

=====МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ=====

О термализации одномерных решеток.

II. Канонический ансамбль

Виноградов Г.А.^{*1}, Лахно В.Д.^{†2}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

²Институт математических проблем биологии РАН —
филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН,
Пущино, Россия

Аннотация. В работе рассмотрена термализация одномерных решеток в каноническом ансамбле. Описаны основные методы термализации, в том числе алгоритм Нозе – Хувера и стохастический метод Ланжевена. Подробно рассмотрена термализация решеток с “жестким” симметричным потенциалом β -Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou (β -FPUT). На этом примере продемонстрированы количественные и качественные характеристики процесса термализации. В следующем разделе проанализирована термализация решетки с “мягким” асимметричным потенциалом Peyrard-Bishop-Holstein (PBH). Термализация этой решетки имеет некоторые особенности, связанные с видом потенциала Морзе, который моделирует водородные связи между цепями ДНК. В заключение упомянута проблема квантовой термализации, когда учитывается квантовый характер колебательного движения атомов молекулярной цепи.

Ключевые слова: канонический ансамбль, термализация, термостат Ланжевена.

ВВЕДЕНИЕ

Существуют два варианта статистических ансамблей. Микроканонический ансамбль представляет собой изолированную систему с постоянным значением энергии. Если справедлива эргодическая гипотеза, то в этом ансамбле все микроскопические состояния равновероятны. Термализация в микроканоническом ансамбле изучена очень подробно. Рассмотрены различные сценарии термализации и результаты анализа способствовали возникновению новых идей и направлений исследования в статистической физике. Рассмотрению термализации в микроканоническом ансамбле была посвящена предыдущая работа [1].

Для моделирования реальных физических процессов используется канонический ансамбль, поскольку он позволяет описывать взаимодействие системы с окружающей средой и фиксировать температуру. При этом физическая система обменивается энергией с окружающей средой (термостатом), находясь с ней в тепловом равновесии.

В любом методе термализации всегда есть параметры определяющие время достижения стационарного значения температуры и флуктуации энергии за счет действия внешних факторов. В случае больших флуктуаций динамика системы перестает быть Ньютоновской и в предельном случае может приобрести броуновский характер. Поэтому возникает вопрос о том, в какой степени эти флуктуации сказываются на динамике исследуемого процесса и, в конечном итоге, влияют на полученные результаты. Еще одним отличием термализации в микроканоническом и каноническом

*gvin@deom.chph.ras.ru

†lak@impb.ru

ансамблях является “внутреннее” время численного моделирования, определяющее, в том числе, и шаг интегрирования. Если микроканонический ансамбль обеспечивает естественное характеристическое время, определяемое только параметрами исходной модели, то, например, в Ланжевеновской динамике возникает дополнительный временной масштаб, задаваемый произвольным значением параметра затухания. Лишь в специальной литературе, посвященной методике молекулярного моделирования (МД), можно найти сведения об оптимальном выборе параметров термализации. Поэтому термализация в каноническом ансамбле рассмотрена в настоящей работе более подробно и сопровождается некоторыми примерами.

В первом разделе описаны наиболее известные методы термализации в каноническом ансамбле. Во втором разделе рассмотрена термализация решетки β – FPUT с потенциалом взаимодействия соседних частиц $U(y) = \frac{1}{2}y^2 + \frac{\beta}{4}y^4$. Для термализации системы использован термостат Ланжевена. Рассмотрено влияние параметров термостата на характеристики достигаемого состояния системы. Помимо необходимых количественных характеристик (время выхода на стационарное значение температуры, дисперсия флуктуаций), также приведены некоторые качественные свойства термализованной системы (фазовый портрет, “энтропия” средних значений). Следующий раздел посвящен термализации системы в модели Peyrard-Bishop-Holstein (PBH). В последнем разделе кратко рассмотрена квантовая термализация.

ТЕРМОСТАТЫ ДЛЯ ТЕРМАЛИЗАЦИИ РЕШЕТОК

Идея моделирования методом молекулярной динамики (МД) решеток в каноническом ансамбле состоит в фиксировании температуры T . Для систем с одной степенью свободы температура системы связана со средней кинетической энергией частицы соотношением $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}k_B T$. И хотя средние значения кинетической энергии и температуры поддерживаются фиксированными, мгновенные значения кинетической энергии флуктуируют.

Когда вычисления методом МД осуществляются в каноническом ансамбле, то в процессе моделирования тех или иных процессов естественным образом возникает вопрос о поддержания постоянства температуры. Существует несколько методов для добавления и уменьшения энергии системе для того, чтобы аппроксимировать систему именно каноническим ансамблем. Наиболее популярные способы контроля температуры включают термостат Андерсена (Andersen), термостат Берендсена (Berendsen), термостат Нозе – Хувера (Nosé–Hoover), стохастический термостат Ланжевена (Langevin) и столкновительный термостат. И целью любого термостата является обеспечение (в среднем) постоянства требуемой температуры системы. Ниже кратко описаны эти термостаты.

Термостат Андерсена

При использовании термостата Андерсена [2] выбираются два параметра: T_0 и λ . T_0 есть требуемая температура системы. И λ – выбираемый параметр, определяющий частоту стохастических столкновений. Этот параметр определяет интенсивность связи системы с тепловым резервуаром. Если последовательность столкновений некоррелирована, то распределение интервалов времени между двумя последующими соударениями $P(t; \lambda)$ есть непрерывное распределение Пуассона:

$$P(t; \lambda) = \lambda e^{-\lambda t},$$

где $P(t; \lambda)dt$ есть вероятность того, что следующее столкновение произойдет в интервале времени $[t; t + dt]$.

Моделирование для достижения постоянной требуемой температуры T_0 реализуется следующим образом. В некоторый момент t времени система характеризуется двумя векторами состояний $\mathbf{x}(t)$ и $\mathbf{v}(t)$. Далее интегрируются уравнения динамики на интервале времени до следующего стохастического столкновения. Случайным образом выбирается частица претерпевающая столкновение. Скорость этой частицы получает значение, случайным образом выбираемое из распределения Больцмана для этой температуры. Скорости остальных частиц не меняются. После этого уравнения динамики вновь интегрируются до следующего стохастического столкновения, определяемым уравнением Пуассона. И этот процесс многократно повторяется.

Доказано, что алгоритм Андерсена действительно генерирует каноническое распределение. При этом среднее значение по времени некоторой величины, вычисленное из Андерсеновской МД траектории, равно значению вычисленному по каноническому ансамблю Гиббса. Именно в этом состоит преимущество термостата Андерсена.

