|u_n(1) - u_n(2)| < 10^{-4}$ ,  $||b_n|^2(1) - |b_n|^2(2)| < 10^{-4}$ .

В модели Холстейна с температурой (модель III) при заданной температуре термостата  $T$  проводился расчет множества реализаций (траекторий системы (9, 10) из разных начальных данных и с разными временными «случайными» последовательностями) и считались средние по реализациям временные зависимости. Расчеты отдельных реализаций выполнялись 2o2s1g-методом [13] с добавлением искусственной нормировки (полная вероятность нахождения заряда в системе  $\sum |b_n|^2 = 1$ , переменные  $b_n$  «подправляются» так, чтобы сумма квадратов их модулей равнялась единице).

Для каждой модели рассматривалось два варианта граничных условий: цепочка со свободными концами и цепочка, замкнутая в кольцо (периодические граничные условия). Далее в тексте будем их обозначать верхним индексом <sup>(F)</sup> или <sup>(C)</sup> (free ends/circle). Поскольку классические сайты между собой не связаны, разница между вариантами только в матрице ( $\eta_{nm}$ ): в первом случае она трехдиагональная, а во втором – появляются ненулевые элементы на побочной диагонали  $\eta_{N1} = \eta_{1N} = \eta$  (заряд может «перескакивать» между первым и последним сайтами, ближайшими соседями для первого сайта становятся второй и последний,  $N$ -ый, и для  $N$ -го соседа – первый и  $N-1$ -ый сайты).

### 3. Результаты моделирования

Мы провели расчеты при следующих значениях параметров: матричный элемент перехода  $\eta_{nn\pm 1} = \eta = -1.5$ , энергия электрона на сайте  $\eta_{nn} = 0$  кроме  $k$ -го сайта с дефектом,  $k = \lfloor (N + 1)/2 \rfloor$ ,  $\eta_{kk} = -1$ . Для моделей II и III  $\omega=0.5$ ,  $\chi=1$ . Рассматривались цепочки длиной  $N$  от 9 до 500 сайтов.

#### 3.1 Модель I

Расчеты показывают, что для достаточно длинных цепочек собственные векторы  $(\dots, b_{k-1}, b_k, b_{k+1}, \dots)$ , отцентрованные по сайту с дефектом (перенумеровано так, что  $k = 0$ ), одинаковы с точностью не меньше 4 знаков. При одинаковом  $N$  для разных граничных условий переменные различны, но для  $N \geq 50$  наибольшее расхождение  $\max_n |b_n^{(F)} - b_n^{(C)}| < 10^{-3}$ . На рис. 1 приведены графики распределения вероятностей  $p_n = |b_n|^2$  для цепочек длиной 50 и 100 сайтов, которые показывают близость решений.

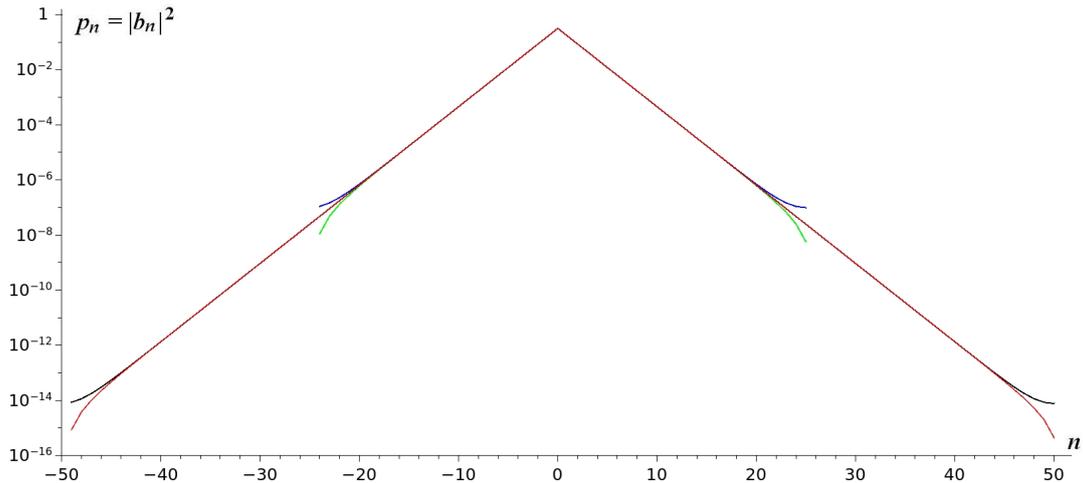


Рис. 1. Распределение вероятностей нахождения заряда  $p_n = |b_n|^2$  по сайтам  $n$ , для цепочек длиной 50 сайтов (синим цветом – кольцо <sup>(C)</sup>, зеленым – цепочка со свободными концами <sup>(F)</sup>) и 100 сайтов (черным – <sup>(C)</sup>, красным – <sup>(F)</sup>).

На рис. 2 приведены рассчитанные для разных  $N$  значения наибольшего по модулю собственного числа  $E$  (см. (1)) и соответствующие величины  $R$  (см. (8)).

