

Динамика локализации электрона в низкочастотном электрическом поле в нанотримере с учётом влияния недиссипативной матрицы

О. В. Ялтыченко, Е. Ю. Канаровский

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: oialt@mail.ru*

В этой статье исследуется динамика электрона в трёхцентровом нанокластере, который внедрён в недиссипативную матрицу и находится под влиянием периодического электрического поля. Предложенная модель использует гамильтониан Холстейна, в который включены дополнительные слагаемые, учитывающие воздействие на нанокластер внешнего электрического поля и влияние на него недиссипативной матрицы. При этом трёхцентровый нанокластер рассматривается вместе с лигандным окружением его центров и учитывается взаимодействие электрона с локальными колебаниями лигандного окружения. Получена система дифференциальных уравнений, которая решена численно при разных величинах модельных параметров (внутренних и внешних). Выявлены различные режимы распределения электронной плотности в нанотримере. Подход, представленный здесь, фокусирует внимание на учёте влияния низкочастотного электрического поля. Проанализированы временная динамика электронной подсистемы тримерного нанокластера и распределение энергии по внутрикластерным модам его колебательной подсистемы, а также роль внешней моды матрицы, взаимодействующей с внутрикластерными модами. Выявлено, что в зависимости от определённой комбинации внутренних и внешних параметров данной модели может происходить как накопление (локализация) электронной плотности на любом из центров нанотримера, так и делокализация электронной плотности между двумя или даже тремя его центрами. В свою очередь распределение электронной плотности в тримере влияет на его дипольный момент, и тем самым определяет поляризационные свойства такого рода композиционного материала.

Ключевые слова: трёхцентровый нанокластер, режимы распределения электронной плотности, недиссипативная матрица, периодическое электрическое поле, электрон-колебательное взаимодействие.

УДК 538.9+539.189.1

ВВЕДЕНИЕ

Исследования кинетических свойств кластеросодержащих слабоструктурированных материалов, в частности таких, как полимерные наноконкомпозиты или композиты нанокластеров 3d-металлов и их оксидов с органическими соединениями, требуют более детального теоретического анализа и новых подходов в моделировании внедрённых в матрицу нанокластерных систем с заданными свойствами. Рассматриваемые композитные системы чрезвычайно перспективны в материаловедении синтетических материалов, нано- и оптоэлектронике по причине их достаточно простой технологической реализации. Потребность в материалах для нано- и оптоэлектронике с новыми свойствами инициировала модификацию различных видов уже изученных материалов веществами другой природы. Так, например, внедрение нанокластеров в полимерные материалы существенным образом влияет на их термостабильность. В общем виде структуру композиционного материала (КМ) можно представить состоящей из одной непрерывной фазы (матрицы), например полимерной,

и одной или более дисперсных фаз (наполнителя), определённым образом распределённых в матрице [1–6]. Таким образом, принцип получения КМ заключается в создании определённой комбинации двух различных фаз (наполнителя и матрицы) с помощью соответствующих технологических приемов. В результате полученные материалы приобретают новый комплекс свойств в зависимости от вида наполнителя. По функциональному признаку КМ можно разделить на конструкционные материалы, которые обладают улучшенным комплексом физико-механических свойств, и материалы со специальными свойствами – определённым, заданным потребителем уровнем теплофизических (теплопроводность, теплоёмкость), или оптических (показатели преломления, поглощения, отражения), или электрофизических свойств (электропроводность, диэлектрическая проницаемость) и т.п. [1–6].

Полимеры и КМ на их основе относятся к особому классу материалов, состояние вещества в которых можно охарактеризовать термином «мягкая материя». Кроме полимеров, к таким веществам обычно относят коллоиды, жидкие

кристаллы, гели и т.д. В этих материалах благодаря малости внутренних сил, связывающих молекулы, конфигурация молекулярных нано- и мезоскопических структур может легко изменяться под воздействием внешних сил, тем самым при внешнем воздействии легко изменяются и физические свойства мягких веществ. Следовательно, одной из характерных особенностей материалов на основе «мягкого вещества» являются их ярко выраженные сенсорные свойства.

В этой работе предложена простейшая микроскопическая модель композиционного материала (однородная матрица с одним типом наполнителя) – модель трехъядерного (трехцентрового) нанокластера с одним «лишним» туннелирующим электроном, внедрённого в слабоструктурированную недиссипативную матрицу и находящегося под влиянием внешнего электрического поля. Отметим, что для учёта влияния диссипативной матрицы на электронную динамику внедрённого в неё нанокластера может быть применён подход, изложенный в [7]. Рассматриваемая здесь модель относится, прежде всего, к тримерным нанокластерам мостикового типа, а также к нанотримерам типа $M_2^{3+}M^{2+}O(L_3)$ (где $M = Fe, Mn, Co$ и т.п.), в которых ионы 3d-металлов и их оксидов имеют различные степени окисления и находятся в лигандном окружении (L). В данной модели предполагается, что тримерный нанокластер имеет два эквивалентных центра и один промежуточный, отстоящий от них по энергии на некоторую величину. При этом нанокластер рассматривается как тример вместе со своим ближайшим лигандным окружением, выполняющим роль колебательной оболочки. В рамках модели учтено взаимодействие электрона на каждом из трёх центров тримера с колебательными степенями свободы лигандного окружения.