Однако у термостата Андерсона есть и недостатки. Во-первых, технически требуется очень большое количество соударений для того, чтобы достичь равновесной температуры. Во-вторых, столкновения случайным образом меняют скорости частиц. А это не подчиняется законам Ньютоновской динамики. Поэтому и сама динамика становится до некоторой степени нефизичной.

Термостат Берендсена

Одной из основных проблем методов термализации, которые используют перенормировку скоростей, является то, что эти методы не допускают естественных температурных флуктуаций, которые обязательно присутствуют в каноническом ансамбле. Для преодоления этой трудности Берендсен ввел метод слабой связи с внешним термостатом.

Термостат Берендсена [3], называемый также пропорциональным термостатом, исправляет отклонения фактической температуры T от предписываемой температуры T_0 путем умножения всех скоростей на некоторый коэффициент ξ . Тем самым “двигая” динамику системы по направлению к температуре T_0 .

В термостате Берендсена скорости перенормируются на каждом шаге интегрирования таким образом, что скорость изменения температуры пропорциональна разности температур:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T),$$

где τ – параметр связи, определяющий скорость изменения температуры.

Термализация технически осуществляется перенормировкой импульсов на k -м шаге интегрирования $\mathbf{p}^k \rightarrow \xi \mathbf{p}^k$ с помощью коэффициента преобразования:

$$\xi^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right),$$

где Δt интервал времени через который происходит перенормирование скоростей и τ_T – характерное время установления теплового равновесия. Δt и τ_T являются параметрами термостата.

Термостат Берендсена не способен генерировать правильный канонический ансамбль, в особенности для малых систем. Он всего лишь обеспечивает экспоненциальное приближение к заданной температуре. Однако этот термостат, благодаря его быстрой и эффективности при контроле за температурой, иногда используют для больших

систем. И тогда термостат Берендсена способен обеспечить довольно точное описание статистических свойств. Недостатки термостата Берендсена могут быть исправлены, если использовать его модификацию [4].

Термостат Нозе – Хувера

При постоянной температуре энергия системы из N частиц флуктуирует. Поэтому при моделировании необходимо использовать такие механизмы, которые бы обеспечили необходимые флуктуации. Был предложен гамильтониан, обеспечивающий детерминистический, а не стохастический, алгоритм термализации [5, 6, 7] и с уравнениями обратимыми во времени.

Тепловой резервуар в термостате Нозе – Хувера (НХ) состоит всего из одной мнимой частицы. Тем не менее при моделировании систем достигаются условия постоянства температуры, а статистика подчиняется распределению Гиббса.

Функционал энергии НХ имеет вид:

$$H_{\text{НХ}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + \sum_{i,j} V(q_i, q_j) + \frac{p_s^2}{2Q} + Nk_B T \ln(s), \quad (1)$$

где первые два члена в $H_{\text{НХ}}$ это кинетическая и потенциальная энергии системы. Дополнительно к N степеням свободы добавлена еще одна искусственная степень свободы s . Третий член в (1) – кинетическая энергия частицы s и Q – параметр, имеющий размерность массы. Это параметр тщательно подбирается. Последний член – тепловая энергия системы подправленная на множитель $\ln(s)$. Индексы ' i ' и ' s ' относятся к частицами решетки и фиктивной частице s , соответственно.

Для решения уравнений, которые следуют из (1), нужно перейти к перенормированным координатам. Перенормировка осуществляется следующим образом:

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q}, \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p}/s, \quad dt' = dt/s$$

и $\mathbf{q}(t)$ и $\mathbf{p}(t)$ – векторы состояния системы. Тогда уравнения движения для перенормированных координат и импульсов имеют вид:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i s^2}; \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial V(q_i, q_j)}{\partial q_i}.$$

И уравнения для “частицы” s :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{p_s}{Q}; \quad \frac{dp_s}{dt} = \frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - Nk_B T \right),$$

Если начальные условия при моделировании стартуют с нулевых скоростей, то возникают некоторые проблемы связанные с тем, что частицы решетки приобретают энергию с большими замедлениями. Это может привести к тому, что температура системы выйдет за рамки предписываемой температуры и даже может начать осциллировать. Приемлемым способом решения этой проблемы является некоторая хаотизация начальных условий. Некоторым недостатком термостата НХ является неэргодичность малых систем и системы гармонических осцилляторов. Этот дефект устраняется методом “Nosé-Hoover chains” [8]. В этом подходе используется несколько фиктивных частиц и решается цепочка соответствующих уравнений.

Термостат Ланжевена

Ланжевенская динамика в МД моделировании предполагает, что моделируемая система погружена в “море” намного меньших фиктивных частиц [9]. И термостат Ланжевена добавляет слабый случайный шум к скоростям частиц со стороны этих фиктивных частиц. Это означает, что траектории не в точности следуют уравнениям движения Ньютона. Если случайные силы действуют на каждую частицу решетки, то стохастическое уравнение Ланжевена для i -й частицы имеет вид:

$$m\ddot{x}_i = F_i - m\gamma\dot{x}_i + f_i,$$

где $F_i = -\frac{\partial U(x_j, x_i)}{\partial x_i}$ есть сила, которая определяет Ньютоновскую динамику решетки за счет потенциала взаимодействия частиц и $U(x_j, x_i)$ – функционал потенциальной энергии парного взаимодействия частиц i и j . γ – коэффициент затухания и f_i – случайная сила моделирующая случайные воздействия со стороны окружающего теплового резервуара на i -ю частицу.

Для определения случайных сил используются известные соотношения:

$$\langle f_i(t) \rangle = 0; \quad \langle f_j(t)f_i(t') \rangle \delta(t - t') \delta_{ij} = 2m\gamma k_B T,$$

где численный коэффициент равный 2 определяется выбором случайных сил из нормального распределения Гаусса. Если в численном моделировании от непрерывного рассмотрения перейти к дискретным значениям времени с шагом интегрирования Δt , то дельта-функция по времени в левой части заменяется на знаменатель Δt в правой части. Тогда дисперсия случайных сил для Гауссова распределения есть

$$\sigma^2 = 2m\gamma k_B T / \Delta t. \quad (2)$$

Случайную силу можно также выбирать из равномерного распределения случайных сил на некотором интервале $[-\tilde{\sigma}, +\tilde{\sigma}]$ (белый шум). И дисперсия случайных сил в этом случае равна

$$\tilde{\sigma}^2 = 6m\gamma k_B T / \Delta t.$$

Используя термостат Ланжевена нужно соблюдать определенные ограничения. А именно, из самого определения этого термостата следует, что дисперсия случайных сил $\langle f(t)f(t) \rangle$ должна быть значительно меньше дисперсии “внутренних” динамических сил $\langle F(t)F(t) \rangle$ (система находится в “море” малых фиктивных частиц и подвержена слабым возмущениям собственной динамики). В противном случае каждая из частиц решетки будет испытывать броуновскую динамику, и тогда будет утрачена информация о собственной динамике решетки.