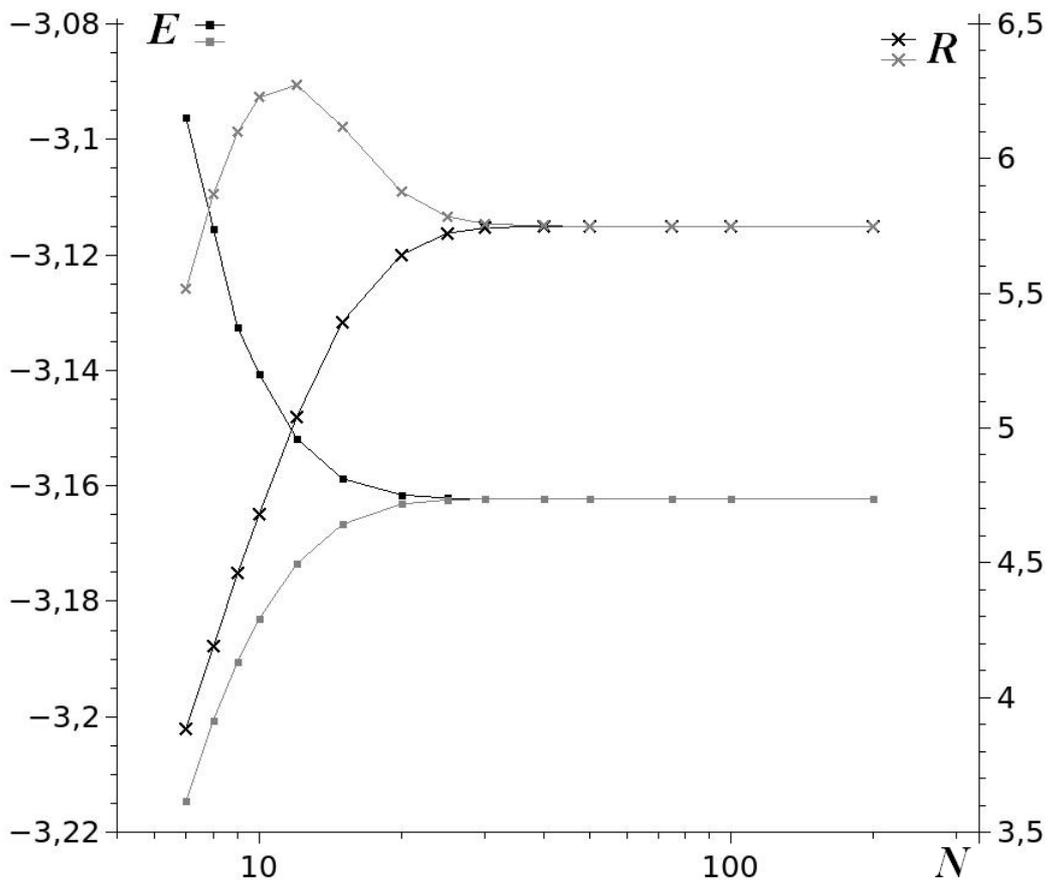


Рис. 2. Зависимости  $R(N)$  (крестики) и наибольшего по модулю собственного числа  $E(N)$  (квадраты). Черным цветом показаны результаты для цепочки <sup>(F)</sup>, серым – для кольца <sup>(C)</sup>.

Для цепочек длиной  $N \geq 40$  в обоих вариантах <sup>(F)</sup>, <sup>(C)</sup> наибольшее по модулю собственное число  $E \approx -3.16228$  в шести цифрах совпадает с теоретической оценкой (2), равной  $\sqrt{10}$ .

Итак, теория говорит, что в бесконечных цепочках заряд локализуется в области потенциальной ямы (сайта с дефектом). Расчеты показывают, что при выбранных величинах параметров с хорошей точностью можно считать, что бесконечность начинается с  $N = 50$ .

### 3.2 Модель II

В поляронной модели за счет взаимодействия  $\chi$  квантовой и классической подсистем (4, 5') заряд, с вероятностью  $p_n$  локализованный на  $n$ -ом сайте, влияет на смещение  $u_n$  этого сайта так, что суммарная энергия электрона ( $\eta_{nn} + \chi u_n$ ) способствует большей локализации заряда. Расчеты динамики системы (4, 5') показывают, что поляронное распределение  $p_n$  становится одинаковым в 2 знаках для цепочек длиной  $N \geq 9$  сайтов, и в 3 знаках – для  $N \geq 20$ . На рис. 3 приведены результаты расчетов для моделей I и II. Видно, что для модели I заряд локализован в большей области ( $R \sim 5.75$ ), чем для модели II ( $R \sim 1.56$ ).