Отметим также, что интерес к нанокластерам на основе 3d-металлов и их оксидов связан ещё и с тем, что они обладают широким спектром каталитической и биологической активности [1].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для теоретического описания внутрикластерной динамики и степени локализации (делокализации) «лишнего» электрона используется модельный гамильтониан Холстейна [8, 9], дополненный слагаемыми, отвечающими за взаимодействие с внешним электромагнитным полем и колебательной системой недиссипативной полимерной матрицы:

$$H = t_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + g_1 q_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \\ + g_2 q_2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \Delta \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} +$$

$$+ dE_0 \cos(\Omega t) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \sum_m \gamma_m Q_i q_m + \\ + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^2 (p_m^2 + \omega_m^2 q_m^2) + \frac{1}{2} (P_i^2 + \omega_0^2 Q_i^2). \quad (1)$$

Здесь t_0 , g_m и Δ , соответственно, – параметр туннелирования электрона между центрами тримера, константа электрон-колебательного взаимодействия с m -й ($m = 1, 2$) внутрикластерной колебательной модой и энергетическая отстройка, характеризующая неэквивалентность промежуточного центра тримера. Два других центра считаются эквивалентными, имеющими одинаковое значение уровней энергии электрона, которое принято за начало отсчёта энергии, то есть $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 0$, а $\varepsilon_2 = \Delta$. Изначально колебательная подсистема нанокластера представлена локальными колебаниями ближайшего лигандного окружения каждого из его трёх центров. После перехода к обобщённым нормальным колебаниям и исключения полносимметричного колебания колебательная подсистема нанокластера характеризуется двумя внутрикластерными колебательными модами, являющимися различными суперпозициями трёх локальных колебательных мод. При этом взаимодействие электронной и колебательной подсистем нанокластера описывается вторым и третьим слагаемым в (1). Слагаемое $dE_0 \cos(\Omega t)$ является энергией взаимодействия с внешним электрическим полем, а величины γ_1 и γ_2 , соответственно, – константы связи первой и второй внутрикластерных мод с внешней модой матрицы. Колебательная система матрицы представлена одной модой с частотой ω_{0i} , так как матрица предполагается однородной. Отметим, что в общем случае матрица имеет несколько колебательных мод, но можно показать, что учёт влияния всех ее мод возможно свести при некоторых допущениях к рассмотрению одной обобщённой моды. При выполнении численного расчёта удобно использовать безразмерные величины для частот и времени, то есть все частоты брать в единицах ω_0 , а время – в единицах ω_0^{-1} (ω_0 – некоторая характерная частота матрицы), при этом в этих единицах $\omega_{0i} = 1$. Таким образом, в выражении (1) все его слагаемые представлены в единицах $\hbar \omega_0$. Массы осцилляторов при этом включены в амплитуды их обобщённых импульсов и координат, так что квадраты последних имеют размерность энергии. Выполняя дальнейший численный расчёт, величину $\hbar \omega_0$ удобно брать равной 1.

Далее, существенной особенностью предлагаемой модели является использование временной волновой функцией, записанной как суперпози-

ция электрон-колебательных состояний в виде когерентного пакета:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^3 \alpha_j(t) a_j^+ \exp\left[-\frac{i}{\hbar\omega_0} \sum_{m=1}^2 (\beta_m(t) p_m - \pi_m(t) q_m)\right] |0\rangle. \quad (2)$$

Здесь $\alpha_j(t)$, $\beta_m(t)$, $\pi_m(t)$ – зависящие от времени вариационные параметры. Они имеют физический смысл, соответственно: $|\alpha_j|^2$ – электронной населённости центра j ($j = 1, 2, 3$), $\beta_m(t)$ и $\pi_m(t)$ – квантово-механических средних значений амплитуд координаты и импульса m -го колебания ($m = 1, 2$).

В итоге на основе канонических уравнений Гамильтона получена система дифференциальных уравнений относительно $\alpha_j(t)$, $\beta_m(t)$, $\pi_m(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d\pi_1}{dt} &= -\omega_1^2 \beta_1 - g_1 (|\alpha_1|^2 - |\alpha_3|^2) - \gamma_1 Q_i; \\ \frac{d\pi_2}{dt} &= -\omega_2^2 \beta_2 - g_2 (|\alpha_1|^2 + |\alpha_3|^2) - \gamma_2 Q_i; \end{aligned} \quad (3a)$$

$$\frac{d\beta_1}{dt} = \pi_1;$$

$$\frac{d\beta_2}{dt} = \pi_2;$$

$$i \frac{d\alpha_1}{dt} = t_0 \alpha_2 + g_1 \beta_1 \alpha_1 + g_2 \beta_2 \alpha_1 + dE_0 \cos(\Omega t) \alpha_1;$$

$$i \frac{d\alpha_2}{dt} = t_0 (\alpha_1 + \alpha_3) + \Delta \alpha_2; \quad (3b)$$

$$i \frac{d\alpha_3}{dt} = t_0 \alpha_2 - g_1 \beta_1 \alpha_3 + g_2 \beta_2 \alpha_3 - dE_0 \cos(\Omega t) \alpha_3.$$