Теоретические основы термализации рассмотренными выше методами содержатся в работе [10]. Очень подробно термостаты Ланжевена и Нозе – Хувера проанализированы в работе [11]. В этой же работе описано использование этих термостатов в процессах транспорта.

Столкновительный термостат

Уравнения движения в столкновительном термостате (СД) [12, 13] имеют вид:

$$\begin{aligned}\frac{dr_i}{dt} &= v_i \\ m_i \frac{dv_i}{dt} &= -\frac{\partial U}{\partial r_i} + \sum_k f_{ik} \delta(t - t_{ik}); \quad i \in [1, N].\end{aligned}\quad (3)$$

Эти уравнения объединяют классическую динамику и столкновения с виртуальными частицами термостата. В уравнениях (3) f_{ik} есть стохастический импульс, действующий на i -ю частицу в момент времени t_{ik} .

Столкновительный термостат моделируется через упругие стохастические столкновения атомов с виртуальными частицами среды массы m_0 :

$$m_i[v_i(t_k + 0) - v_i(t_k - 0)] = f_{ik}; \quad f_{ik} = 2 \frac{m_0 m_i}{m_0 + m_i} (v_0 - v_i)$$

где скорости фиктивных частиц термостата v_0 подчиняются распределению Максвелла при температуре T_0 :

$$P(v_0) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T_0} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m_0 v_0^2}{2k_B T_0} \right).$$

Столкновения происходят в соответствии с распределением Пуассона, содержащим параметр λ – частоту соударений между частицами решетки и фиктивной частицей за единицу времени. Вероятность того, что на интервале времени $[0, t]$ произойдет k столкновений определяется распределением Пуассона

$$g_k(t) = \frac{(\lambda t)^k}{k!} \exp(-\lambda t)$$

с параметром λ – средним числом соударений за единицу времени. В интервалах времени между соударениями динамика каждой частицы подчиняется уравнениям Ньютона, соответствующими потенциалу взаимодействия внутри системы.

Таким образом, для реализации метода СД задаются три параметра: m_0, T_0, λ .

На каждом шаге h численного интегрирования уравнений движения для каждого атома в соответствии с распределением Пуассона находится число столкновений с виртуальными частицами среды (вероятность, того, что не было столкновений равна $g_0(h)$, было одно столкновение – $g_1(h)$, ...).

ТЕРМАЛИЗАЦИЯ РЕШЕТКИ β -FPUT

Термостат Ланжевена является наиболее употребительным в моделировании и поэтому более подробно рассмотрим его использование на примере термализации решетки β -FPUT с функционалом энергии

$$U(y) = \frac{1}{2}y^2 + \frac{\beta}{4}y^4, \quad (4)$$

где $y_j = x_j - x_{j-1}$ – разница отклонений соседних частиц от положений равновесия. Здесь и далее: длина решетки $N = 100$, свободные граничные условия. Массы частиц в узлах решетки $m = 13$ Да, что, для конкретности, соответствует массе узла $-(\text{CH})_n$ = цепи полиацетилена, шаг интегрирования $\Delta t = 1$ фс. Для единиц измерения массы удобно использовать соотношение $1 \text{ Да} \approx 931.5 \text{ МэВ}/c^2$. Если скорость света выразить в $\text{\AA}/\text{фс}$, то 1

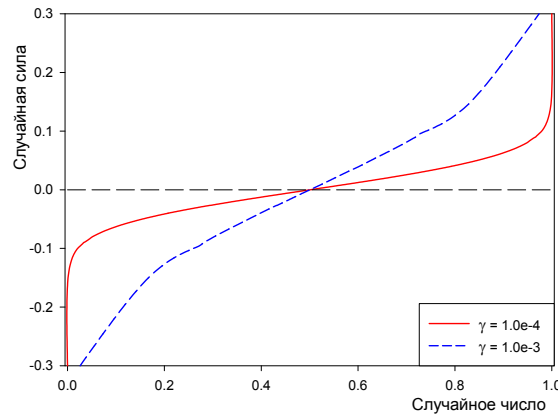


Рис. 1. Кумулятивные функции распределения случайных сил при температуре $T = 100$ К и для двух значений параметра γ : $\gamma = 10^{-3}$ фс $^{-1}$ (синий пунктир) и $\gamma = 10^{-4}$ фс $^{-1}$ (сплошная красная линия).

Да = 103.4 эВ фс 2 Å $^{-2}$. Поэтому ниже принято $m = 1\,344$ эВ фс 2 Å $^{-2}$. Для определенности использовано $\beta = 1$ эВ Å $^{-4}$. Таким образом, в задаче используются следующие единицы энергии, длины и времени: эВ, Å и фс.

При использовании термостата Ланжевена необходимо определить случайные силы. Для нормального распределения случайные силы определяются через кумулятивную функцию распределения* $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp(-t^2/2) dt$. Для случайного числа x на интервале $[0, 1]$ функция $\Phi(x)$ определяет значение случайной величины из нормального распределения с дисперсией равной единице. Тогда случайная сила определяется так: $f = \sigma \Phi(x)$ и $\sigma = \sqrt{2m\gamma k_B T / \Delta t}$. На рисунке 1 показаны кумулятивные функции с дисперсиями случайных сил, соответствующими двум значениям параметра γ .

Выражение для дисперсии случайной силы (2) является температурно сбалансированным по значениям параметров термостата γ и Δt : увеличение параметра γ приводит к возрастанию случайных сил, но это увеличение “гасится” увеличенным трением; уменьшение шага интегрирования Δt также приводит к возрастанию случайных сил, но это компенсируется меньшим сообщаемым импульсом $f\Delta t$. И в широком диапазоне значений параметров γ и Δt устанавливается требуемая температура T_0 .

Обычно для интегрирования стохастических уравнений Ланжеженовской динамики применяют стандартный метод Рунге – Кутты четвертого порядка. Однако применяются и более точные методы [14, 15]. Это *3o4s2g* алгоритм, заключающийся в интегрировании методом Рунге – Кутты третьего порядка с шагом интегрирования, разделенным на четыре части, и двумя обращениями к генератору случайных чисел с распределением Гаусса. Используются и другие алгоритмы интегрирования на основе метода Рунге – Кутты.

