

УДК: 530.182, 538.93

Численное исследование модели Холстейна в разных термостатах

Н. С. Фиалко^а, М. М. Ольшевец, В. Д. Лахно

Институт математических проблем биологии РАН – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша Российской академии наук»,
Россия, 142290, г. Пущино, ул. проф. Виткевича, д. 1

E-mail: ^а fialka@impb.ru

Получено 13.11.2023.

Принято к публикации 21.12.2023.

На основе гамильтониана Холстейна промоделирована динамика заряда, привнесенного в молекулярную цепочку сайтов, при разной температуре. При расчете температура цепочки задается начальными данными — случайными гауссовыми распределениями скоростей и смещений сайтов. Рассмотрены разные варианты начального распределения зарядовой плотности. Расчеты показывают, что система на больших расчетных временах переходит к колебаниям около нового равновесного состояния. Для одинаковых начальных скоростей и смещений средняя кинетическая энергия (и, соответственно, температура T) цепочки меняется в зависимости от начального распределения зарядовой плотности: убывает при внесении в цепочку полярона или увеличивается, если в начальный момент электронная часть энергии максимальна.

Проведено сравнение с результатами, полученными ранее в модели с термостатом Ланжевена. В обоих случаях существование полярона определяется тепловой энергией всей цепочки. По результатам моделирования, переход от режима полярона к делокализованному состоянию происходит в одинаковой области значений тепловой энергии цепочки N сайтов $\sim NT$ для обоих вариантов термостата, с дополнительной корректировкой: для гамильтоновой системы температура не соответствует начально заданной, а определяется на больших расчетных временах из средней кинетической энергии цепочки.

В поляронной области применение разных способов имитации температуры приводит к ряду существенных различий в динамике системы. В области делокализованного состояния заряда, для больших температур, результаты, усредненные по набору траекторий в системе со случайной силой, и результаты, усредненные по времени для гамильтоновой системы, близки, что не противоречит гипотезе эргодичности. С практической точки зрения для больших температур $T \approx 300$ К при моделировании переноса заряда в однородных цепочках можно использовать любой вариант задания термостата.

Ключевые слова: квантово-классическая модель, разрушение полярона, делокализованное состояние, термостат Ланжевена, гамильтонова система, термодинамические средние

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП ИПМ им. М. В. Келдыша РАН (<http://ckp.kiam.ru>).

UDC: 530.182, 538.93

Numerical study of the Holstein model in different thermostats

N. S. Fialko^a, M. M. Olshevets, V. D. Lakhno

Institute of Mathematical Problems of Biology RAS – the Branch of Keldysh Institute of Applied Mathematics
of Russian Academy of Sciences,
1 Professor Vitkevich st., Pushchino, 142290, Russia

E-mail: ^a fialka@impb.ru

Received 13.11.2023.

Accepted for publication 21.12.2023.

Based on the Holstein Hamiltonian, the dynamics of the charge introduced into the molecular chain of sites was modeled at different temperatures. In the calculation, the temperature of the chain is set by the initial data – random Gaussian distributions of velocities and site displacements. Various options for the initial charge density distribution are considered. Long-term calculations show that the system moves to fluctuations near a new equilibrium state. For the same initial velocities and displacements, the average kinetic energy, and, accordingly, the temperature of the T chain, varies depending on the initial distribution of the charge density: it decreases when a polaron is introduced into the chain, or increases if at the initial moment the electronic part of the energy is maximum. A comparison is made with the results obtained previously in the model with a Langevin thermostat. In both cases, the existence of a polaron is determined by the thermal energy of the entire chain.

According to the simulation results, the transition from the polaron mode to the delocalized state occurs in the same range of thermal energy values of a chain of N sites $\sim NT$ for both thermostat options, with an additional adjustment: for the Hamiltonian system the temperature does not correspond to the initially set one, but is determined after long-term calculations from the average kinetic energy of the chain.

In the polaron region, the use of different methods for simulating temperature leads to a number of significant differences in the dynamics of the system. In the region of the delocalized state of charge, for high temperatures, the results averaged over a set of trajectories in a system with a random force and the results averaged over time for a Hamiltonian system are close, which does not contradict the ergodic hypothesis. From a practical point of view, for large temperatures $T \approx 300$ K, when simulating charge transfer in homogeneous chains, any of these options for setting the thermostat can be used.

Keywords: quantum-classical model, polaron disrupting, delocalized state, Langevin thermostat, Hamiltonian system, thermodynamic averages

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2024, vol. 16, no. 2, pp. 489–502 (Russian).

The results were obtained using the equipment of Shared Resource Center of KIAM RAS (<http://ckp.kiam.ru>).

Введение

Моделированию переноса заряда в квазиодномерных макромолекулах посвящено большое количество работ (см., например, [Cisneros-Ake, Cruzeiro, Velarde, 2015; Chakraborty, 2007; Alexandrov, Devreese, 2010; Franchini et al., 2021] и ссылки в них). В последние десятилетия интенсивно ведутся исследования механизмов транспорта заряда вдоль молекулярных цепочек ДНК. ДНК является наиболее перспективной из биологических молекул с точки зрения ее использования в нанобиоэлектронике [Chakraborty, 2007; Seeman, 2004; Offenhäusser, Rinaldi, 2009; Rawtani, Kuntmal, Agrawal, 2016; Jastrzebska-Perfect et al., 2020; Beratan, 2019; Anantram, Qi, 2013; Schuster, 2004; Лахно, Винников, 2021].

Важным аспектом при моделировании процессов переноса является имитация температуры окружения. Вариант, когда температура задается только начальным распределением скоростей и смещений молекулярных сайтов, использовался, например, в работах [Grozema, Berlin, Siebbeles, 1999; Grozema, Berlin, Siebbeles, 2000; Neill et al., 2001]. В большом количестве работ при исследовании динамики распространения заряда применяется термостат Ланжевена: в уравнения движения сайтов добавляются члены с вязким трением и случайной силой со специальными статистическими свойствами (белый шум), имитирующей флуктуации окружающей среды [Cisneros-Ake, Cruzeiro, Velarde, 2015; Gu, Fu, 2016; Ebeling, Velarde, Chetverikov, 2009; Voulgarakis 2017; Iubini et al., 2017].

Ранее было показано, что в модели Холстейна с термостатом Ланжевена разрушение полярона зависит не от температуры T , а от тепловой энергии цепочки из N сайтов $k_B NT$ [Лахно, Фиалко, 2015; Fialko, Sobolev, Lakhno, 2016; Фиалко, Соболев, Лахно, 2017]. Эти результаты плохо согласуются с предположением, что разрушение полярона при относительно малой температуре связано с использованием источника белого шума, который иногда выбрасывает частицу из поляронной ямы даже при малой интенсивности шума. В данной работе описаны результаты моделирования динамики в системе, в которой температура имитируется только заданием начальных скоростей и смещений классических сайтов. Проведено сравнение результатов, полученных в модели с термостатом Ланжевена (усреднение по реализациям), с результатами расчетов динамики в гамильтоновой системе (усреднение по времени).

В задачах моделирования молекулярной динамики, когда движение частиц описывается системой классических уравнений, используются разные способы задания термостата [Товбин, 1996; Lemak, Balabaev, 1995; Холмуродов и др., 2003]. Расчеты динамики молекул проводят при постоянной энергии системы или при постоянной температуре в предположении, что средние величины, рассчитанные для одной реализации на большом временном интервале, равны средним по большому числу реализаций за короткий интервал времени (то есть эргодическая гипотеза выполнена), и способ задания температуры выбирают исходя из физической постановки задачи и удобства программирования.