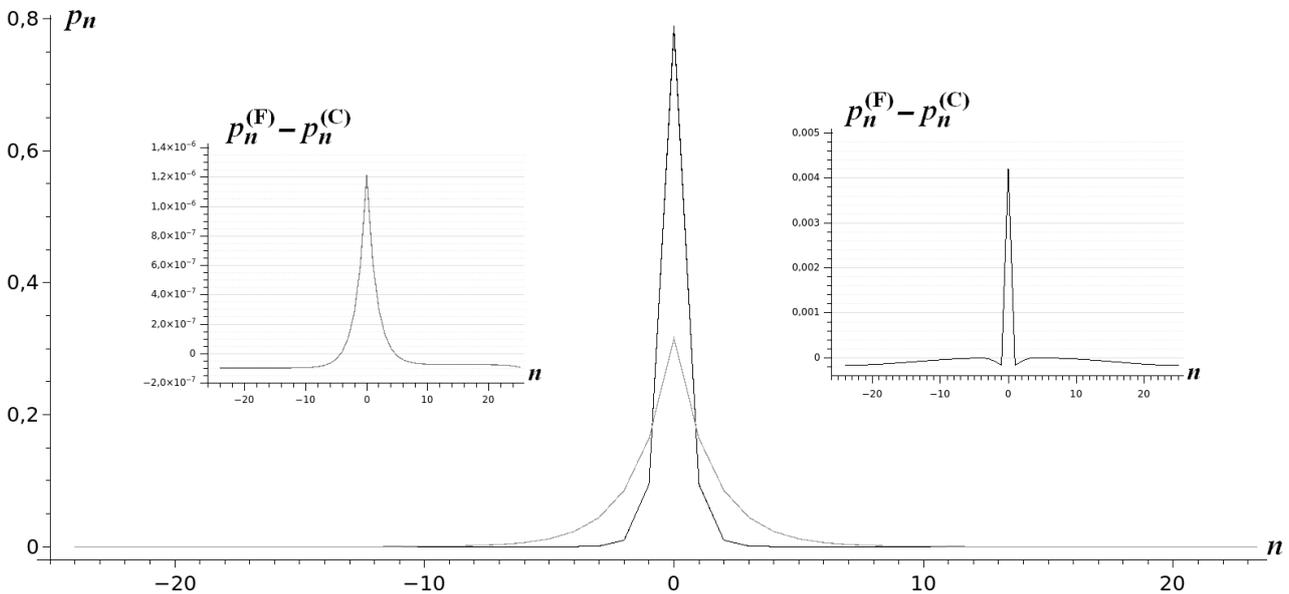


Рис. 3. Вероятности распределения по сайтам для наинизшей энергии в модели I (серая линия) и полярон в модели II (черная линия). На врезках приведены разности решений в задаче со свободными концами <sup>(F)</sup> и в кольце <sup>(C)</sup>, слева – для модели I, справа – для модели II, при  $N=50$ . Сайты перенумерованы так, что отрицательная энергия заряда на нулевом сайте:  $\eta_{00} = -1$ .

Разница между решениями с разными краевыми условиями при одинаковом  $N$  больше, чем для модели I (см. врезки на рис. 3). Но качественная картина не меняется: для больших  $N$  заряд локализован около сайта-ловушки,  $\max p^{(F)} \sim 0.789$ ,  $\max p^{(C)} \sim 0.785$ ;  $R^{(F)} \sim 1.5615$ ;  $R^{(C)} \sim 1.5777$ ;  $E^{(F)} \sim -3.912$ ;  $E^{(C)} \sim -3.903$ .

### 3.3 Модель III

При расчетах мы рассматривали 2 набора по сотне реализаций. Первый – из поляронных начальных данных (результаты расчетов модели (II)), и второй – из распределения  $b_1 = b_2 = b_{N-1} = b_N = 1/2$ , скорости и смещения сайтов в начальный момент задавались по максвелловскому распределению для заданной температуры; при этом  $R(t=0) = 4$ . Расчеты траекторий (9, 10) проводились на больших временных интервалах, пока графики средних временных зависимостей для каждого набора реализаций не станут близки. После этого на достаточно большом интервале делалось дополнительное осреднение по времени; полагаем, что полученное число близко к равновесному значению для заданной температуры термостата  $T$ .

Расчеты выполнялись при одинаковой  $T$  (в (10) множитель  $\xi = \sqrt{E^* T} = 0.14$ ) для цепочек длиной от 9 до 500 сайтов. На рис. 4 приведена динамика  $\langle R(t) \rangle$  при выходе системы к равновесному состоянию для нескольких  $N$ .