На рисунке 2 показаны зависимости температуры от времени для нескольких значений параметра затухания γ . Эти зависимости хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью и время выхода на стационарное значение температуры приблизительно $\tau_{eq} = \gamma^{-1}$. Флуктуации температуры уменьшаются при уменьшении значений γ .

Полную энергию системы можно представить в виде разложения по колебательным модам гармонического осциллятора. Условием термализации системы является равнораспределение энергии по степеням свободы. Энергия k -й колебательной моды в гармоническом приближении есть $E^k(t) = \frac{m}{2} \{ [\omega^k \mathbf{q}^k \mathbf{x}(t)]^2 + [\mathbf{q}^k \mathbf{v}(t)]^2 \}$, где

*В FORTRAN-библиотеке IMSL есть программа ANORIN(x) вычисляющая кумулятивную функцию $\Phi(x)$

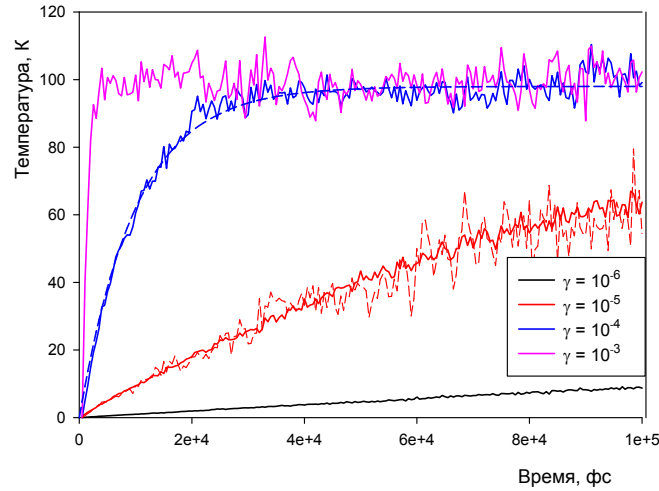


Рис. 2. Зависимости времени установления стационарного значения температуры $T_0 = 100$ К от времени для нескольких значений параметра γ . Красная пунктирная линия для $\gamma = 10^{-5} \text{ фс}^{-1}$ – температура вдоль единственной МД траектории. Синяя пунктирная линия для $\gamma = 10^{-4} \text{ фс}^{-1}$ – аппроксимация температурного профиля выражением $T(t) = T_0[1 - \exp(-t/\tau)]$, где $\tau = 1/\gamma$. Усреднение по 10 МД траекторий. Значения γ показаны на вставке к рисунку.

$\mathbf{q}^k \mathbf{x}(t) = \sum_j q_j^k x_j(t)$ и $\mathbf{q}^k$ – k -й собственный вектор тридиагональной гармонической матрицы $A(N \times N)$ с матричными элементами $A(i, i+1) = A(i+1, i) = -1$. Дисперсионное соотношение для гармонической решетки $\omega^k = 2\sqrt{G/m} |\sin(ka/2)|$ позволяет найти частоту k -й колебательной моды. G – жесткость связи в гармоническом приближении. Если в потенциале β -FPUT $\beta = 1 \text{ эВ } \text{\AA}^{-4}$, то при малых температурах роль ангармонизма невелика и $G \approx 1 \text{ эВ } \text{\AA}^{-2}$. a – длина связи. Если специально не оговорено, то $a = 1 \text{ \AA}$ и длина волны k -й моды $\lambda^k = 2N/k$.

На рисунке 3 показаны парциальные энергии $E^k(t)$ в разные моменты времени при нагревании решетки. Полная энергия системы $\mathcal{E}(t) = \sum_k E^k(t)$, полученная из разложения по колебательным модам с хорошей точностью совпадает с энергией функционала (4). Также соблюдается равномерное распределение по энергиям колебательных мод при всех энергиях системы.

Термализация в каноническом ансамбле является необходимым условием поддержания постоянства температуры при моделировании различных реальных динамических процессов, например, при транспорте заряда. При термализации есть два вида флуктуаций: 1) статистические флуктуации $\sim 1/\sqrt{N}$ и 2) динамические флуктуации, обусловленные действием случайных сил. При проведении моделирования целесообразно иметь представления о величине динамических флуктуаций и их возможном влиянии на механизм изучаемых процессов. Например, при изучении динамики полярона в модели РВН оказывается, что большие положительные флуктуации являются препятствием для движения полярона [16].

Для количественного описания рассмотрим дисперсию ньютоновских сил $\langle F F \rangle$ и дисперсию случайных сил $\langle f f \rangle$ в зависимости от параметров термостата при $T = 100$ К и $\langle F F \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{j=1}^N F_j^m(t') F_j^m(t')$, где m – номер МД траектории и M – полное

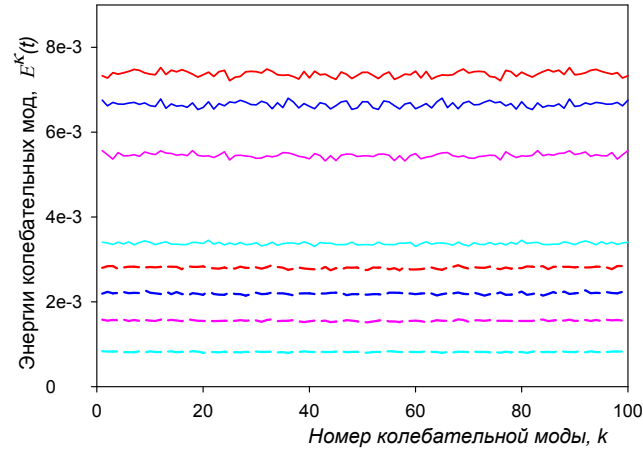


Рис. 3. Парциальные энергии $E^k(t)$ в зависимости от времени. По оси абсцисс отложен номер парциальной энергии $k \in [1, N]$. Кривые упорядочены снизу вверх в соответствии с возрастанием времени термализации ($t = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20$ пс). $T_0 = 100\text{K}$, $\gamma = 10^{-3} \text{ фс}^{-1}$.

число траекторий; t' – момент времени, когда производится усреднение. Аналогично вычисляется дисперсия случайных сил.

Если $\gamma = 10^{-3}$, то $\langle F F \rangle \approx 3.5 \cdot 10^{-2}$ и $\langle f f \rangle = 2.24 \cdot 10^{-2}$. Если $\gamma = 10^{-5}$, то $\langle F F \rangle \approx 1.5 \cdot 10^{-2}$ и $\langle f f \rangle = 2.24 \cdot 10^{-4}$.