Для полуклассической модели сравнение разных термостатов прямым моделированием, насколько нам известно, ранее не проводилось.

Постановка задачи

В рамках модели Холстейна [Holstein, 1959] гамильтониан, усредненный по состояниям волновой функции $\Psi = \sum_{n=1}^N b_n |n\rangle$ (b_n — амплитуда вероятности нахождения заряда на n -м сайте, $n = 1, \dots, N$, N — длина цепочки), имеет вид

$$\langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n K \tilde{u}_n^2 + \sum_{m,n} v_{mn} b_m b_n^* + \sum_n \alpha' \tilde{u}_n b_n b_n^*. \quad (1)$$

Предполагается, что внутрисайтовые колебания \tilde{u}_n относительно центра масс малы и могут считаться гармоническими; зависимость энергии заряда на сайтах от смещений сайтов \tilde{u}_n линейная, α' — константа связи квантовой и классической подсистем, v_{mn} ($m \neq n$) — матричные элементы перехода заряда между m -м и n -м сайтами, v_{nn} — энергия электрона на n -м сайте. Мы рассматриваем приближение ближайших соседей, т. е. $v_{mn} = 0$, если $m \neq n \pm 1$, M — эффективная масса сайта, K — упругая постоянная (в случае ДНК сайтом считается комплементарная пара оснований [Schuster, 2004; Genereux, Barton, 2010; Лахно, Фиалко, 2012]).

Уравнения движения гамильтониана (1) для однородной цепочки сайтов в безразмерной форме имеют вид

$$i\dot{b}_n = \eta(b_{n-1} + b_{n+1}) + \chi u_n b_n, \quad (2)$$

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2. \quad (3)$$

Связь безразмерных коэффициентов с размерными параметрами следующая. В однородной цепочке энергии электрона одинаковы для всех сайтов, полагаем $\eta_{nn} = 0$; матричные элементы $\eta = \eta_{n,n\pm 1} = \frac{v_{n,n\pm 1}\tau}{\hbar}$ (τ — характерное время, $\tilde{t} = \tau t$), частоты колебаний сайтов $\omega = \sqrt{\frac{\tau^2 K}{M}}$, $\chi = \alpha' \sqrt{\frac{\tau^3}{\hbar M}}$ (в случае ДНК подробнее про обезразмеривание написано в [Fialko, Sobolev, Lakhno, 2016; Лахно, Фиалко, 2012]). Соответствующая гамильтониану (1) энергия в безразмерном виде:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + E_\eta + E_\chi = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N v_n^2 + \frac{\omega^2}{2} \sum_{n=1}^N u_n^2 + \eta \sum_{n=1}^{N-1} (b_{n+1} b_n^* + b_{n+1}^* b_n) + \chi \sum_{n=1}^N u_n b_n b_n^*, \quad (4)$$

где $v_n = \dot{u}_n$ — скорость n -го сайта.

Напомним, что при моделировании термостата Ланжевена температура окружающей среды T имитируется добавкой в подсистему (3) члена с трением ($-\gamma v_n$) и белого шума $Z_n(t)$ с коэффициентом ξ , $\xi^2 = 2E^* T \gamma$ (для характерной температуры T^* обезразмеривающий коэффициент $E^* = \frac{k_B T^* \tau}{\hbar}$), то есть подсистема (3) заменяется на

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n - \gamma \dot{u}_n - \chi |b_n|^2 + \xi Z_n. \quad (3a)$$

Для системы (2)–(3a) проводится расчет множества реализаций (траекторий системы (2)–(3a) из разных начальных данных и с разными псевдослучайными временными последовательностями $Z_n(t)$), с последующим осреднением по реализациям.

Здесь приводятся результаты, полученные для системы (2)–(3), в которой температура задается только начальным распределением смещений и скоростей сайтов $\{u_n(0), v_n(0)\}$.

Вычислительный эксперимент

Расчеты проводились для цепочек длиной $N = 40$ и $N = 80$ сайтов. Параметры $\eta = -0,456$ (что соответствует полиадениновым фрагментам ДНК $\eta \approx 0,03$ эВ [Jortner, Vixon, Voityuk, 2002] при выборе характерного времени $\tau = 10^{-14}$ с), $\omega = 0,5$, $\chi = 1$. Для характерной температуры $T^* = 1$ К $E^* \approx 0,001309$. Полученные ранее для системы в термостате Ланжевена (2)–(3a) оценки показывают, что при этих значениях параметров разрушение полярона происходит в области тепловой энергии цепочки $NT_{\text{crit}} > 600$, то есть для $N = 40$ $T_{\text{crit}} > 15$ и для $N = 80$ $T_{\text{crit}} > 7,5$ [Fialko, Sobolev, Lakhno, 2016; Фиалко, Соболев, Лахно, 2017]. Здесь мы рассматривали начальные данные (U_n, V_n) в диапазоне от 10 до 300 К для $N = 40$ и от 5 до 150 К для $N = 80$ сайтов.

Для каждого N при заданной T генерировалось по три набора начальных данных (U_n, V_n) с энергией $E_0 = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$. При этом «мгновенные» энергии E_{kin} , E_{pot} и E_0 не точно соответствуют заданной температуре; при расчетах набору (U_n, V_n) сопоставлена температура T_0 , рассчитанная из E_0 : $T_0 = \frac{E_0}{NE^*}$.

Для каждого набора (U_n, V_n) мы задавали четыре варианта начальных данных $\{b_n(0)\}$ в квантовой подсистеме (2).

НД1. Полярон в центре цепочки. Предварительно были рассчитаны значения b_n^{pol} и u_n^{pol} , соответствующие полярному состоянию с наименьшей энергией E_{tot} (4). Для выбранных значений параметров, соответствующих полюрону с малым радиусом, когда заряд локализован на одном сайте с вероятностью $p_n = |b_n|^2 \approx 1$, $E_{\text{tot}} \approx -0,5 \frac{\chi^2}{\omega^2} = -2$. Каждому набору (U_n, V_n) соответствуют начальные данные: $b_n(t=0) = b_n^{\text{pol}}$, $u_n(0) = u_n^{\text{pol}} + U_n$ и $v_n(0) = V_n$.

НД2. Равномерное распределение вероятностей по всем сайтам $b_n(0) = \frac{1}{\sqrt{N}}$, $u_n(0) = U_n$ и $v_n(0) = V_n$; при этом полная энергия E_{tot} уменьшается на величину примерно 2η (в формуле (4) $E_\eta = \frac{2\eta(N-1)}{N}$, $\eta < 0$, энергия взаимодействия E_χ в данном случае близка к нулю, так как смещения U_n — разных знаков).

НД3. Заряд возникает на одном сайте в центре цепочки: $b_{N/2}(0) = 1$, $u_n(0) = U_n$, $v_n(0) = V_n$; при этом E_{tot} меняется на величину $\chi U_{N/2}$.

НД4. Равномерное распределение вероятностей по всем сайтам «в противофазе»: $b_n(0) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{N}}$, $u_n(0) = U_n$ и $v_n(0) = V_n$; при этом полная энергия E_{tot} возрастает на величину примерно $E_\eta = \left| \frac{2\eta(N-1)}{N} \right|$.