Отметим, что в уравнения (3a) для внутрикластерной колебательной подсистемы входят величины, характеризующие электронную подсистему тримера и внешнюю колебательную моду Q_i матрицы, а уравнения для электронной подсистемы тримера содержат параметры его колебательной подсистемы. При этом считаем, что уравнение движения для внешней моды Q_i имеет вид, характерный для гармонического осциллятора под действием вынуждающей силы, роль которой выполняет колебательная подсистема тримерного нанокластера:

$$\frac{d^2 Q_i}{dt^2} + \omega_{0i}^2 Q_i = -\gamma_1 \beta_1 - \gamma_2 \beta_2. \quad (4)$$

Затем используем тот факт, что процессы в колебательной системе полимерной матрицы можно считать существенно более медленными, чем внутри нанокластера. Это позволяет пренебречь в (4) второй производной, а полученное выражение для Q_i подставить в (3a). В результате

колебательные степени свободы полимерной матрицы полностью исключаются. Вследствие чего уравнения для внутрикластерных мод (3a) станут явно связаны между собой. Кроме того, внутрикластерные моды неявно связаны благодаря наличию электрон-колебательного взаимодействия. Такого рода связи между внутрикластерными модами существенно влияют на энергетический обмен между ними.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численное решение системы дифференциальных уравнений (3a) и (3b) с заданными начальными условиями выполнено для различных значений параметров исследуемой модели. В расчёте используются допущения $\omega_1 = \omega_2$ и $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$. В начальный момент времени считаем, что электрон локализован на 1-м центре тримера, а в электронной и колебательной подсистемах сформировано пакетное состояние (2). Энергия, запасённая в m -й колебательной моде ($m = 1, 2$), определяется параметрами $\pi_m(t)$ и $\beta_m(t)$, как $\varepsilon_m(t) = \frac{1}{2} \pi_m(t)^2 + \frac{1}{2} \omega_m^2 \beta_m(t)^2$.

Как следует из расчётов для электронных населённостей центров тримера на фоне очень быстрых осцилляций во времени, имеют место медленные осцилляции средних значений (уровней) этих величин. Для всех представленных ниже режимов характерно наличие достаточно стабильных средних значений электронных населённостей центров. Причём переключение электронной плотности с центра на центр может происходить как достаточно быстро (рис. 2 и 4), так и более плавно (рис. 3 и 5). Таким образом, когда амплитуды осцилляций электронных населённостей малы, можно считать, что в электронной подсистеме тримера устанавливается некоторое определённое распределение электронной плотности на его центрах. Важно подчеркнуть, что, подбирая значения параметров исследуемой модели, можно привести тример в состояние с заданным распределением электронной плотности на его центрах, а при изменении одного или нескольких параметров возможно перераспределение электронной плотности (переключение данного режима распределения).

Из рис. 1a видно, что при отсутствии взаимодействия с внешним периодическим полем при указанных значениях модельных параметров электрон остается практически локализованным на 1-м центре тримера и лишь незначительная часть электронной плотности (не более 20%) периодически переходит на 2-й центр тримера. При этом средний уровень населённости 1-го центра плавно меняется от 1 до 0,8, и обратно, а 3-й

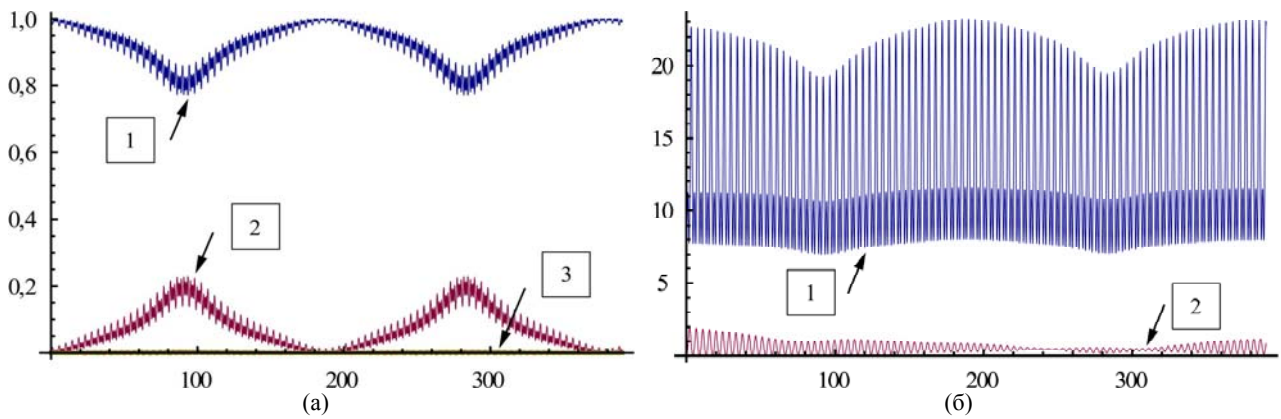


Рис. 1. Временные зависимости электронных населённости $|\alpha_j(t)|^2$ на 1, 2 и 3-м центрах тримера, соответственно кривые 1, 2 и 3 (а); временные зависимости колебательной энергии $\epsilon_m(t)$ для 1-й и 2-й внутрикластерных мод, соответственно кривые 1 и 2 (б). Значения параметров модели следующие: $t_0 = 1/5$; $dE_0 = 0$; $\omega_1 = \omega_2 = \sqrt{2}$; $g_1 = g_2 = 1$; $\Delta = 4,7$; $\beta_1(0) = 0$; $\pi_1(0) = 4$.