Дисперсии Ньютоновских сил и случайных сил почти одинаковы для $\gamma = 10^{-3}$, но отличаются почти на два порядка в случае $\gamma = 10^{-5}$. Таким образом, если $\gamma = 10^{-3}$, то возможно нарушение исходного предположения о том, что случайные силы должны быть много меньше по сравнению с ньютоновскими силами за счет потенциала взаимодействия.

Фазовый портрет может служить полезной качественной иллюстрацией динамики решетки и представляет собой траекторию некоторой частицы в фазовом пространстве координата-скорость. Фазовый портрет 50-й частицы показан на рисунке 4 для двух значений параметра γ . При $\gamma = 10^{-5} \text{ фс}^{-1}$ наблюдается регулярная, слабо возмущенная динамика. Для $\gamma = 10^{-2} \text{ фс}^{-1}$ фазовый портрет похож на броуновскую динамику гармонического осциллятора ($m\ddot{x} = -kx - \dot{x}m\gamma + f$) при больших значениях случайной силы f .

Еще одним критерием термализации является величина по виду аналогичная комбинаториальной энтропии $S(t) = -\sum_i p_i(t) \ln p_i(t)$, где $p_i(t)$ – парциальная доля некоторых средних значений динамических и термодинамических значений в момент времени t : энергий индивидуальных колебательных мод, средней энергии частиц решетки и других параметров [17, 18]. Если достигнута идеальная термализация и все парциальные значения одинаковы, то $S = \ln N$ (N – число узлов решетки или число колебательных мод). Если возбуждена единственная колебательная мода, то $S = 0$.

Нетрадиционный метод термализации решетки β -FPUT использован в работе [19]. А именно, термостат Ланжевена действует только на две крайние частицы решетки. Исследовали эволюцию состояния системы в процессе термализации. На начальном этапе термализации решетка находится в неравновесном состоянии: в энергетическом спектре есть асимметрия энергий в пользу коротковолновых высокочастотных колебательных мод. На зависимостях рисунке 3 это выглядело бы как понижение энергий колебательных

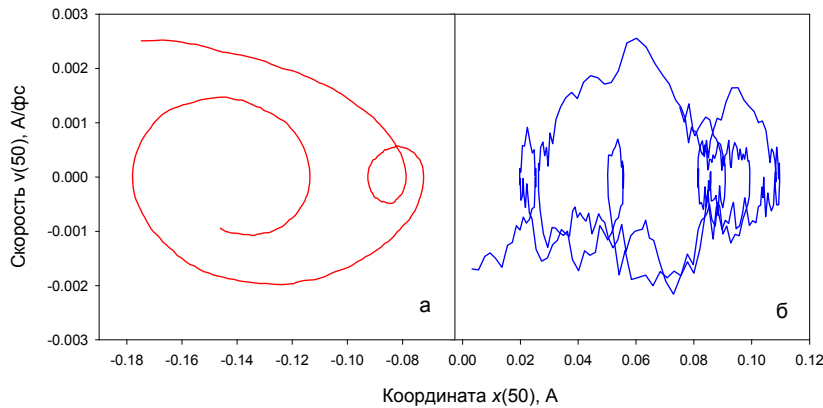


Рис. 4. Фазовые портреты для двух значений $\gamma = 10^{-5} \text{ фс}^{-1}$ (панель **а**) и $\gamma = 10^{-2} \text{ фс}^{-1}$ (панель **б**) для координаты и скорости 50-й частицы решетки. Фазовые портреты показаны на интервале времени $0 \leq t \leq 300 \text{ фс}$. $T = 100 \text{ К}$.

мод при малых значениях волнового числа k по сравнению с большими значениями энергий мод при больших k . При этом профиль температуры сохраняется почти постоянным. Выравнивание энергетического спектра происходит при приближении к равновесной температуре. Время установления стационарного состояния системы линейно зависит от размеров системы и уменьшается при увеличении параметра нелинейности β . Для решетки β -FPUT аналитически вычислена статистическая сумма. И термодинамические параметры системы, найденные из статсуммы, с высокой точностью совпадают с вычисленными значениями в асимптотике $t \rightarrow \infty$.

ТЕРМАЛИЗАЦИЯ РЕШЕТКИ РВН

Потенциал РВН[†] впервые предложен для практического применения в работе [20]. Этот потенциал позволил описать важное свойство двойной спирали ДНК – ее локальную денатурацию при повышении температуры. Хотя ранее и существовали способы описания денатурации, но только в этой работе впервые удалось описать этот процесс, который происходит в узком диапазоне температур. Там же с этим потенциалом вычислена статсумма и определена критическая температура денатурации. Резкий пик в теплоемкости при $T = 361.5 \text{ К}$ является свидетельством фазового перехода первого рода.

Несмотря на свою простоту, модель РВН позволила описать многие важные свойства такой сложной структуры, как ДНК, — плавление [21, 22], денатурация [23, 24] и образование локализованных нелинейных возбуждений [25, 26, 27].

Решетке с потенциалом β -FPUT можно сообщать произвольно большую энергию из-за вида потенциала и, соответственно, эта система может приобретать очень высокую температуру. Решетка с потенциалом РВН в этом смысле сильно отличается, и объясняется это видом потенциала:

$$H = \sum_j \frac{1}{2} m \dot{y}_j^2 + V(y_j) + W(y_j, y_{j-1}), \quad (5)$$

где

$$V(y_j) = D (1 - e^{-\alpha y_j})^2 \quad (6)$$

[†]Этот потенциал иногда называют потенциалом PBD (Peyrard-Bishop-Dauxois)

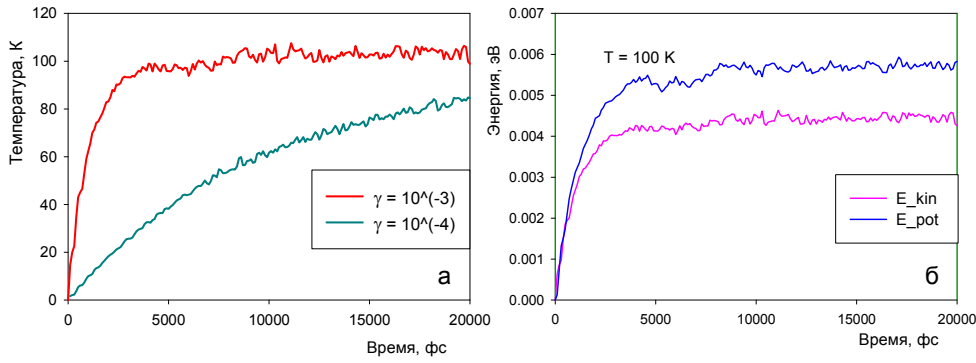


Рис. 5. Панель **а**: Зависимость температуры от времени для двух значения параметра γ (значения показаны на вставке). Панель **б**: Средние удельные значения кинетической и потенциальной энергий в зависимости от времени для $\gamma = 10^{-3} \text{ фс}^{-1}$. Показаны кривые полученные усреднением по 50 МД-траекторий.