Для каждого набора начальных данных $\{b_n(0), u_n(0), v_n(0)\}$ система (2)–(3) численно интегрировалась классическим методом Рунге – Кутты четвертого порядка. Шаг интегрирования — $h = 0,0005$, расчетный интервал t_{max} зависит от начального состояния; при малых T_0 для НД1 t_{max} самый большой, порядка 10^6 – 10^7 . Необходимость интегрирования на больших временных интервалах связана с тем, что в системе со случайной силой, рассмотренной ранее [Лакно, Фиалко, 2015; Fialko, Sobolev, Lakhno, 2016], время прихода системы к термодинамически равновесному состоянию при малых T очень велико.

В системе (2)–(3) есть две сохраняющиеся величины: полная вероятность нахождения заряда в цепочке $S = \sum_n |b_n|^2(t) = 1$ и полная энергия системы (4) $E_{\text{tot}}(t) = E_{\text{tot}}(t=0) = \text{const}$. При численном интегрировании величина отклонения S и E_{tot} от начальных значений служит показателем правильности расчета.

Траектории интегрировались на больших временах, затем рассчитывались средние по интервалу распределения вероятности $|b_n|^2$ по сайтам и энергии (4), в том числе средняя кинетическая энергия:

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} E_{\text{kin}}(t) dt, \quad (5)$$

по которой оценивалась температура цепочки в конце расчета: $T_\infty = \frac{2\bar{E}_{\text{kin}}}{NE^*}$. Кроме того, рассчитывался средний параметр делокализации:

$$\bar{R} = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} R(t) dt = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} \left(\sum_n \frac{1}{|b_n|^4} \right) dt; \quad (6)$$

если в момент t заряд локализован на k -м сайте с вероятностью $|b_k|^2 \approx 1$, то $R(t) \approx 1$, а если заряд имеет одинаковую вероятность нахождения по сайтам $|b_n|^2 = \frac{1}{N}$ (НД2 и НД4), то $R(t) = N$. При выбранных значениях параметров в невозмущенной цепочке формируется полярон с малым радиусом с $R_{\text{pol}} \approx 1,08$.

Результаты

Траектории

Для начального полярона НД1 полная энергия системы меньше, чем энергия цепочки до вноса заряда: $E_{\text{tot}} < E_0$. В системе происходит перераспределение энергии, причем $\bar{E}_{\text{kin}} < E_{\text{kin}}(0)$. На рис. 1 приведены зависимости энергии (4) от времени для набора НД1 при температуре $T_0 \approx 37$, $N = 40$.

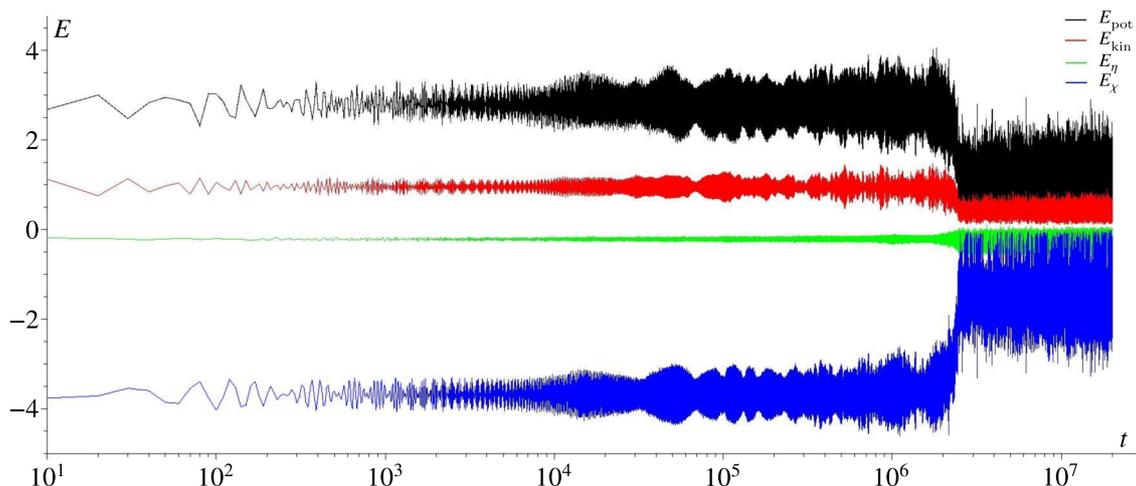


Рис. 1. Зависимости энергии (4) от времени, цепочка 40 сайтов, распределение начальных U_n и V_n соответствует $T_0 \approx 37$ ($E_0 \approx 1,93$), НД1. По оси абсцисс — время в логарифмическом масштабе

Из рис. 1 видно, что система находится в состоянии, близком к начальному полярону, довольно большое время, $t \approx 2 \cdot 10^6$; на начальном интервале $t < 10^6$ средние значения слагаемых энергии (4): $E_{\text{pot}} \approx 2,79$ (черная кривая), $E_{\text{kin}} \approx 0,95$ (красная кривая, соответствующая температура $T \approx 36$), $E_{\eta} \approx -0,214$ (зеленая линия), $E_{\chi} \approx -3,68$ (синяя кривая). Потом система переходит к колебаниям вокруг нового равновесного состояния. В этом состоянии уменьшается потенциальная энергия E_{pot} и убывает по модулю (возрастает) энергия связи E_{χ} , что связано с разрушением поляронного состояния. Также убывает кинетическая энергия E_{kin} и меняется E_{η} . Оценка на интервале $\Delta t = [5 \cdot 10^6; 2 \cdot 10^7]$: $\bar{E}_{\text{pot}} \approx 1,10$, $\bar{E}_{\text{kin}} \approx 0,42$, $\bar{E}_{\eta} \approx -0,295$, $\bar{E}_{\chi} \approx -1,37$; соответственно, температура цепочки после перехода $T_{\infty} \approx 16$: можно сказать, что цепочка охлаждается. В этом расчете $\bar{R} \approx 3,3$, можно считать, что заряд находится в локализованном состоянии, и так как $|E_{\chi}|$ — сравнительно большая величина, то заряд находится в состоянии, близком к полярону.

Для НД1 интегрирование системы (2)–(3) необходимо вести на значительно больших временных интервалах, чем для наборов начальных данных НД2 – НД4. Для проверки результатов расчетов мы применили грубый аналог правила Рунге апостериорной оценки погрешности вычисления. Несколько вычислительных экспериментов были пересчитаны с шагом $h = 0,0002$. По результатам расчетов, время перехода к новому состоянию различается в пределах 10%, а временные средние, рассчитанные на интервале после перехода, одинаковы в двух знаках.

В качестве примера приведем графики энергий для слабо возмущенной цепочки ($T_0 \approx 0,7$) для НД3, когда заряд возникает при $t = 0$ на одном сайте (рис. 2). Начальные значения: $E_{\text{pot}}(0) \approx 0,020$, $E_{\text{kin}} \approx 0,016$, $E_{\eta}(0) = 0$ и $E_{\chi}(0) \approx -0,015$. В этом случае переход к колебаниям вокруг нового состояния происходит гораздо быстрее, на интервале времени $t < 10^3$. При этом цепочка нагревается: $\bar{E}_{\text{kin}} \approx 0,396$ соответствует температуре $T_{\infty} \approx 15$, $\bar{E}_{\text{pot}} \approx 0,793$, $\bar{E}_{\eta} \approx -0,375$,