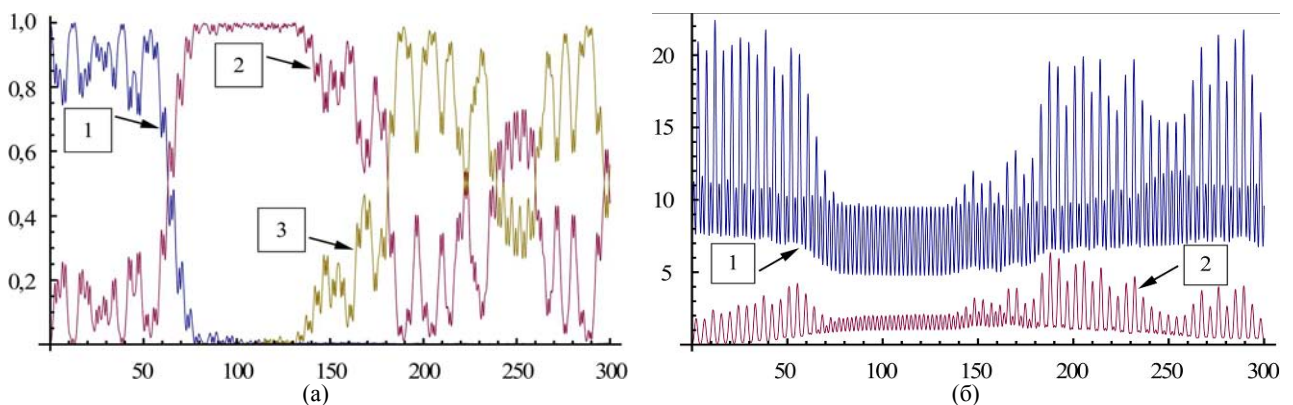


Рис. 2. Временные зависимости электронных населённости $|\alpha_j(t)|^2$ на 1, 2 и 3-м центрах тримера соответственно; кривые 1, 2 и 3 (а); временные зависимости колебательной энергии $\epsilon_m(t)$ для 1-й и 2-й внутрикластерных мод, соответственно кривые 1 и 2 (б). Значения параметров модели следующие: $t_0 = 1/5$; $dE_0 = 4$; $\omega_1 = \omega_2 = \sqrt{2}$; $g_1 = g_2 = 1$; $\Delta = 5$; $\Omega = 1/77$; $\beta_1(0) = 0$; $\pi_1(0) = 4$.

центр тримера практически остаётся незаселённым. Этот режим соответствует случаю асимметричного распределения электронной плотности между 1-м и 2-м центрами тримера. Из рис. 1б следует, что вторая внутрикластерная колебательная мода в этом режиме практически неактивна и слабо запасает энергию в ходе временной эволюции населённостей электронных состояний.

Из рис. 2а, соответствующего включению низкочастотного электрического поля, следует существенное изменение динамики населённостей электронных состояний центров тримера. В частности, в первой четверти временного диапазона, представленного на графике, после осцилляций среднего значения электронной населённости 1-го центра около значения 0,9 происходит достаточно быстрая разгрузка 1-го центра с уходом электрона на 2-й центр. В следующей четверти временного диапазона электрон практически полностью локализован на 2-м (промежуточном) центре тримера. На последнем этапе, во второй половине временного диапазона, электронная плотность перераспределяется и на 3-й

центр тримера, при этом электрон по сути делокализован между 2-м и 3-м центрами тримера (амплитуда осцилляций населённости достаточно велика). Роль первой внутрикластерной моды в колебательной динамике по-прежнему более существенна (рис. 2б).

Случай, представленный на рис. 3, интересен тем, что электрон, первоначально локализованный на 1-м центре тримера, постепенно перераспределяется на 2-й центр. Затем длительное время населённости 1-го и 2-го центров остаются практически неизменными со значениями, равными 0,5, и лишь в последней трети временного диапазона электронная плотность частично переходит на 3-й центр за счёт разгрузки 2-го центра тримера. Важно отметить, что при этом по сравнению с предыдущим случаем существенно увеличивается лишь параметр Δ , а частота Ω меняется незначительно. Если частоту Ω оставить неизменной (то есть равной $1/77$), то характер осцилляций на трех центрах останется практически тем же, поменяются только средние уровни населённости: для 1-го центра – 0,7, для 2-го – 0,3, а 3-й центр, также практически незаселён-