есть потенциал Морзе и

$$W(y_j, y_{j-1}) = \frac{k}{2} [1 + \rho e^{-\beta(y_j + y_{j-1})} (y_j - y_{j-1})^2] \quad (7)$$

описывает парное взаимодействие частиц. Используются стандартные значения параметров [16, 28, 29]: $D = 0.04 \text{ эВ}$, $\alpha = 4.45 \text{ \AA}^{-1}$, $k = 0.04 \text{ эВ}$, $\rho = 0.5$ и $\beta = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$. Масса $m = 3.1 \cdot 10^4 \text{ эВ фс}^2 \text{ \AA}^{-2}$ ($m = 300 \text{ Да}$). Численное значение массы можно уменьшить на 6 порядков величины, если вместо единицы времени фс использовать пс.

На рисунке 5 показано изменение температуры (панель а) и средних (в расчете на одну частицу) значений кинетической $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ и потенциальной $\langle E_{\text{pot}} \rangle$ энергии (панель б). На панели **а** – изменение температуры в зависимости от времени для двух значений параметра γ Ланжевеновского термостата. Скорость достижения стационарной температуры определяется параметром γ .

На панели **б** показана зависимость $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ и $\langle E_{\text{pot}} \rangle$ от времени. В стационарном состоянии при $t > 5000 \text{ фс}$ $\langle E_{\text{pot}} \rangle > \langle E_{\text{kin}} \rangle$ и это позволяет вычислить эффективную жесткость потенциала. В частном случае, когда потенциальная энергия взаимодействия $V(y)$ пропорциональна n -й степени отклонения y , т.е. $V(y) = y^n$, то вириальная теорема [30] принимает простую форму: $2\langle E_{\text{kin}} \rangle = n\langle E_{\text{pot}} \rangle$. И из отношения средних удельных значений кинетической и потенциальной энергий можно определить значение показателя n и оказывается, что $V(y) \sim y^{1.6}$, т.е. эффективный потенциал РВН “мягче” гармонического. Показатель степени n зависит от температуры решетки и эффективный потенциал смягчается с увеличением температуры.

Для лучшего понимания термализации целесообразно рассмотреть особенности потенциала РВН. На рисунке 6,а показан потенциал (6) и соответствующая сила.

На рисунке 6,б изображен 3D-рисунок двухчастичного потенциала $W(y_j, y_{j-1})$ (7). В этом слагаемом ведущую роль играет сомножитель $(y_j - y_{j-1})^2$, который минимизирует энергию при равенстве координат соседних частиц вне зависимости от их значений. На этом рисунке это выглядит в виде дна потенциальной долины с равными значениями координат y_j и y_{j-1} .

Такие особенности потенциала Морзе, как его асимметрия и малая глубина потенциальной ямы ($D = 0.04 \text{ эВ}$) следует учитывать при проведении термализации решетки. Заметим, что $\frac{1}{2}k_B T = 0.013 \text{ эВ}$ для $T = 300 \text{ К}$. И близость значений глубины

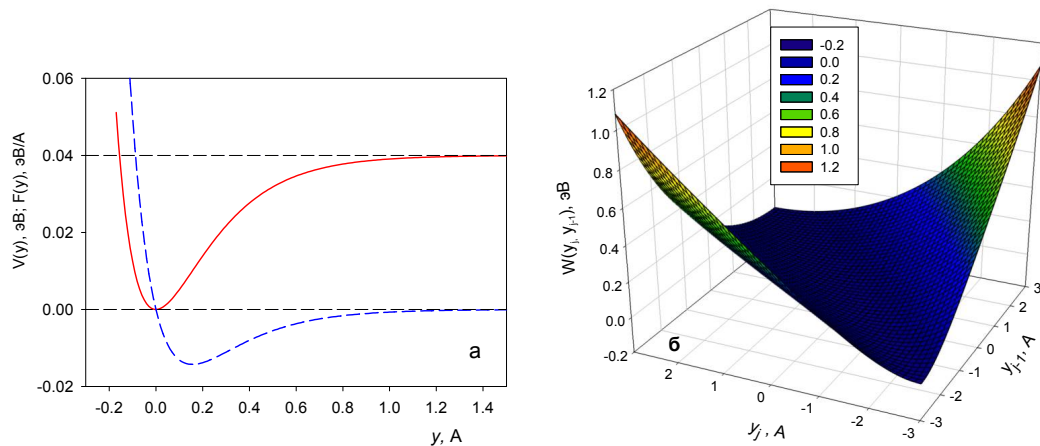


Рис. 6. Панель **а**: потенциал Морзе (красная линия) и сила $F(y) = -\frac{\partial V(y)}{\partial y}$ (синяя пунктирная линия), возникающая вследствие отклонения y от положения равновесия потенциала. Панель **б**: 3D-профиль потенциальной энергии (7).

потенциальной ямы $D = 0.04$ эВ и энергии тепловых колебаний $k_B T$ может создавать проблемы, связанные с устойчивостью полярона при физиологических температурах [16].

Подобно тому, как это было для решетки β -FPUT, были вычислены дисперсии $\langle ff \rangle$ и $\langle FF \rangle$. При $T = 100$ К: $\langle ff \rangle \approx 0.014$ (эВ/Å)², $\langle FF \rangle = 0.53$ (эВ/Å)² для $\gamma = 10^{-3}$ фс⁻¹ и $\langle ff \rangle \approx 0.013$ (эВ/Å)², $\langle FF \rangle = 0.053$ (эВ/Å)² для $\gamma = 10^{-4}$ фс⁻¹. При $\gamma = 10^{-3}$ фс⁻¹ дисперсия случайных сил почти в 40 раз превышает дисперсию Ньютоновских сил. Для $\gamma = 10^{-4}$ фс⁻¹ отличие этих значений равно 5.