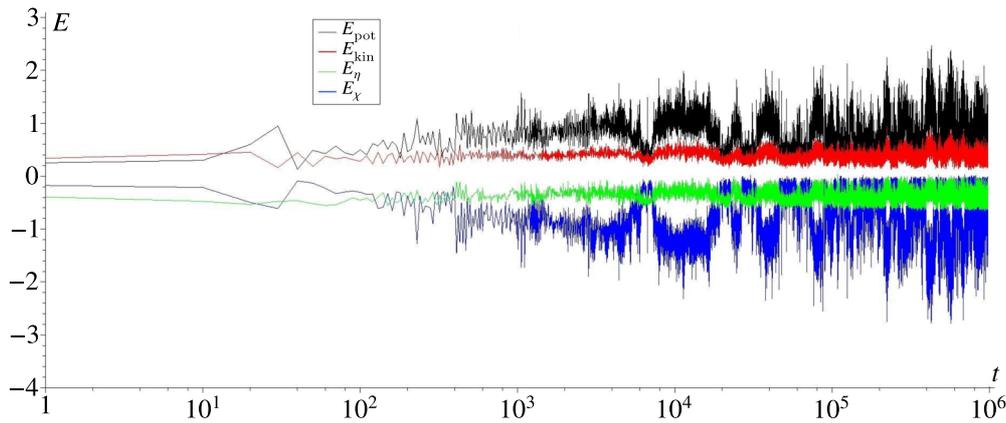


Рис. 2. Графики зависимости энергии (4) от времени, цепочка 40 сайтов, распределение начальных U_n и V_n соответствует $T_0 \approx 0,7$ ($E_0 \approx 0,02$), НД3. По оси абсцисс — время в логарифмическом масштабе. После перехода $T_\infty \approx 15$ (усреднение по Δt от 10^5 до 10^6)

$\bar{E}_\chi \approx -0,795$. Параметр делокализации $\bar{R} \approx 8,3$, то есть вероятности нахождения заряда более равномерно распределены по сайтам цепочки, чем для расчета рис. 1, хотя кинетическая энергия и температура T_∞ в этих случаях близки. Для НД3 можно сказать, что цепочка нагревается.

Усредненные по времени результаты

Для цепочки без заряда $\bar{E}_{kin} = \bar{E}_{pot} = \frac{E_0}{2}$. Внос заряда приводит к перераспределению энергии между слагаемыми (4). Начиная с некоторой энергии $\bar{E}_{kin} \approx 0,5$, из любых начальных данных графики зависимости средней кинетической энергии от начальной $\bar{E}_{kin}(\frac{E_0}{2})$ идут почти параллельно прямой $y = x$ с разным сдвигом (рис. 3). Линейные аппроксимации: для НД1 $y = x - 0,9$, для НД2 $y = x - 0,3$, для НД3 $y = x + 0,1$, для НД4 $y = x + 0,6$.

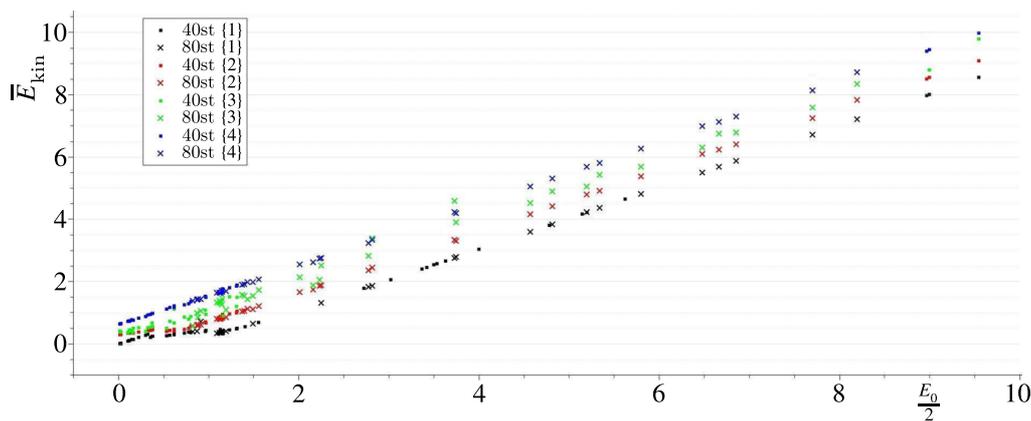


Рис. 3. Зависимости средней кинетической энергии \bar{E}_{kin} от тепловой энергии цепочки E_0 до вноса заряда. Точками обозначены величины для 40-сайтовых цепочек, крестиками — для 80-сайтовых, разными цветами показаны разные варианты начального распределения заряда: черным — НД1, красным — НД2, зеленым — НД3 и синим — НД4

Из результатов расчетов (рис. 3) следует, что поляронные начальные данные НД1 приводят к охлаждению цепочки, так же как и начальное равномерное распределение заряда по всем сайтам с энергией $E_\eta(0) \approx -|2\eta|$ НД2; для НД3 (заряд возникает на одном сайте) получается

слабый нагрев цепочки, и для равномерного распределения заряда с энергией $E_\eta(0) \approx |2\eta|$ НД4 цепочка нагревается сильнее.

Эти же результаты, в зависимости от полной энергии системы после вноса заряда E_{tot} , для $E_{\text{tot}} > 0,3$ хорошо ложатся на прямую $y = 0,5x + 0,1$ при всех наборах НД (рис. 4). На интервале $-2,07 \approx E_{\text{pol}} \leq E_{\text{tot}} \leq -1,5$ $\bar{E}_{\text{kin}}(E_{\text{tot}})$ имеет наклон примерно как $y = \frac{x}{2}$, и затем до $E_{\text{tot}} \leq 0,3$ средняя кинетическая энергия примерно одинакова: $\bar{E}_{\text{kin}} \approx 0,5$.

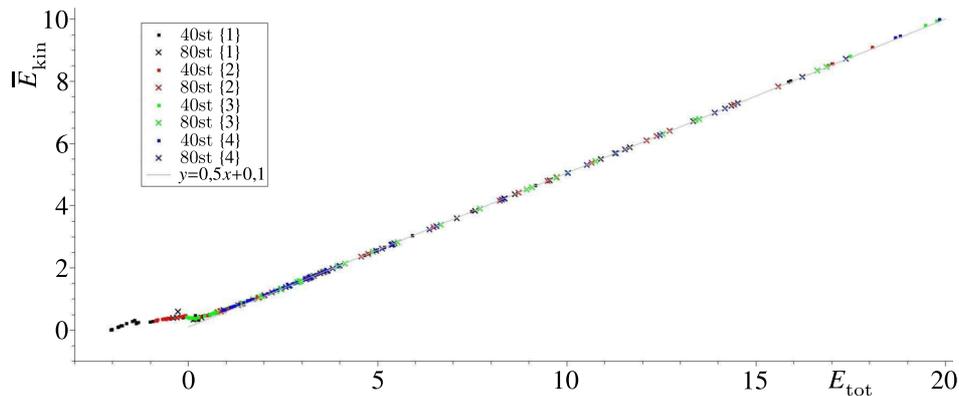


Рис. 4. Зависимость средней кинетической энергии \bar{E}_{kin} от полной энергии системы E_{tot} после вноса заряда. Разным цветом обозначены результаты для разных начальных данных НД, квадратами показаны результаты для 40-сайтовых цепочек, крестиками — для $N = 80$

На рис. 5 приведена зависимость параметра делокализации \bar{R} (6) от E_{tot} . При $E_{\text{tot}} < -1$ \bar{R} близко к $R_{\text{pol}} \approx 1,1$, то есть система в среднем находится в состоянии, близком к поляронному. Затем идет S-образный участок в области $-1 \leq E_{\text{tot}} \leq 1$, и для $E_{\text{tot}} > 1$ $\bar{R} \approx \frac{N}{2}$, что соответствует делокализованному состоянию заряда [Лахно, Фиалко, 2015; Фиалко, Соболев, Лахно, 2017].