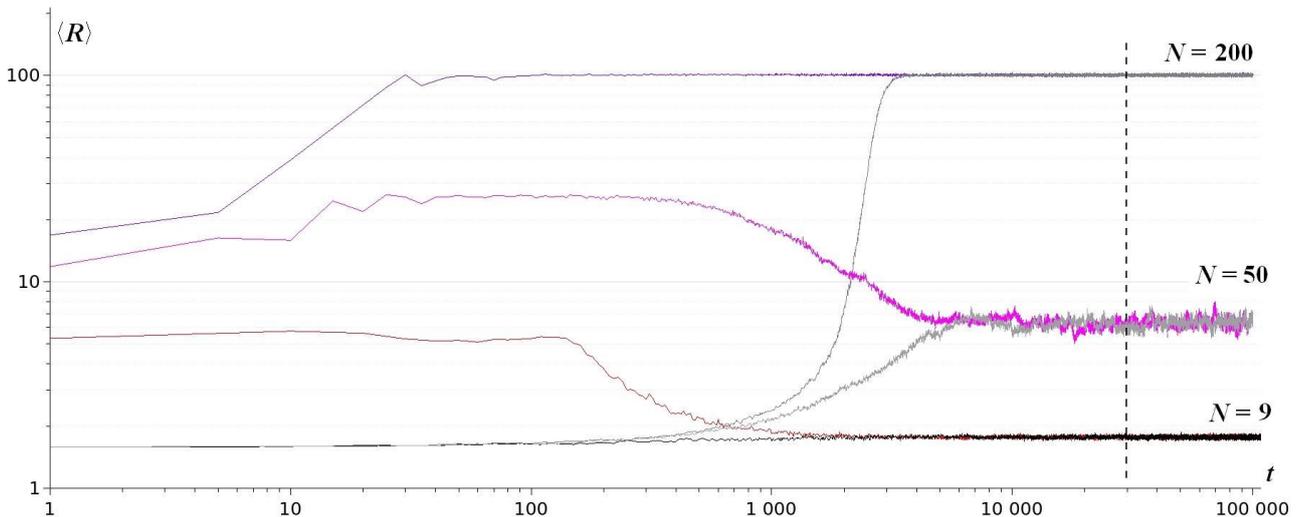


Рис. 4. Графики средних по 100 реализаций  $\langle R(t) \rangle$  для цепочек длиной 9, 50 и 200 сайтов. Начальные данные полярон ( $\langle R(t=0) \rangle \sim 1.56$ ) и одинаковая вероятность на концах цепочки ( $\langle R(t=0) \rangle = 4$ ). Графики приведены в log-log масштабе. Пунктир обозначает момент, после которого проводится дополнительное осреднение по времени.

Рис. 4 демонстрирует, что для цепочки длиной  $N = 9$  сайтов равновесное значение  $\langle R_\infty \rangle \sim 1.77$ ; это означает, что заряд локализован в малой области (на сайте-ловушке с вероятностью  $\langle p_0 \rangle \sim 0.740$ ) и находится в поляронном состоянии. При  $N = 200$   $\langle R_\infty \rangle \sim 100$ . Это означает, что заряд можно считать делокализованным по всей цепочке. И для промежуточной длины  $N = 50$   $\langle R_\infty \rangle \sim 6.40$  показывает, что заряд находится в переходном состоянии между этими двумя.

Качественно сходная картина была получена ранее для однородных цепочек [11] – разрушение поляронного состояния зависит не от температуры, а от тепловой энергии цепочки  $N T$ . На рис. 5 приведены зависимости  $\langle R_\infty(N) \rangle$  для цепочек разной длины при  $T = 15$ . Для  $N = 9, 15, 30, 50$  и 100 сайтов приведены результаты для разных краевых условий, которые довольно близки между собой. Начиная с  $N = 100$  график хорошо ложится на прямую  $R = N/2$ .

Сходная с однородным случаем [11, 12] картина наблюдается и для энергии системы. На рис. 6 приведены графики полной энергии (6) и оценки электронной части энергии, полученные вычитанием тепловой энергии цепочки  $E_e = E_{\text{tot}} - E^* N T$ . Приведены результаты для цепочки со свободными концами, для кольца результаты очень близкие, поскольку сайты между собой не связаны.

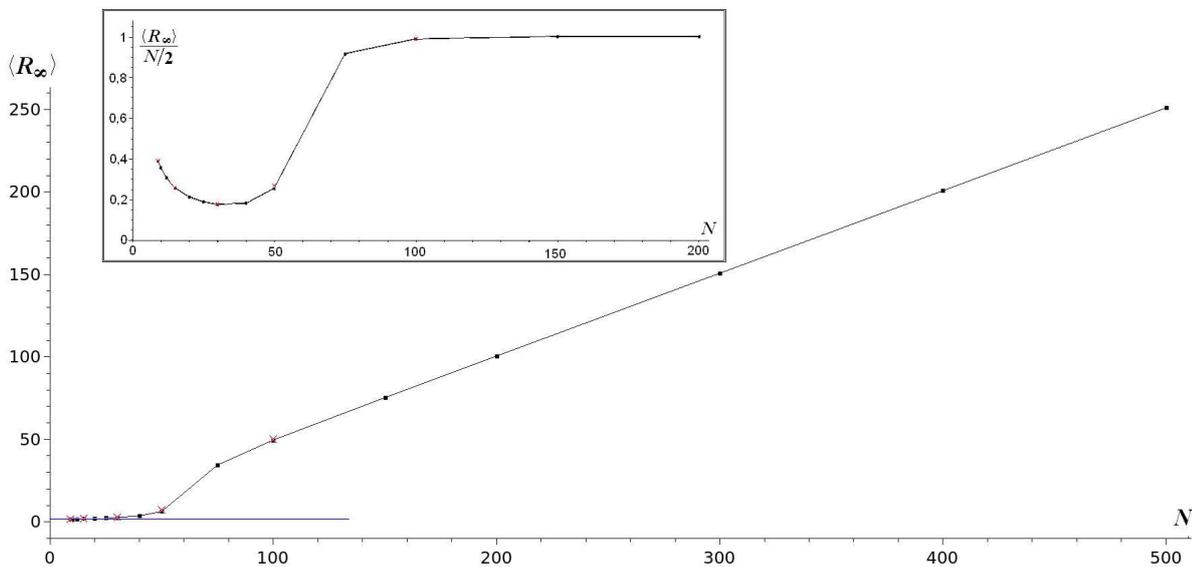


Рис. 5. Равновесные значения параметра делокализации  $\langle R_\infty \rangle$  в зависимости от длины цепочки при одинаковой температуре  $T=15$ . На врезке приведены нормированные к длине цепочки величины  $\langle R_\infty \rangle / (N/2)$ . Черные квадраты – расчеты для цепочек со свободными концами, красные крестики – для кольца.