Образование бабблов при термализации решетки РВН

С процессом термализации решетки РВН сопряжено возможное образования бабблов (bubble) в структуре ДНК. Образование бабблов при разрыве водородных связей между двумя цепями ДНК является необходимым условием функционирования ДНК. Считается, что баббл – достаточно устойчивая структура, образованная разрывом 3–4 связей между основаниями ДНК. В природе баббл дополнительно стабилизируется внедрением молекул воды для образования водородных связей между основаниями ДНК соседних цепей [31].

Две цепи ДНК связаны водородными связями, которые параметризуются величиной отклонения длины водородной связи от равновесного значения y в (5). В МД моделировании водородная связь представляется потенциалом Морзе (6). Из рисунка 6 для потенциала Морзе и соответствующей силы следуют некоторые выводы. Во-первых, экспоненциально быстрое уменьшение силы, возвращающей длину связи к равновесию с увеличением y . При, например, $y = 1$ Å возвращающая сила становится очень малой. Второе заключение следует из малой глубины потенциальной ямы потенциала Морзе: $D = 0.04$ эВ, что всего в ~ 3 раза больше тепловой энергии (на одну степень свободы) $\frac{1}{2}k_B T \approx 0.013$ эВ при $T = 300$ К. Дополнительное свойство потенциала РВН – наличие слагаемого (7), которое за счет множителя $(y_j - y_{j-1})^2$ стабилизирует длины отклонений от равновесия соседних связей.

Именно эти особенности потенциала приводят к образованию бабблов. Флуктуации кинетической энергии могут привести к увеличению длины водородной связи $\gtrsim 1$ Å.

При наличии по соседству похожей по длине связи это приведет к образованию метастабильной структуры за счет малой возвращающей силы к положению равновесия. Процесс образования и распада бабблов является обратимым.

О квантовом термостате

В последнее время возник интерес к так называемым квантовым термостатам. Идея подхода очевидна: атомы, составляющие ту или иную структуру (полимеры, ДНК), хоть они и значительно тяжелее электронов, все же ведут себя в некоторых случаях как квантовые объекты. Это проявляется, например, в колебательных спектрах молекул, в которых очевидным образом проявляется дискретность возможных колебательных энергий. Таким образом, существует очевидное противоречие между распространенными классическими методами МД, в которых энергии могут принимать произвольные значения, и квантовой природой исследуемых систем.

Очевидным следствием неучета квантованности энергетического спектра является нарушение теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы, являющейся одной из основ классической статистической физики. Это происходит вследствие “замораживания” высокочастотных колебаний при низких температурах.

Если не учитывается квантовая колебательная природа системы, то это приводит к некоторым неверным результатам. Самое очевидное следствие – неправильно вычисляемая теплоемкость. Хорошо известен факт, что в классической МД невозможно воспроизвести экспериментальную теплоемкость. Она завышается как минимум в два раза. Следующее следствие относится к результатам моделирования систем, содержащих различные молекулы/атомы или состоящие из двух фаз. В этом случае энергия распределяется между ними неправильно. Неправильным будет и сам характер движения атомов.

По-видимому впервые на необходимость учета квантового характера в МД моделировании было указано в работе [32], вышедшей 15 лет назад. В настоящее время квантовая термализация[‡] становится предметом все более возрастающего интереса. Основные идеи реализованы в свободно распространяемом пакете LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) для МД моделирования.

Если возникнет необходимость проводить квантовую термализацию при моделировании решетки РВН, то квантование потенциала Морзе (энергии квантовых уровней) рассмотрено в [33], и решение выражается через полиномы Лагерра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена термализация одномерных решеток в каноническом ансамбле, когда средняя температура системы поддерживается внешними источниками. В качестве примера рассмотрена термализация решетки с потенциалом β -FPUT. Подробно разобраны факторы влияющие на свойства термализованной решетки – время достижения стационарной температуры, флуктуации кинетической энергии. Описаны количественные (дисперсия случайных сил, равномерное распределение энергии по степеням свободы) характеристики термализации, а также некоторые способы качественного описания (фазовые портреты, комбинаториальная энтропия). Характер термализации решетки РВН определяется особенностями ее потенциала – малой глубиной потенциальной ямы и экспоненциально сильной зависимостью потенциала Морзе от длины водородной связи. Такие особенности потенциала РВН предопределяют возможность существования бабблов – жизненно необходимых структур динамики ДНК. Эти же свойства потенциала РВН могут ограничивать транспорт энергии и заряда за

[‡] другие названия метода “colored-noise thermostat”, “frequently-dependent thermostat” и другие.

счет больших геометрических флуктуаций цепи ДНК. В заключении кратко рассмотрена квантовая термализация, когда учитывается квантовый колебательный спектр.

Авторы благодарны Н.К. Балабаеву за полезные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов Г.А., Лахно В.Д. О термализации одномерных решеток. I. Микроканонический ансамбль. *Мат. биол. и биоинф.* 2024. Т. 19. № 1. С. 248–260. doi: [10.17537/2024.19.248](https://doi.org/10.17537/2024.19.248)
2. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. No. 4. P. 2384–2393. doi: [10.1063/1.439486](https://doi.org/10.1063/1.439486)
3. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Günsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. No. 8. P. 3684–3690. doi: [10.1063/1.448118](https://doi.org/10.1063/1.448118)
4. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. No. 1. Article No. 014101. doi: [10.1063/1.2408420](https://doi.org/10.1063/1.2408420)
5. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. No. 1. P. 511–519. doi: [10.1063/1.447334](https://doi.org/10.1063/1.447334)
6. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A.* 1985. V. 31. No. 3. P. 1695–1697.
7. Hoover W.G., Holian B.L. Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution. *Phys. Lett. A.* 1996. V. 211. No. 5. P. 253–257. doi: [10.1016/0375-9601\(95\)00973-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(95)00973-6)
8. Martyna G.J., Klein M.L., Tuckerman M. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. No. 4. P. 2635–2643.
9. Rapaport D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2011. doi: [10.1017/CBO9780511816581](https://doi.org/10.1017/CBO9780511816581)
10. Hünenberger P.H. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations. *Adv. Polym. Sci.* 2005. V. 173. P. 105–149. doi: [10.1007/b99427](https://doi.org/10.1007/b99427)
11. Klages R. Microscopic chaos and transport in thermostated dynamical systems. *arXiv*. No. nlin/0309069v1. doi: [10.48550/arXiv.nlin/0309069](https://doi.org/10.48550/arXiv.nlin/0309069)
12. Lemak A.S., Balabaev N.K. A comparison between collisional dynamics and brownian dynamics. *Mol. Simul.* 1995. V. 15. P. 223–231. doi: [10.1080/08927029508022336](https://doi.org/10.1080/08927029508022336)
13. Lemak A.S., Balabaev N.K. Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution by collisional dynamics method. *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. No. 15. P. 1685–1695. doi: [10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19961130\)17:15<1685::AID-JCC1>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19961130)17:15<1685::AID-JCC1>3.0.CO;2-L)
14. Helfand E. Numerical Integration of Stochastic Differential Equations. *The Bell System Technical Journal* 1979. V. 58. No. 10. P. 2289–2299. doi: [10.1002/j.1538-7305.1979.tb02967.x](https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1979.tb02967.x)
15. Greenside H.S., Helfand E. Numerical Integration of Stochastic Differential Equations - II. *The Bell System Technical Journal* 1981. V. 60. P. 1927–1940.
16. Lima R.P.A., Malyshev A.V. Charge transfer mechanisms in DNA at finite temperatures: From quasiballistic to anomalous subdiffusive charge transfer. *Phys. Rev. E.* 2022. V. 106. Article No. 024414. doi: [10.1103/PhysRevE.106.024414](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.106.024414)
17. Livi R., Pettini M., Ruffo S., Sparpaglione M., Vulpiani A. Equipartition threshold in nonlinear large Hamiltonian systems: The Fermi-Pasta-Ulam model. *Phys. Rev. A.* 1985. V. 31. No. 2. P. 1039–1045.
18. Ganapa S., Apte A., Dhar A. Thermalization of local observables in the α -FPUT chain. *J. Stat. Phys.* 2020. V. 180. P. 1010–1030. doi: [10.1007/s10955-020-02576-2](https://doi.org/10.1007/s10955-020-02576-2)
19. Schmid H., Succi S., Ruffo S. Nonlinearity accelerates the thermalization of the quartic