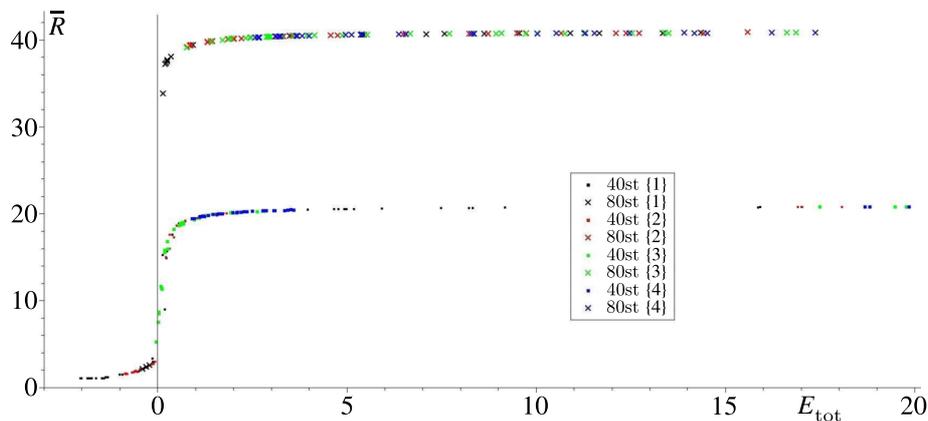


Рис. 5. Зависимость параметра делокализации $\bar{R}(E_{\text{tot}})$. Разным цветом обозначены результаты для разных НД. При $E_{\text{tot}} > 1$ для $N = 40$ $\bar{R} \approx 20$ (квадраты), для $N = 80$ $\bar{R} \approx 40$ (крестики)

Обсуждение

По результатам расчетов, для гамильтоновой системы переход между поляронными состояниями и делокализованными находится в области $E_{\text{tot}} \approx 0$ для цепочек разной длины. Полученные ранее результаты для системы с термостатом Ланжевена [Лахно, Фиалко, 2015; Fialko,

Sobolev, Lakhno, 2016; Фиалко, Соболев, Лахно, 2017] демонстрируют схожее поведение средних по реализациям величин $\langle R \rangle$ и $\langle E_{\text{tot}} \rangle$ — они зависят не от температуры, а от тепловой энергии цепочки $\sim NT$.

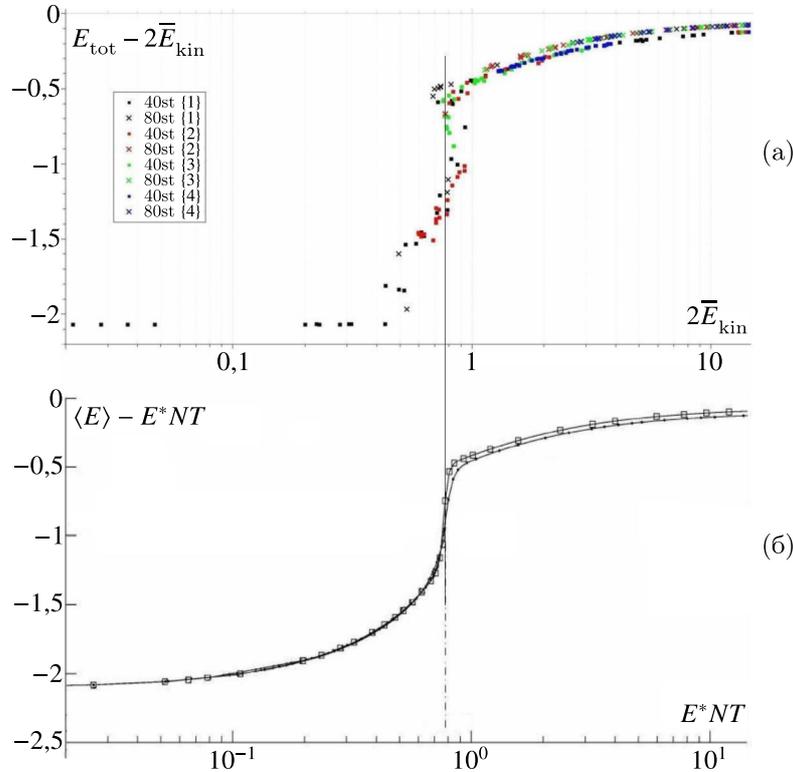


Рис. 6. Зависимость электронной части энергии от тепловой энергии цепочки для гамильтоновых систем с разными НД (а) и для системы с термостатом Ланжевена (б), по результатам [Fialko, Sobolev, Lakhno, 2016]

На рис. 6 приведены результаты расчетов электронной части энергии, которая рассчитывается как полная энергия за вычетом тепловой энергии N -сайтовой цепочки. Для термостата Ланжевена тепловая энергия равна E^*NT (в размерном виде $-Nk_B T$), а в случае гамильтоновой системы оценивается через среднюю кинетическую энергию (5). Переход от нижней (поляронной) ветви к верхней (делокализованное состояние заряда) происходит в одинаковой области тепловой энергии $2\bar{E}_{\text{kin}} = E^*NT \approx 0,8$.

Для верхней ветви графиков есть количественное согласие. Для больших температур средние $E_{\text{pot}} = E_{\text{kin}}$, $E_{\eta} \rightarrow 0$ и $E_{\text{tot}} \approx 2E_{\text{kin}} + E_{\chi}$, для E_{χ} в модели с термостатом Ланжевена получена оценка [Фиалко, Соболев, Лахно, 2017]

$$E_{\chi} \approx -\frac{\chi^2}{\omega^2} \frac{2}{N} \quad (T \rightarrow \infty);$$

при выбранных параметрах $\frac{\chi}{\omega} = 2$ для $N = 40$ $E_{\chi} \approx -0,2$, для $N = 80$ $E_{\chi} \approx -0,1$. Эти величины хорошо совпадают с рассчитанными средними для гамильтоновой системы; прямая $E_{\chi} = \text{const}$, аппроксимирующая значения \bar{E}_{χ} при $E_{\text{tot}} > 2$, имеет вид $E_{\chi} \approx -0,1996$ для $N = 40$ и $E_{\chi} \approx -0,1021$ для $N = 80$.

Для нижней ветви и переходной области $\bar{E}_{\text{kin}} = E^*NT < 1$ (рис. 6) разница в результатах существенна. В случае гамильтоновой системы нет монотонной зависимости и, возможно, нет однозначности: близким значениям \bar{E}_{kin} отвечают сильно различающиеся величины электронной

части энергии (рис. 6, а). Малые значения $\bar{E}_{\text{kin}} \leq 0,5$ соответствуют $E_{\text{tot}} < 0$, как следует из рис. 4 и 5, здесь заряд находится в локализованном состоянии.

Отметим, что для нижней ветви различается динамика вероятностей нахождения заряда по сайтам. В системе со случайной силой (2)–(3а) в отдельных реализациях наблюдается смена интервалов: «неподвижный полярон» – «размазка по всей цепочке» – «неподвижный полярон в другом месте» [Фиалко, Лахно, 2019; Fialko, Lakhno, 2019] (рис. 7, а). А в гамильтоновой системе при малых значениях \bar{E}_{kin} есть последовательные переходы поляронного состояния с сайта на соседний сайт (рис. 7, б).