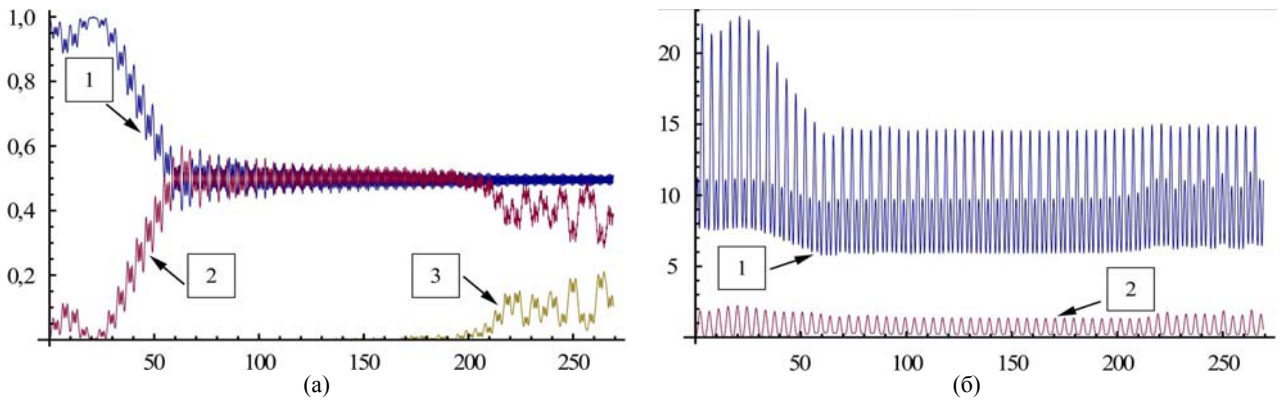


Рис. 3. Временные зависимости электронных населённости $|\alpha_j(t)|^2$ на 1, 2 и 3-м центрах тримера, соответственно кривые 1, 2 и 3 (а); временные зависимости колебательной энергии $\epsilon_m(t)$ для 1-й и 2-й внутрикластерных мод, соответственно кривые 1 и 2 (б). Значения параметров модели следующие: $t_0 = 1/5$; $dE_0 = 4$; $\omega_1 = \omega_2 = \sqrt{2}$; $g_1 = g_2 = 1$; $\Delta = 7$; $\Omega = 1/88$; $\beta_1(0) = 0$; $\pi_1(0) = 4$.

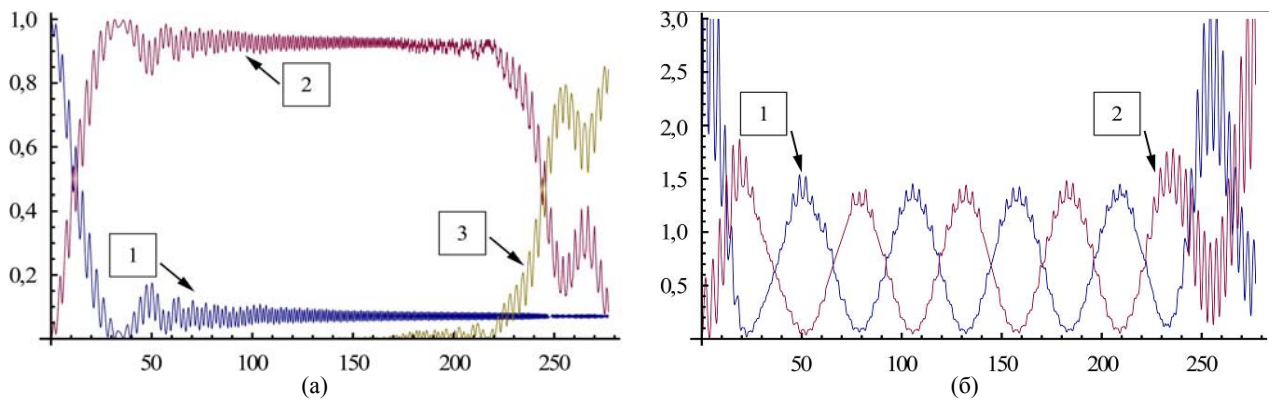


Рис. 4. Временные зависимости электронных населённости $|\alpha_j(t)|^2$ на 1, 2 и 3-м центрах тримера, соответственно кривые 1, 2 и 3 (а); временные зависимости колебательной энергии $\epsilon_m(t)$ для 1-й и 2-й внутрикластерных мод, соответственно кривые 1 и 2 (б). Значения параметров модели следующие: $t_0 = 1/5$; $dE_0 = 4$; $\omega_1 = \omega_2 = \sqrt{4}$; $g_1 = g_2 = 1$; $\Delta = 5,5$; $\Omega = 1/88$; $\beta_1(0) = 0,9$; $\pi_1(0) = 0,9$; $\gamma = 0,235$.