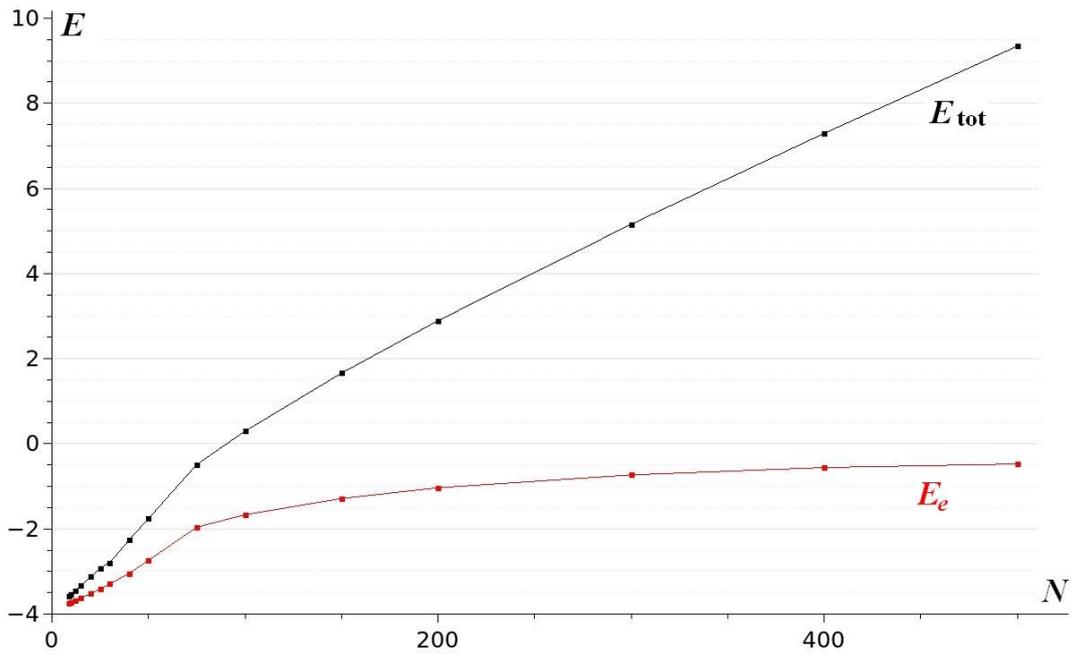


Рис. 6. Зависимости полной энергии (6) от длины цепочки (черная кривая) и электронной части энергии (красная).

При удлинении цепочек расчеты электронной части энергии дают следующие средние значения:  $E_e(N=800) \approx -0.287$ ;  $E_e(N=2000) \approx -0.110$ . Т.е. с увеличением  $N$  электронная часть энергии  $E_e$  становится все ближе к нулю, что характерно для делокализованного состояния.

Расчеты показывают, что средняя вероятность нахождения заряда на сайте-ловушке  $p_0$  больше, чем на других сайтах цепочки  $p_n$ , однако разность  $p_0 - p_n$  с увеличением  $N$  уменьшается. На рис. 7 приведены (дополнительно по времени осредненные) вероятности вблизи сайта-ловушки  $n=0$  в цепочках разной длины. Расчеты показывают, что чем длиннее цепочка, тем меньше средняя вероятность  $p_0$  на сайте с дефектом ( $\eta_0 = -1$ ).

На рис. 8 показано распределение вероятностей в равновесном состоянии для цепочек разной длины в логарифмической шкале.

Разные краевые условия приводят к разным средним равновесным значениям вероятностей (см. врезку рис. 8). Например, для цепочки  $N=50$  со свободными концами (зеленая линия) и для кольца (зеленые крестики) самое большое расхождение в решениях при разных граничных условиях в максимуме  $p_0^{(F)} \approx 0.383$ ,  $p_0^{(C)} \approx 0.373$ ; в цепочке со свободными концами на краях  $p_{25}^{(F)} \approx p_{-24}^{(F)} \approx 0.0060$ , в области между пиком и краями  $p_n^{(F)} \approx 0.0077$  ( $-22 < n < -7$  и  $8 < n < 23$ ), а в кольце  $p_n^{(C)} \approx 0.0079$  ( $-24 \leq n < -6$  и  $6 < n \leq 25$ ).