- FPUT model with stochastic baths. *J. Stat. Mech.* 2021. V. 2021. No. 5. Article No. 053205. doi: [10.1088/1742-5468/abfcbc](https://doi.org/10.1088/1742-5468/abfcbc)
20. Dauxois T., Peyrard M., Bishop A.R. Entropy-driven DNA denaturation. *Phys. Rev. E.* 1993. V. 47. P. R44–R47. doi: [10.1103/PhysRevE.47.R44](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.47.R44)
 21. Campa A., Giansanti A. Experimental tests of the Peyrard-Bishop model applied to the melting of very short DNA chains. *Phys. Rev. E.* 1998. V. 58. P. 3585–3588. doi: [10.1103/PhysRevE.58.3585](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.3585)
 22. Campa A., Giansanti A. Melting of DNA oligomers: dynamical models and comparison with experimental results. *J. Biol. Phys.* 1999. V. 24. P. 141–155. doi: [10.1023/A:1005166612156](https://doi.org/10.1023/A:1005166612156)
 23. Cule D., Hwa T. Denaturation of Heterogeneous DNA. *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 2375–2378. doi: [10.1103/PhysRevLett.79.2375](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2375)
 24. Peyrard M., Bishop A.R. Statistical mechanics of a nonlinear model for DNA denaturation. *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 2755–2758. doi: [10.1103/PhysRevLett.62.2755](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2755)
 25. Peyrard M. Using DNA to probe nonlinear localized excitations? *EPL*. 1998. V. 44. P. 271. doi: [10.1209/epl/i1998-00469-9](https://doi.org/10.1209/epl/i1998-00469-9)
 26. Maniadis P., Alexandrov B.S., Bishop A.R., Rasmussen K.Ø. Feigenbaum cascade of discrete breathers in a model of DNA. *Phys. Rev. E.* 2011. V. 83. Article No. 011904. doi: [10.1103/PhysRevE.83.011904](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.011904)
 27. Ambjörnsson T., Banik S.K., Krichevsky O., Metzler R. Breathing dynamics in heteropolymer DNA. *Biophys. J.* 2007. V. 92. P. 2674–2684. doi: [10.1529/biophysj.106.095935](https://doi.org/10.1529/biophysj.106.095935)
 28. Diaz E., Lima R.P.A., Dominguez-Adame F. Bloch-like oscillations in the Peyrard-Bishop-Holstein model. *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. Article No. 134303. doi: [10.1103/PhysRevB.78.134303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.134303)
 29. Komineas S., Kalosakas G., Bishop A.R. Effects of intrinsic base-pair fluctuations on charge transport in DNA. *Phys. Rev. E.* 2002. V. 65. Article No. 061905. doi: [10.1103/PhysRevE.65.061905](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.061905)
 30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика*. Том 1. Москва: Механика, Наука, 1965. С. 35.
 31. Mondal S., Mukherjee S., Bagchi B. Melting and Bubble Formation in a Double-Stranded DNA: Microscopic Aspects of Early Base-Pair Opening Events and the Role of Water. *J. Phys. Chem. B.* 2024. V. 128. No. 9. P. 2076–2086. doi: [10.1021/acs.jpcc.3c06519](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06519)
 32. Dammak H., Chalopin Y., Laroche M., Hayoun M., Greffet J.-J. Quantum Thermal Bath for Molecular Dynamics Simulation. *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. Article No. 190601. doi: [10.1103/PhysRevLett.103.190601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.190601)
 33. Цянь Сюэ-Сень. *Физическая механика*. Москва: Мир, 1965. С. 67–68.

Рукопись поступила в редакцию 16.12.2024.

Переработанный вариант поступил 30.12.2024.

Дата опубликования 16.01.2025.

On the Thermalization of One-Dimensional lattices.

II. Canonical Ensemble

Vinogradov G.A.¹, Lakhno V.D.²

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS, Moscow, Russia*

²*Institute of Mathematical Problems of Biology RAS, Keldysh Institute of Applied Mathematics of Russian Academy of Sciences, Pushchino, Russia*

Abstract. In this paper we consider the thermalization of one-dimensional lattices in the canonical ensemble. The main methods of thermalization are described, including the Nose-Hoover algorithm and the stochastic Langevin method. The thermalization of lattices with “rigid” symmetric potential β -Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou (β -FPUT) is considered in detail. This example demonstrates the quantitative and qualitative characteristics of the thermalization process. In the next section, the thermalization of a lattice with a “soft” asymmetric Peyrard-Bishop-Holstein (PBH) potential is analyzed. The thermalization of this lattice has some peculiarities related to the kind of Morse potential that models the hydrogen bonds between DNA chains. Finally, the problem of quantum thermalization is mentioned when the quantum character of the vibrational motion of the atoms of the molecular chain is taken into account.

Key words: canonical ensemble, thermalization, Langevin thermostat.