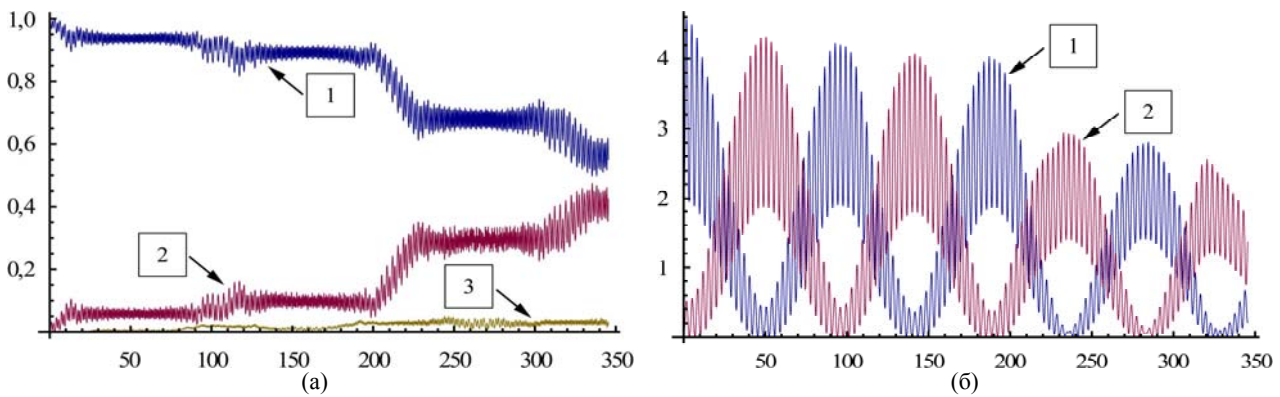


Рис. 5. Временные зависимости электронных населённости $|\alpha_j(t)|^2$ на 1, 2 и 3-м центрах тримера, соответственно кривые 1, 2 и 3 (а); временные зависимости колебательной энергии $\epsilon_m(t)$ для 1-й и 2-й внутрикластерных мод, соответственно кривые 1 и 2 (б). Значения параметров модели следующие: $t_0 = 1/4$; $dE_0 = 2,1$; $\omega_1 = \omega_2 = \sqrt{4}$; $g_1 = g_2 = 1$; $\Delta = 5,35$; $\Omega = 1/17$; $\beta_1(0) = 0,9$; $\pi_1(0) = 0,9$; $\gamma = 0,13$.

ный в первые две трети временного интервала, активизируется на последнем этапе благодаря обмену электроном со 2-м центром. Таким образом, меняя частоту внешнего электрического поля, можно добиться заданного распределения электронной плотности. Средняя колебательная энергия в первой и во второй внутрикластерных

модах после установления режима со стабильными средними уровнями населённости постоянна, при этом первая мода по-прежнему более энергетически активна.

Случай, представленный на рис. 4, интересен, во-первых, потому что учтено влияние на электрон-колебательную динамику тримерного нано-

кластера колебательной системы матрицы, описываемое как взаимодействие с внешней колебательной модой. Во-вторых, увеличены по сравнению с предыдущими случаями частоты внутрикластерных мод. В этом случае электрон, первоначально локализованный на 1-м центре, быстро уходит на 2-й центр и долгое время остается локализованным на нём. И лишь через промежуток более двух третей временного диапазона населённость промежуточного центра убывает за счёт перераспределения электронной плотности на 3-й центр тримера. Это режим накопления электрона на промежуточном центре с долговременным нахождением на нём и с последующим переключением на 3-й центр. При этом обе колебательные внутрикластерные моды в плавном режиме активно обмениваются энергией благодаря участию внешней третьей моды. В этом случае полная энергия, запасённая в двух внутрикластерных модах, $\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$ меньше, чем первоначальный её запас, заданный начальными условиями. Следует подчеркнуть, что если для параметра Δ брать значение 5,35 (как у режима на рис. 5), то качественно картина на рис. 4 не меняется, меняются только значения средних уровней населённостей на 1-м и 2-м центрах – соответственно 0,6 и 0,4. При этом изменение параметра Δ можно почти полностью скомпенсировать, изменяя параметр dE_0 , так если при $\Delta = 5,35$ взять $dE_0 = 4,1$, то получим поведение колебательной и электронной подсистем, практически идентичное рис. 4.

Отметим также, что из режима распределения электронной плотности, представленного на рис. 4, можно получить и режим, подобный изображенному на рис. 3 (то есть без учёта влияния внешней моды), если взять $\gamma = 0,13$. Отличие такого режима распределения электронной плотности от режима, представленного на рис. 3, наблюдается в том, что в первой трети временного диапазона присутствуют достаточно глубокие осцилляции электронной плотности между 1-м и 2-м центрами, то есть электрон делокализован. Затем так же, как и в режиме на рис. 3 на 1-м и 2-м центрах, устанавливаются средние уровни населённостей, практически равные 0,5, и на последнем этапе сходным образом разгрузка 2-го центра приводит к активации 3-го центра, но уже с уровнем его средней населённости выше, чем у 2-го центра. А вот колебательный режим в этом случае радикально отличается от режима на рис. 3 – при учёте внешней моды активно идёт обмен энергией между внутрикластерными модами. При этом энергия во второй моде даже начинает превышать энергию первой моды в момент активации 3-го центра. Это показывает важность той роли, которую играет внешняя мода в установлении определённого режима.

Случай, представленный на рис. 5, интересен с точки зрения модификации процесса электронного переноса внешним полем. Поле менее интенсивно, но более высокочастотно по сравнению со случаями, упомянутыми выше. При этом, как и на рис. 4, учтено взаимодействие с матрицей (оно почти в два раза меньше), которая представлена своей обобщенной колебательной модой. Важно отметить, что 1-й центр тримера разгружается до значения 0,5 достаточно медленно. При этом средние уровни электронных населённостей имеют вид последовательных ступенек. Населённость 3-го центра также имеет ступенчатый вид, но величина её не более 5%. И можно считать, что он практически не участвует во временной динамике переноса электрона. Тем более, что в этом режиме при изменении параметра t_0 до значения $1/5$ населённость на 3-м центре будет уже не более 1%. При этом размах осцилляций около средних значений на ступеньках немного уменьшается – в целом же поведение колебательной и электронной подсистем практически не меняется. Таким образом, в этом режиме происходит медленное пошаговое переключение электронной плотности с 1-го центра тримера на 2-й с постепенным выходом на равномерное распределение электронной плотности на этих центрах (со значениями населённостей почти по 0,5). При этом внутрикластерные колебательные моды активно обмениваются энергией благодаря их связи через внешнюю моду. Полная энергия, запасённая в двух внутрикластерных модах, также пошагово уменьшается. Но в отличие от рис. 4 она больше, чем первоначальный её запас, заданный начальными условиями. Начальные условия для колебательной подсистемы нанокластера в случаях, представленных на рис. 4 и 5 (в отличие от первых трёх случаев), характеризуются не равными нулю значениями как $\beta_1(0)$, так и $\pi_1(0)$.