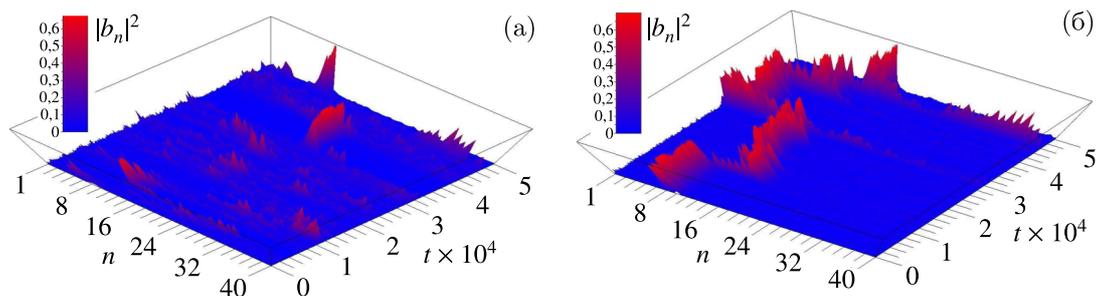


Рис. 7. Распределение вероятностей $|b_n|^2$ по сайтам в 40-сайтовой цепочке после прихода системы к равновесному состоянию, на промежутке времени $t = 50\,000$. а) Одна реализация с термостатом Ланжевена, $T = 15$. б) Гамильтонова система, расчет из рис. 1 ($T_\infty \approx 16$), начальный момент соответствует $t = 10^7$ рис. 1

Такая разница в поведении максимума вероятности $\max_n |b_n|^2$ обнаружена для параметров полярона с малым радиусом $R \approx 1$, для более «протяженных» поляронов $R > 1$ (например, для однородных фрагментов ДНК polyG $R \approx 2,87$, polyT $R \approx 6,4$) последовательный переход максимума вероятности $\max_n |b_n|^2$ с сайта на соседний сайт наблюдается и в отдельных реализациях с термостатом Ланжевена.

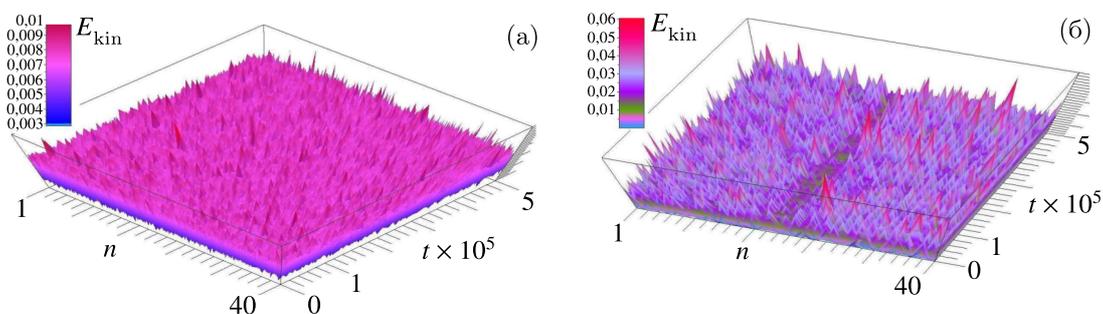


Рис. 8. Кинетическая энергия по сайтам в 40-сайтовой цепочке после прихода системы к равновесному состоянию, усредненная по интервалам $\Delta = 500$. а) Одна реализация с термостатом Ланжевена, $T = 9$. б) Гамильтонова система, $T_0 = 15$, $T_\infty \approx 9$

Также в гамильтоновой системе для полярона с малым радиусом при малых температурах, когда полярон неподвижен, кинетическая энергия в области цепочки, где он локализован, меньше, чем на других сайтах. На рис. 8 приведены значения $E_{\text{kin},n}(t) = \frac{1}{\Delta} \int_{\tau}^{\tau+\Delta} \frac{v_n^2}{2} dt$, усредненные по интервалам Δ длительностью примерно 40 периодов колебаний сайта. Для термостата Ланжевена $E_{\text{kin},n}(t)$ близки на всех сайтах (рис. 8, а). В гамильтоновой системе (рис. 8, б) эти средние визуально отличаются. Таким образом, здесь не выполняется теорема о равномерном распределении кинетической энергии по сайтам. Возможно, для таких малых температур расчетные

временные интервалы ($t \sim 10^7$) слишком коротки; на «бесконечном» времени будут происходить переходы полярона между сайтами, которые сгладят разницу в средних кинетических энергиях по сайтам.

С физической точки зрения квантово-классическое описание справедливо при температурах больше температуры Дебая Θ ; для однородных фрагментов ДНК $\Theta \approx 8$ К [Lomdahl, Kerr, 1985]. Для рассмотренных здесь параметров область существования полярона $NT_\infty < 600$, для цепочек длиной $N \leq 40$ критическая температура больше 15 К, что выше температуры Дебая. В связи с такими расхождениями динамики в поляронной области возникает ряд вопросов, связанных с использованием разных термостатов. Мы полагаем, что здесь корректнее применять гамильтонову систему: этот подход, возможно, обеспечит непрерывный переход к случаю $T = 0$, который был исследован в множестве работ, в частности в [Лакно, Коршунова, 2008; Лакно, Фиалко, 2009; Lakhno, Korshunova, 2010]. Это тема дальнейших исследований.

При рассмотренных значениях параметров для $E_{\text{tot}} > 1$ зависимости $\bar{E}_{\text{kin}}\left(\frac{E_0}{2}\right)$ линейные: для НД1 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 - 0,9$, для НД2 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 - 0,3$, для НД4 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 + 0,6$.

Для НД3 в этой же области аппроксимация $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 + 0,1$ самая близкая к прямой $y = x$, то есть в среднем отличие от начальной температуры T_0 для НД3 наименьшее. Однако сами результаты сильнее отклоняются от аппроксимирующей прямой, чем другие НД (рис. 3, зеленые символы, например для $\frac{E_0}{2} \approx 3,8$). Такой разброс \bar{E}_{kin} зависит от случайного смещения одного сайта $U_{N/2}$ с дисперсией, пропорциональной T , и, соответственно, разброса энергии E_{tot} (4) за счет члена $E_\chi(0) = \chi \cdot U_{N/2}$. Этот разброс можно сгладить, искусственно обнулив $U_{N/2}$. Мы продублировали ряд расчетов для $\frac{E_0}{2} > 2$ для НД3 с исправленным смещением $U_{N/2} = 0$, новые результаты $\bar{E}_{\text{kin}}\left(\frac{E_0}{2}\right)$ хорошо ложатся на прямую $y = x + 0,06$.

Можно сделать следующую оценку: при выбранных параметрах в однородных адениновых фрагментах ДНК длиной N внесение заряда в гамильтоновой системе приводит к изменению температуры от охлаждения на $\Delta T \approx \frac{1400}{N}$ К для начального полярона НД1 и до нагрева на $\Delta T \approx \frac{900}{N}$ К для начального равномерного распределения заряда с максимальной энергией НД4. Появление заряда в начальный момент на одном сайте НД3 приводит к нагреву на $\Delta T \approx \frac{150}{N}$ К. Например, для цепочки $N = 40$ сайтов получаем для НД1 $\Delta T \approx -35$ К, для НД3 $\Delta T \approx 4$ К и для НД3 с поправкой $U_{20} = 0$ $\Delta T \approx 2$ К $\ll T_0$ при биологически значимых температурах $T_0 = 300$ К.

Также для $\frac{E_0}{2}$ от 7 до 10 мы провели расчеты при параметрах однородных polyG- ($\eta = 1,276$, $\nu = 0,084$ эВ) и polyT- ($\eta = 2,4$, $\nu = 0,158$ эВ) фрагментов ДНК (матричные элементы перехода между сайтами ν взяты из работы [Jortner, Vixon, Voityuk, 2002]) из разных начальных состояний, аналогично описанным выше, для цепочек такой же длины $N = 40$, $N = 80$. Результаты получились качественно похожи. Для больших E_0 зависимости $\bar{E}_{\text{kin}}\left(\frac{E_0}{2}\right)$ тоже линейны.