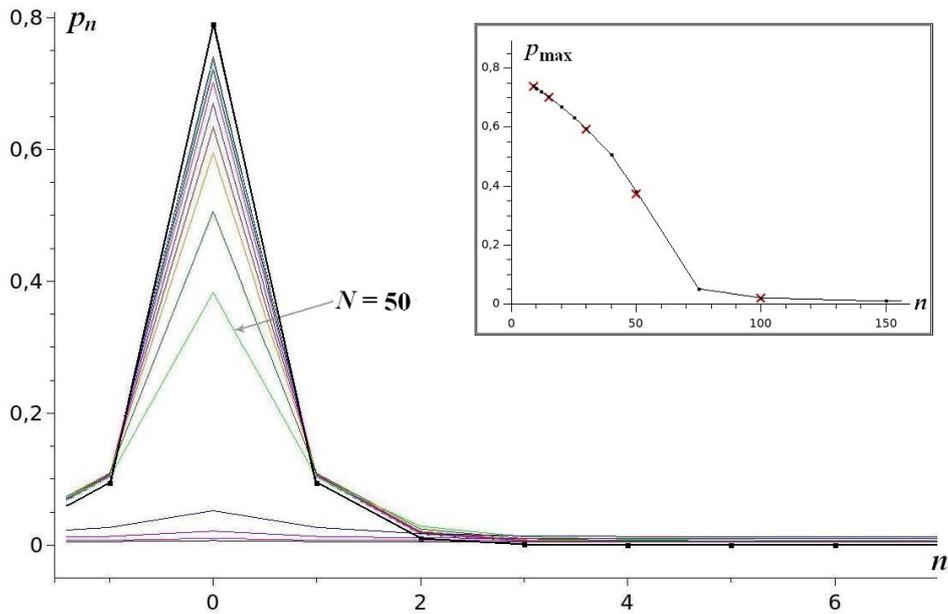


Рис. 7. Черным цветом показано распределение в невозмущенных цепочках ( $T = 0$ ) при  $N \geq 40$ . Среднее распределение вероятностей  $p_n$  по сайтам в цепочках разной длины при  $T = 15$  изображено разными цветами, максимальные значения при  $n = 0$  (на сайте-ловушке) сверху вниз:  $N = 9, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 40, 50$  сайтов (указано стрелкой),  $75, 100, 150$  и  $200$  сайтов. На врезке приведены наибольшие значения вероятности (на сайте-ловушке) в зависимости от  $N$  для свободных концов (черным цветом) и для кольца (красные крестики).

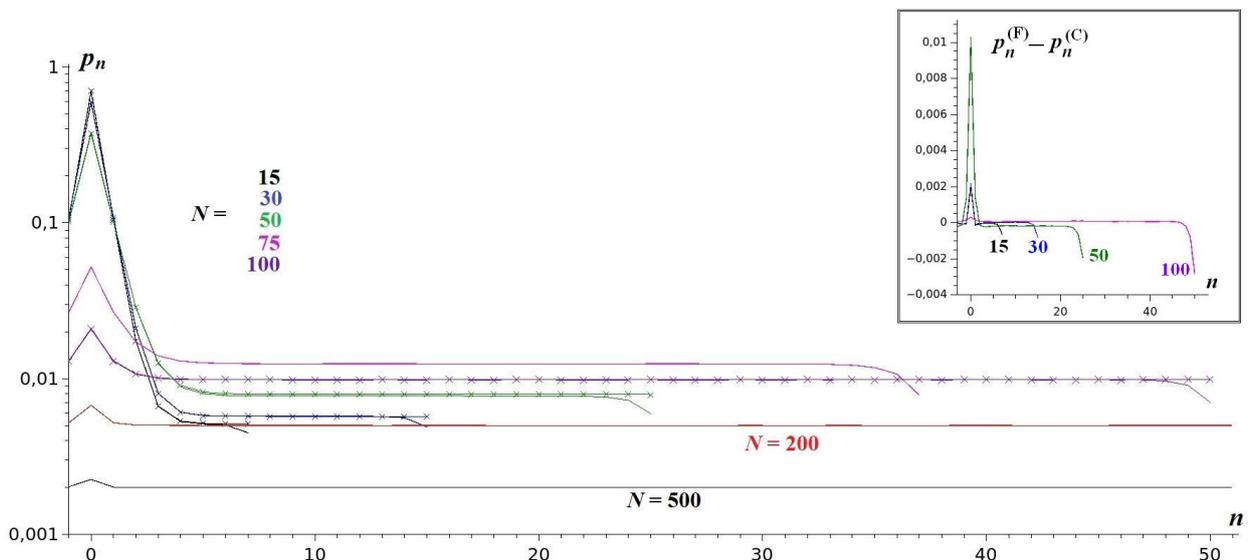


Рис. 8. Среднее распределение вероятностей  $p_n$  по сайтам в цепочках разной длины при  $T = 15$ . Вероятности для цепочек со свободными концами нарисованы линиями, для кольца – обозначены крестиками. Приведена половина графика, поскольку решение почти симметрично. На врезке – разность средних вероятностей в цепочке со свободными концами и в кольце.