В предложенной модели t_0 и Δ являются заданными внутренними параметрами, характерными для определённого вида нанокластеров. Численный анализ показывает, что с ростом t_0 частота и амплитуда быстрых осцилляций увеличиваются. Так в случае, представленном на рис. 5, ступеньки с ростом t_0 становятся менее выраженными и размываются по ширине, активнее проявляет себя 3-й центр, обмен между модами также возрастает. При этом полная колебательная энергия убывает также ступенчато, следуя ступенчатому изменению средних уровней населённостей 1-го и 2-го центров. Для режима на рис. 5 при $t_0 = 0,275$ пошаговый спуск (подъём) ступенек прекращается, ступеньки становятся короче и чередуются то вверх, то вниз. При ещё больших t_0 осцилляции с большой ам-

плитудой начинают доминировать, и вторая мода начинает запасать энергию в большей мере, чем первая. Из численного анализа также следует, что изменение величины параметра Δ можно компенсировать изменением величины dE_0 . Отметим, что изменением этих параметров можно варьировать и быстроту переключения электронной плотности с одного центра тримера на другой и время, в течение которого на отдельном центре поддерживается стабильный уровень населённости.

В общем случае при наличии стабильного среднего значения электронной населённости одного из центров активно идёт электронный перенос между двумя другими центрами либо два других центра также имеют стабильные средние уровни электронных населённостей. Осцилляциям электронных населённостей центров с большой амплитудой соответствуют более глубокие осцилляции в полной энергии, запасаемой во внутрикластерных модах. Как следует из анализа и рис. 1–5, амплитуда осцилляций полной колебательной энергии $\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$ меньше в тех случаях, когда разность электронных населённостей на 1-м и 2-м центрах меньше (при условии низкой населённости 3-го центра). Так, резкому увеличению величины $|\alpha_1(t)|^2 - |\alpha_2(t)|^2$ соответствует всплеск в амплитуде изменения $\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$, и наоборот. Поведение $\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$ меняется на противоположное, когда меняется знак разности $[|\alpha_1(t)|^2 + |\alpha_3(t)|^2] - |\alpha_2(t)|^2$, то есть при $[|\alpha_1(t)|^2 + |\alpha_3(t)|^2] - |\alpha_2(t)|^2 < 0$. В этом случае населённость 2-го центра выше, чем 1-го и всплеск в амплитуде изменения $\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$ связан с уменьшением по модулю величины $[|\alpha_1(t)|^2 + |\alpha_3(t)|^2] - |\alpha_2(t)|^2$. Переход электрона на 3-й центр активизируется в тех случаях, когда модуль разности $|\alpha_1(t)|^2 - |\alpha_2(t)|^2$ изменяется по величине (уменьшается, как на рис. 2 и 4, либо увеличивается, как на рис. 3), при условии, что один из центров (1-й или 2-й) имеет стабильную населённость. Таким образом, по характеру изменений электронных населённостей на центрах тримерного нанокластера можно судить и о его полной колебательной энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численное решение полученной системы уравнений при разных величинах модельных параметров (внутренних и внешних) выявило различные режимы распределения электронной плотности во внедрённом в матрицу нанотримере под действием периодического электрического поля. Характерная особенность рассматриваемой

задачи состоит в том, что электрическое поле во всех представленных случаях является низкочастотным. Помимо временной динамики электронной подсистемы тримерного нанокластера, проанализированы распределение энергии по внутрикластерным модам его колебательной подсистемы и роль внешней моды матрицы. Расчёты выполнены для двух ситуаций: без учёта влияния колебательной системы недиссипативной матрицы и с учётом её влияния. Влияние матрицы описано как взаимодействие её обобщённой колебательной (внешней) моды с двумя обобщёнными внутрикластерными модами. Фактически внешняя мода матрицы модифицирует поляронный эффект, с которым связано уменьшение подвижности электрона. Недиссипативная матрица, непосредственно напрямую взаимодействуя с внутрикластерными модами, активизирует энергетический обмен между ними и благодаря электрон-колебательному взаимодействию влияет на динамику электронной подсистемы нанокластера. При этом в зависимости от соотношений между параметрами модели возможно как усиление, так и ослабление поляронного эффекта. Электрическое поле также является модифицирующим поляронный эффект фактором, но его влияние на колебательную подсистему нанокластера происходит опосредованно, через его электронную подсистему.