В polyG-цепочках: для НД1 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 - 1,24$, для НД2 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 - 1,1$, для НД3 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0$, для НД4 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 + 1,5$.

В polyT-цепочках: для НД1 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 - 1,5$ аппроксимирующая прямая близка с прямой для НД2 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 - 1,5$, потому что при этих параметрах образуется полярон с большим радиусом, энергия которого $-|2\eta| - \frac{1}{48} \frac{\chi^4}{|\eta|\omega^4}$ [Holstein, 1959] близка к энергии НД2 $\approx -|2\eta|$. Для НД3 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 + 0,4$, для НД4 $\bar{E}_{\text{kin}} = 0,5E_0 + 2,9$.

Для этих цепочек НД3 также приводят в разных расчетах к большому разбросу $\bar{E}_{\text{kin}}\left(\frac{E_0}{2}\right)$, который также устраняется обнулением смещения сайта, на котором возникает заряд. Расчеты

для для НДЗ с исправленным смещением $U_{N/2} = 0$ для polyG хорошо ложатся на прямую $y = x + 0,12$, для polyT $y = x + 0,67$.

Заключение

В работе изложены результаты моделирования динамики заряда в гамильтоновой системе поляронной модели Холстейна, когда начальная температура T_0 имитируется только распределением скоростей и смещений сайтов с тепловой энергией E_0 ; для одинаковых наборов начальных скоростей и смещений рассмотрены различные начальные состояния заряда: полярон, равномерное распределение, появление заряда на одном сайте. Температура в конце расчета определяется через среднюю кинетическую энергию \bar{E}_{kin} классической цепочки.

Для усредненных по времени результатов проведено сравнение с расчетами модели в термостате Ланжевена (усреднение по реализациям).

Показано, что на больших расчетных временах \bar{E}_{kin} меняется в зависимости от начального распределения заряда.

Поляронное начальное состояние НД1 для малых начальных температур $T_0 = \frac{E_0}{E^*N}$ слабо меняет среднюю кинетическую энергию, при увеличении T_0 получаем уменьшение $\bar{E}_{kin} < \frac{E_0}{2}$, то есть охлаждение цепочки. Начальное состояние «равномерное распределение с энергией $E_\eta \approx -|2\eta|$ » НД2 для малых T_0 приводит к нагреву цепочки, при увеличении T_0 — приводит к охлаждению цепочки. Начальное состояние «заряд на одном сайте» НД3 для малых T_0 приводит к нагреву цепочки, а при увеличении T_0 \bar{E}_{kin} в среднем близко к $\frac{E_0}{2}$. Начальное состояние «равномерное распределение с энергией $E_\eta \approx |2\eta|$ » НД4 всегда приводит к нагреву цепочки.

Результаты моделирования показывают, что переходная область от поляронного состояния к делокализованному расположена в окрестности $E_{tot} = 0$. В области $E_{tot} < 0$ динамика максимума вероятности в гамильтоновой системе (есть переходы полярона на соседние сайты) отличается от динамики в отдельных реализациях системы с термостатом Ланжевена (смена интервалов: «неподвижный полярон» – «размазка по всей цепочке»).

По результатам моделирования, переход от режима полярона к делокализованному состоянию происходит в одинаковой области значений тепловой энергии цепочки N сайтов $\sim NT$ для обоих вариантов термостата, с необходимым уточнением: для гамильтоновой системы температура не соответствует начальным данным $\frac{E_0}{2}$, а определяется на больших расчетных временах из \bar{E}_{kin} . То есть на разрушение полярона влияет не случайное воздействие белого шума с (возможно) редкими, но большими по амплитуде выбросами; существование полярона определяется полной энергией системы.

Для $E_{tot} > 1$ средние результаты в системе со случайной силой и результаты для гамильтоновой системы близки, что не противоречит гипотезе эргодичности. В этом случае при моделировании можно использовать любой вариант задания термостата.

С практической точки зрения при моделировании переноса заряда в ДНК при заданной температуре $T \sim 300$ К можно использовать как ланжевенский термостат, так и гамильтонову систему. Во втором случае понадобится тестовый расчет для оценки изменения температуры из-за вноса заряда с последующей корректировкой начальной температуры цепочки. Либо, если в модельной задаче заряд в начальный момент возникает на одном сайте, можно на этом сайте искусственно обнулить смещение в начальный момент, тогда средняя кинетическая энергия (и, соответственно, температура) останется близкой к первоначальной.

Список литературы (References)