По результатам, на сайте с дефектом  $p_0^{(F)} > p_0^{(C)}$ , а на краях, наоборот,  $p_{\pm[N/2]}^{(F)} < p_{\pm[N/2]}^{(C)}$ . Относительная разность  $|p_n^{(F)} - p_n^{(C)}|/p_n^{(F)}$  на крайних сайтах довольно велика (в 100-сайтовой цепочке  $\sim 0.3$ ), но при этом сами вероятности малы, порядка  $1/N$ ; а в центре на сайте-ловушке относительная разность меньше 0.05. Результаты расчетов, на наш взгляд, демонстрируют, что зависимости термодинамически равновесных средних от  $N$  ведут себя сходным образом при разных граничных условиях.

## 4. Обсуждение

Результаты моделирования показывают, что в моделях I и II существует некоторый размер цепочки  $N$  (можно сделать оценку  $N > 10R$ ), начиная с которого параметры полярона почти не меняются, и можно считать цепочку бесконечной. В модели с температурой III длина цепочки становится важным параметром. При одинаковой температуре в коротких цепочках термодинамически равновесное состояние – полярон, а в длинных – делокализованное состояние.

Мы предполагаем следующее качественное объяснение. В поляронной модели не только заряд вызывает смещение сайта, но и наоборот – смещения сайта влияют на вероятность нахождения заряда на нем. Если сайт смещается так, что суммарная энергия заряда на сайте ( $\eta_{nn} + \chi u_n$ ) выгодна по сравнению с невозмущенным положением (при  $u_n < 0$ ), то вероятность  $p_n$  на этом сайте должна увеличиться. Под действием температурных флуктуаций часть сайтов смещена в отрицательную область, значит, там должна быть ненулевая вероятность нахождения заряда. Таких сайтов – с отрицательным смещением из-за температурных флуктуаций – в длинных цепочках примерно  $N/2$ , и чем длиннее цепочка, тем большая часть зарядовой плотности должна там находиться.

Однако если бы такое распределение зависело главным образом от температуры, то на значительном расстоянии  $n > 2R_0$  от сайта с дефектом (пока полярон существует) вероятность на сайте в среднем была бы почти одинакова в цепочках разной длины. Расчеты показывают, что средняя вероятность на "далеких от центра" сайтах различна для разных  $N$  (см. рис. 8 для  $N = 30$  и  $50$ ). Значит, кроме температурных флуктуаций в разрушение полярона существенный вклад вносят другие параметры модели. Это вопрос для дальнейших исследований.

## Заключение

В работе рассмотрена задача «заряд в цепочке с потенциальной ямой в центре» в трех случаях: (I) заряд в жесткой цепочке с сайтом-ловушкой, (II) в рамках поляронной модели Холстейна и (III) полярон в цепочке с сайтом-ловушкой в термостате. В качестве ловушки в ДНК могут выступать, например, такие широко распространенные дефекты, как оксигуанин в случае переноса дырки и димер тимина в случае переноса электрона [14].

Для этих моделей проведены расчеты при одинаковых значениях параметров. Моделирование проводилось при двух вариантах граничных условий: цепочки со свободными концами и замкнутые в кольцо (периодические граничные условия). Во всех случаях для не очень коротких цепочек результаты расчетов получились близки. Мы не рассматривали цепочки с закрепленными концами. Мы полагаем, что здесь результаты моделирования также будут близки, поскольку в классической подсистеме нет дисперсии (сайты не связаны).

В случае (I) определена граница  $N_{\infty}^{(I)}$ , в цепочках длиной  $N \geq N_{\infty}^{(I)}$  характеристики локализованного состояния (энергия, распределение вероятностей, характерный размер области локализации) одинаковы с заданной точностью (например, не меньше 4 знаков при  $N_{\infty}^{(I)} = 40$ ). В случае (II) существует такая же граница  $N_{\infty}^{(II)} \leq N_{\infty}^{(I)}$ . Граничная длина  $N_{\infty}^{(II)}$  меньше, чем в случае (I), потому что в модели (II) поляронное решение локализовано в меньшей области цепочки, чем в (I) при тех же значениях матричных элементов.

Показано, что в модели (III) подобной границы для термодинамически равновесных характеристик не существует. Наоборот, при одной и той же температуре увеличение длины цепочки приводит к разрушению полярона и переходу заряда в делокализованное состояние.

В работе нами была рассмотрена классическая цепочка, в которой полярон не обладает трансляционной инвариантностью (ТИ) даже в отсутствие потенциальной ямы, нарушающей ТИ. В однородной квантовой цепочке ТИ восстанавливается [15] и при достаточно низких температурах  $T$  полярон не разрушается ни при какой длине цепочки. В квантовой цепочке с дефектом ТИ нарушена и при достаточно низких температурах полярон оказывается локализован в потенциальной яме. Длина цепочки, при которой происходит делокализация полярона (в данном случае делокализация – возможность обнаружить полярон не на дефекте), будет равна  $N_c \sim \exp(-|E_b - E_p|/T)$ , где  $E_b$  –

энергия связанного на дефекте полярона,  $E_p$  – энергия свободного полярона. Подчеркнем, что в квантовом случае, если полярон стабилен в конечной цепочке, то он будет оставаться стабильным при сколь угодно большом ее удлинении.