Анализ полученных численных результатов в рамках использованной теоретической модели позволяет сделать вывод о том, в какой мере степень локализации «лишнего» электрона в нанотримере и распределение колебательной энергии между внутрикластерными модами зависят от внутренних параметров кластера. Из полученных данных также следует, что внешние параметры, такие как интенсивность взаимодействия с внешним электрическим полем и его частота, являются удобными управляющими параметрами для переключения режимов локализации электрона в тримерном нанокластере. Кроме того, на режимы электронной локализации в тримерном нанокластере значительно влияет учёт взаимодействия внутрикластерных мод с внешней модой матрицы, в которую он внедрён. Выявлено, при определённых комбинациях внутренних и внешних модельных параметров будет происходить либо накопление (локализация) электронной плотности на любом из центров нанотримера в соответствии с долей его населённости (два других центра при этом активно обмениваются электроном (делокализация)), либо на всех трёх центрах устанавливается некоторое определённое распределение электронной плотности. Колебательная подсистема нанокластера остается в ходе временной эволюции в ви-

де когерентного электрон-колебательного пакета, распределённого по его центрам в соответствии со степенью локализации электрона на них. При этом специфика предложенной модели такова, что колебательная энергия перераспределяется между внутрикластерными модами так, что наличие возможного диссипативного влияния матрицы может быть скомпенсировано благодаря влиянию внешнего электрического поля.

В итоге показано, что распределение электронной плотности в тримерном нанокластере можно переводить из одного состояния в другое, варьируя амплитуду и частоту внешнего электрического поля, и тем самым эффективно управлять его дипольным моментом. Данная модель с этой точки зрения может быть интересна для возможного практического применения результатов моделирования, когда в матрицу внедрено достаточно большое количество подобных тримерных нанокластеров, но при этом их концентрация не столь велика, чтобы их взаимодействие друг с другом можно было не учитывать. При этом если допустить, что нанотримеры, в целом хаотически распределённые в матрице, могут быть определённым образом ориентированы, то, действуя на такую композитную систему внешним электрическим полем, можно существенно менять её поляризационные свойства. Это будет соответствовать согласованным переключениям дипольного момента в отдельных тримерных нанокластерах (в соответствии с динамикой электронной плотности в них) между некоторыми значениями, зависящими от степени локализации электрона на их центрах.

Таким образом, если на этапе изготовления композитной плёнки, содержащей тримерные нанокластеры, добиться их определённой ориентации внутри матрицы, например, используя постоянные внешние электрические и магнитные поля или ориентирующее влияние подложки, то можно получить нанокompозитную плёнку с поляризационными свойствами, управляемыми внешним периодическим электрическим полем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daniel M.C., Astruc D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-size-related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem Rev.* 2004, **104**(1), 293–346.
2. Гантмахер В.Ф. *Электроны в неупорядоченных средах*. М.: Физматлит, 2005. 232 с.
3. Трофимов Н.Н., Канович М.З., Карташов Э.М., Натрусов В.И., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г., Соколов В.И., Симонов-Емельянов И.Д. *Физика композиционных материалов*. М.: Мир, в 2-х томах: т. 1, 2005. 449 с.
4. Трофимов Н.Н., Канович М.З., Карташов Э.М., Натрусов В.И., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г., Соколов В.И., Симонов-Емельянов И.Д. *Физика композиционных материалов*. М.: Мир, в 2-х томах: т. 2, 2005. 343 с.
5. Суздаев И.П. *Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: Ком-Книга, 2006. 592 с.
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. *Нанотехнологии*. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
7. Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю. Кинетика электронного переноса во встроенном в органическую матрицу нанодимере в стохастическом подходе. *ЭОМ*. 2012, **48**(6), 92–98.
8. Holstein T. Studies of Polaron Motion: Part I. The Molecular-Crystal Model. *Ann Phys.* 2000, **281**(1–2), 706–724.
9. Holstein T. Studies of Polaron Motion: Part II. The “Small” Polaron. *Ann Phys.* 2000, **281**(1–2), 725–773.

Поступила 02.10.13

После доработки 05.12.13

Summary

This paper studies the dynamics of an electron in a three-center nanocluster that is embedded in the non-dissipative matrix and is influenced by a periodic electric field. The proposed model uses the Holstein's Hamiltonian, in which the additional addends taking into account the action with the external electric field and the effect of non-dissipative matrix are included. With that, the three-center nanocluster is considered together with the ligand environment of its centers and the interaction of an electron with local vibrations in the ligand environment is taken into account. The obtained system of differential equations is solved numerically for different values of model parameters (internal and external). The various regimes of the electron density distribution in the nanotrimer are identified. The approach presented here focuses attention on the account of the influence of the low-frequency electric field. Both the temporal dynamics of the electronic subsystem of trimeric nanocluster and the energy distribution between the intracuster vibrational modes of its vibrational subsystems are analyzed. In addition, the role of an external mode of the matrix interacting with the intracuster modes is revealed. It is found that depending on the certain combination of the internal and external parameters of the given model either an accumulation (localization) of the electron density at any of the nanotrimer centers or a delocalization of the electron density between two or even three of its centers can occur. In turn, the electron density distribution in the trimer affects its dipole moment, and thereby determines the polarization properties of such composite material.

Keywords: three-center nanocluster, regimes of electron density distribution, non-dissipative matrix, periodic electric field, electron-vibrational interaction.