- Лахно В. Д., Винников А. В.* Молекулярные устройства на основе ДНК // *Мат. биол. и биоинф.* — 2021. — Т. 16, № 1. — С. 115–135.
Lakhno V.D., Vinnikov A.V. Molekulyarnye ustroystva na osnove DNK [Molecular devices based on DNA] // *Mathematical Biology and Bioinformatics.* — 2021. — Vol. 16, No. 1. — P. 115–135 (in Russian).
- Лахно В. Д., Коришунова А. Н.* Моделирование образования samozakhvachennogo sostoyaniya v polinukleotidnoy tseпочке // *Нелинейная динамика.* — 2008. — Т. 4, № 2. — С. 193–214.
Lakhno V.D., Korshunova A.N. Modelirovaniye obrazovaniya samozakhvachennogo sostoyaniya v polinukleotidnoy tseпочке [The modelling of selftrapped state formation in homogeneous polynucleotide chain] // *Russian Journal of Nonlinear Dynamics.* — 2008. — Vol. 4, No. 2. — P. 193–214 (in Russian).
- Лахно В. Д., Фиалко Н. С.* Влияние сольватации на подвижность дырки в дуплексе POLY G/POLY C // *Журнал физической химии.* — 2012. — Т. 86, № 5. — С. 928–933.
Lakhno V.D., Fialko N.S. Solvation effects on hole mobility in the poly G/Poly C duplex // *Russ. J. Phys. Chem.* — 2012. — Vol. 86. — P. 832–836. (Original Russian paper: *Lakhno V.D., Fialko N.S.* Vliyaniye solvatatsii na podvizhnost' dyrki v duplekse POLY G/POLY C // *Zhurnal fizicheskoy khimii.* — 2012. — Vol. 86, No. 5. — P. 928–933).
- Лахно В. Д., Фиалко Н. С.* Механизм остановки движущегося солитона в однородной молекулярной цепочке // *Компьютерные исследования и моделирование.* — 2009. — Т. 1, № 1. — С. 93–99.
Lakhno V.D., Fialko N.S. Mehanizm ostanovki dvizhushchegosya solitona v odnorodnoy molekulyarnoy tseпочке [Mechanism of soliton stopping in a molecular chain without dispersion] // *Computer Research and Modeling.* — 2009. — Vol. 1, No. 1. — P. 93–99 (in Russian).
- Лахно В. Д., Фиалко Н. С.* О динамике полярона в классической цепочке с конечной температурой // *ЖЭТФ.* — 2015. — Т. 147. — С. 142–148.
Lakhno V.D., Fialko N.S. On the dynamics of a polaron in a classical chain with finite temperature // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* — 2015. — Vol. 120. — P.125–131. (Original Russian paper: *Lakhno V.D., Fialko N.S.* O dinamike polarona v klassicheskoy tseпочке s konechnoy temperaturoy // *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki.* — 2015. — Vol. 147. — P. 142–148.)
- Товбин Ю. К.* (ред.) *Метод молекулярной динамики в физической химии.* — М.: Наука, 1996. — 334 с.
Tovbin Yu. K. (ed.) *Metod molekulyarnoy dinamiki v fizicheskoy khimii* [Method of molecular dynamics in physical chemistry]. — Moscow: Nauka, 1999. — 334 p. (in Russian).
- Фиалко Н. С., Лахно В. Д.* Моделирование полярона малого радиуса в цепочке со случайными возмущениями // *Мат. биол. и биоинф.* — 2019. — Т. 14, № 1. — С. 126–136.
Fialko N.S., Lakhno V.D. Modelirovaniye polarona malogo radiusa v tseпочке со sluchainymi vozmushcheniyami [Numerical simulation of small radius polaron in a chain with random perturbations] // *Mathematical Biology and Bioinformatics.* — 2019. — Vol. 14, No. 1. — P. 126–136 (in Russian).
- Фиалко Н. С., Соболев Е. В., Лахно В. Д.* О расчетах термодинамических величин в модели Холстейна для однородных полинуклеотидов // *ЖЭТФ.* — 2017. — Т. 151, № 4. — С. 744–751.
Fialko N.S., Sobolev E.V., Lakhno V.D. On the calculation of thermodynamic quantities in the Holstein model for homogeneous polynucleotides // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* — 2017. — Vol. 124. — P. 635–642. (Original Russian paper: *Fialko N.S., Sobolev E.V., Lakhno V.D.* O raschetakh termodinamicheskikh velichin v modeli Holsteina dlya odnorodnykh polinukleotidov // *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki.* — 2017. — Vol. 151, No. 4. — С. 744–751.)
- Холмуродов Х. Т., Алтайский М. В., Пузынин И. В., Дардин Т., Филатов Ф. П.* Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра.* — 2003. — Т. 34, вып. 2. — С. 474–515.
Kholmurodov K.T., Altaisky M.V., Puzynin I.V., Darden T., Filatov F.P. Metody molekulyarnoy dinamiki dlya modelirovaniya fizicheskikh i biologicheskikh protsessov [Molecular dynamics methods for simulation of physical and biological processes] // *Physics of Elementary Particles and Atomic Nuclei.* — 2003. — Vol. 34, No. 2. — P. 474–515 (in Russian).
- Alexandrov A.S., Devreese J.T.* *Advances in polaron physics.* — Springer Series in Solid-State Sciences, 2010. — Vol. 159.
- Anantram M.P., Qi J.* Modeling of electron transport in biomolecules: Application to DNA // 2013 IEEE International Electron Devices Meeting. — <https://ieeexplore.ieee.org/document/6724736>
- Beratan D.N.* Why are DNA and protein electron transfer so different? // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 2019. — Vol. 70. — P. 71–97.
- Chakraborty T.* (ed.) *Charge migration in DNA. Perspectives from physics, chemistry, and biology.* — Berlin: Springer, 2007. — 288 p.

- Cisneros-Ake L. A., Cruzeiro L., Velarde M. G.* Mobile localized solutions for an electron in lattices with dispersive and non-dispersive phonons // *Physica D.* — 2015. — Vol. 306. — P. 82–93.
- Ebeling W., Velarde M., Chetverikov A.* Bound states of electrons with soliton-like excitations in thermal systems. Adiabatic approximations // *Condensed Matter Physics.* — 2009. — Vol. 12, No. 4. — P. 633–645.
- Fialko N., Lakhno V.D.* Direct simulation of polaron dynamics in biopolymer 1d chains // *Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM-2019, Sofia, Bulgaria.* — Conference Proceedings. — 2019. — Vol. 19, No. 6.1. — P. 159–166.
- Fialko N., Sobolev E., Lakhno V.* Temperature dependence of electronic heat capacity in Holstein model of DNA // *Physics Letters A.* — 2016. — Vol. 380, No. 17. — P. 1547–1550.
- Franchini C., Reticcioli M., Setvin M., Diebold U.* Polarons in materials // *Nature Reviews Materials.* — Vol. 6. — P. 560–586.
- Genereux J. C., Barton J. K.* Mechanisms for DNA charge transport // *Chem. Rev.* — 2010. — Vol. 110, No. 3. — P. 1642–1662.
- Grozema F. C., Berlin Y. A., Siebbeles L. D. A.* Mechanism of charge migration through DNA: molecular wire behavior, single-step tunneling or hopping? // *J. Am. Chem. Soc.* — 2000. — Vol. 122. — P. 10903–10909.
- Grozema F. C., Berlin Y. A., Siebbeles L. D. A.* Sequence-dependent charge transfer in donor-DNA-acceptor systems: A theoretical study // *Int. J. Quantum Chem.* — 1999. — Vol. 75, No. 6. — P. 1009–1016.
- Gu L., Fu H.-H.* Current-induced enhancement of DNA bubble creation // *New J. Phys.* — 2016. — Vol. 18. — P. 053032.
- Holstein T.* Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model // *Annals of Physics.* — 1959. — Vol. 8, No. 3. — P. 325–342.
- Iubini S., Lepri S., Livi R., Oppo G., Politi A.* A chain, a bath, a sink, and a wall // *Entropy.* — 2017. — Vol. 19, No. 9. — P. 445.
- Jastrzebska-Perfect P., Spyropoulos G. D., Cea C., Zhao Z., Rauhala O. J., Viswanathan A., Sheth S. A., Gelinas J. N., Khodagholy D.* Mixed-conducting particulate composites for soft electronics // *Sci. Adv.* — 2020. — Vol. 6, No. 17. — eaaz6767 (10 p.).
- Jortner J., Bixon M., Voityuk A. A.* Superexchange mediated charge hopping in DNA // *J. Phys. Chem. A.* — 2002. — Vol. 106, No. 33. — P. 7599–7606.
- Lakhno V.D., Korshunova A.N.* Formation of stationary electronic states in finite homogeneous molecular chains // *Math. Biol. Bioinf.* — 2010. — Vol. 5, No. 1. — P. 1–29.
- Lemak A. S., Balabaev N. K.* A comparison between collisional dynamics and Brownian dynamics // *Molecular Simulation.* — 1995. — Vol. 15. — P. 223–231.
- Lomdahl P. S., Kerr W. C.* Do Davydov solitons exist at 300 K? // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — Vol. 55, No. 11. — P. 1235.
- Neill P. O., Parker A. W., Plumb M. A., Siebbeles L. D. A.* Guanine modifications following ionization of DNA occurs predominantly via intra- and not interstrand charge migration: An experimental and theoretical study // *J. Phys. Chem. B.* — 2001. — Vol. 105. — P. 5283–5290.
- Offenhäusser A., Rinaldi R.* (eds.) *Nanobioelectronics — for Electronics, Biology, and Medicine.* — New York: Springer, 2009. — 337 p.
- Rawtani D., Kuntmal B., Agrawal Y.* Charge transfer in DNA and its diverse modelling approaches // *Frontiers in Life Science.* — 2016. — Vol. 9, No. 3. — P. 214–225.
- Schuster G. B.* (ed.) *Long-range charge transfer in DNA II. Topics in Current Chemistry.* — Vol. 37. — Springer, 2004. — 245 p.
- Seeman N. C.* Nanotechnology and the double helix // *Sci. Am.* — 2004. — Vol. 290, No. 6. — P. 64–75.
- Voulgarakis N.* The effect of thermal fluctuations on Holstein polaron dynamics in electric field // *Physica B.* — 2017. — Vol. 519. — P. 15–20.