## Приложение

Гамильтониан (1) имеет вид трехдиагональной матрицы:

$$H = - \begin{pmatrix} & \dots & & & \\ & 0 & b & 0 & 0 \\ & b & 0 & b & 0 \\ \dots & 0 & b & a & b \\ & 0 & 0 & b & 0 \\ & \dots & & & \end{pmatrix}, \quad b = -\eta > 0, \quad a = -\eta_{00} > 0,$$

где за начало отсчета принят потенциал сайтов однородной цепочки. Подставив в уравнение на собственные значения  $H\vec{\psi} = E\vec{\psi}$  вектор  $\vec{\psi}^{(0)} = \{\psi_n^{(0)} = e^{-\beta|n|}\}_{n=-\infty}^{n=\infty}$ , локализованный на сайте с дефектом  $\eta_{00}$  (он имеет номер 0), для далеких от центра сайтов из уравнений  $be^{-\beta|n-1|} + be^{-\beta|n+1|} = Ee^{-\beta|n|}$  получим

$$E = -2b \cosh \beta,$$

и для нахождения  $\beta$  из уравнения для нулевого сайта  $a + 2be^{-\beta} = 2b \cosh \beta$  получаем уравнение

$$e^{2\beta} - \frac{a}{b}e^{\beta} - 1 = 0.$$

Отсюда  $e^{\beta} = (1/2)(a + \sqrt{a^2 + 4b^2})/b$ , и дискретный уровень энергии  $E_1$ , лежащий ниже полосы непрерывного спектра  $[-2b, 2b]$ , равен

$$E_1 = -\sqrt{a^2 + 4b^2}.$$

Мы благодарны Владиславу Борисовичу Султанову за полезные замечания по этому пункту.

## Список литературы

1. E. Starikov, S. Tanaka, J. Lewis (eds.). Modern Methods for Theoretical Physical Chemistry of Biopolymers // 2006, Elsevier Scientific, Amsterdam, 461 p. DOI: ISBN9780444522207
2. A. Alexandrov (ed.). Polarons in Advanced Materials // Springer Series in Materials Science, 2007, v.103, Springer, 672 p. DOI: 10.1007/978-1-4020-6348-0
3. A. Offenhausser, R. Rinaldi (eds.). Nanobioelectronics – for Electronics, Biology, and Medicine // 2009, Springer, New York, 337 p. DOI: 10.1007/978-0-387-09459-5
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. М.: Наука, 1974, 752 с.
5. T. Holstein. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model // Annals of Physics, 1959, v.8 (3), p.325–342. DOI: [10.1016/0003-4916\(59\)-90002-8](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)-90002-8)
6. G. Kalosakas, K. Rasmussen, A. Bishop. Charge trapping in DNA due to intrinsic vibrational hot spots // J. Chem. Phys., 2003, v. 118 (8), p. 3731–3735. DOI: 10.1063/1.1539091
7. Z. Qu, D. Kang, H. Jiang, S. Xie. Temperature effect on polaron dynamics in DNA molecule: The role of electron-base interaction // Physica B, 2010, v. 405, S123-125. DOI: 10.1016/j.physb.2009.12.020
8. S. Patwardhan, S. Tonzani, F. Lewis, L. Siebbeles, G. Schatz, F. Grozema. Effect of structural dynamics and base pair sequence on the nature of excited states in DNA hairpins // J. Phys. Chem. B, 2012, v. 116, p. 11447–11458. DOI: 10.1021/jp307146u
9. P.S. Lomdahl, W.C. Kerr. Do Davydov solitons exist at 300K? // Phys. Rev. Lett. 1985, v.55 (11), p.1235–1238. DOI:[10.1103/PhysRevLett.55.1235](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1235)
10. E. Helfand. Brownian dynamics study of transitions in a polymer chain of bistable oscillators // J. Chem. Phys., 1978, v. 69 (3), p.1010–1018. DOI:[10.1063/1.436694](https://doi.org/10.1063/1.436694)
11. В.Д. Лахно, Н.С. Фиалко. О динамике полярона в классической цепочке с конечной температурой // ЖЭТФ, 2015, т.147 (1), с.142–148. DOI:[10.7868/S0044451015010125](https://doi.org/10.7868/S0044451015010125)

12. Н.С. Фиалко, Е.В. Соболев, В.Д. Лахно. О расчетах термодинамических величин в модели Холстейна для однородных полинуклеотидов // ЖЭТФ, 2017, т.151 (4), с.744–751. [DOI:10.7868/S0044451017040000](https://doi.org/10.7868/S0044451017040000)
13. H.S. Greenside, E. Helfand. Numerical integration of stochastic differential equations - II. // Bell System Technical Journal, 1981, v.60, p.1927–1940. [DOI:10.1002/j.1538-7305.1981.tb00303.x](https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1981.tb00303.x)
14. N. Fialko, M. Pyatkov, V. Lakhno. On the thermodynamic equilibrium distribution of a charge in a homogeneous chain with a defect // EPJ Web of Conferences, 2018, v. 173, p. 06004-4. DOI: 10.1051/epjconf/201817306004
15. V.D. Lakhno. Large-radius Holstein polaron and the problem of spontaneous symmetry breaking // Progress of Theoretical and Experimental Physics, 2014, v. 7, p. 073I01-13. DOI: 10.1093/ptep/ptu075