

# Исследование Динамики Электронной Локализации в Тетрамерном Металл-углеродном Нанокластере с Учётом Эффектов Поляризации

Ялтыченко О. В., Канаровский Е. Ю.,  
Лаборатория Оптоэлектроники,  
Институт прикладной физики,  
г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова  
oialt@mail.ru, kanarovskii@gmail.com

Горинчой Н.Н.  
Лаборатория кв. химии, катализа и физ. методов  
Институт химии,  
г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова  
ngorinchoy@yahoo.com

**Abstract** — A quantum mechanical model is proposed for describing the dynamic localization of a generalized electron in the tetrameric nanoclusters in an external low-frequency electric field, taking into account the electron-vibrational interaction and the polarization effects at its centers and the ligand (carbon) shell. The case of plane-square tetramers with tunnel-connected centers is considered. This model allows to perform a detailed study of the governing role of the electric field, taking into account the contributions of the electron-vibrational interaction and the polarization effects, in the realization of the various electron localization regimes, thereby revealing the ability of a nanocluster of this kind to switch between them.

**Keywords** — metal-carbon tetrameric nanoclusters, electron-vibrational interaction, electronic polarization, periodic electric field, electron localization.

## I. ВВЕДЕНИЕ

Учет влияния нелинейных и коллективных эффектов на кинетические процессы в металл-углеродных нанокластерных системах является актуальным как с теоретической точки зрения, так и для практических разработок [1–6]. Цель данной работы – на примере плоско-квадратного нанокластера (НК) построить динамическую модель, описывающую электронную локализацию-делокализацию, которая может быть расширена для кластеров с большим количеством центров локализации. В предлагаемой модели для описания процессов локализации и делокализации общего электрона в НК указанного типа помимо его туннелирования между центрами рассмотрены также: внешнее низкочастотное электрическое поле, наведённая им электронная поляризация на центрах НК и на его лигандной (углеродной) оболочке и электрон-колебательное взаимодействие. Взаимодействие электрона с колебательными модами лигандного окружения на каждом из центров тетрамерного НК, а также учет поляризации в НК приводит в итоге к нелинейной электронной динамике. В предложенной далее модели нелинейность явно появляется в уравнениях, описывающих электронную подсистему, при исключении из них внутрикластерных колебательных мод лигандного окружения центров НК и

поляризационных мод смещений коллективизированной электронной плотности на каждом из центров НК с учётом его лигандного окружения.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Модельный гамильтониан в узельном представлении, который даёт возможность с учетом указанных внутренних и внешних факторов рассматривать данные тетрамерные НК, имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{m=1}^4 \varepsilon_m a_m^+ a_m + \sum_{m,n=1}^4 V_{mn} a_m^+ a_n + \\
 & + \sum_{m=1}^4 g_{0m} q_m a_m^+ a_m + \sum_{m=1}^4 g_{sm} s_m a_m^+ a_m + \\
 & + \sum_{m=1}^4 e \mathbf{E} \mathbf{r}_m \cos(\Omega t) a_m^+ a_m + \\
 & + \sum_{m=1}^4 e_{\text{eff}} \mathbf{E} \mathbf{s}_m \cos(\Omega t) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 (p_m^2 + \omega_{0m}^2 q_m^2) + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 (p_{sm}^2 + \omega_{0m}^2 s_m^2)
 \end{aligned} \tag{1}$$

где:  $a_m^+$ ,  $a_m$  – операторы рождения и уничтожения электрона на  $m$ -м узле НК;  $p_m$  и  $q_m$  – импульс и координата локальной внутрикластерной колебательной моды;  $p_{sm}$  и  $s_m$  – импульс и координата локальной поляризационной моды  $\varepsilon_m$  – энергия электрона на  $m$ -м узле;  $V_{mn}$  – константа туннельного переноса с  $m$ -го на  $n$ -й узел;  $g_m$  – константа электрон-колебательного взаимодействия на  $m$ -м узле кластера;  $e \mathbf{E} \mathbf{r}_m \cos(\Omega t)$  – энергия взаимодействия электрона на  $m$ -м узле НК с внешним периодическим электрическим полем,  $g_{sm}$  – соответственно константа взаимодействия электрона со смещением  $\mathbf{s}_m$  коллективной электронной плотности на  $m$ -м узле НК (вектор  $\mathbf{E}$  антипараллелен  $\mathbf{s}_m$ ).

Вектор  $\mathbf{r}_m$  отсчитывает положение электрона на  $m$ -м узле относительно начала координат, которое удобно

выбрать в центре симметрии тетрамерного НК. Более подробно этот вопрос изложен в [7], там же используя общепринятую модель “желе” [3,4] обсуждается, вопрос формирования потенциальной ямы для обобществленного электрона на каждом из центров НК с учётом его локального лигандного окружения. В дальнейшем сделаем некоторые допущения, упрощающие численный расчет: все узлы (центры) считаем энергетически эквивалентными ( $\varepsilon_m = \varepsilon$ ) и начало отсчета энергии выбираем от уровня  $\varepsilon$ .

В итоге получим временные уравнения для амплитуд вероятности  $c_m(t)$  обнаружения электрона на центрах НК (ниже величина  $\hbar$  условно принята за 1):

$$i \frac{dc_m}{dt} = \sum_{n=1}^4 V_{nm} c_n + g_{0m} q_m c_m + g_{sm} s_m c_m + e \mathbf{E} \mathbf{r}_m \cos(\Omega t) c_m \quad (2)$$

Уравнения для соответствующих локальных колебательной и поляризационной мод с частотами  $\omega_{0m}$  и  $\omega_{sm}$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \ddot{q}_m + \omega_{0m}^2 q_m &= -g_{0m} |c_m|^2 \\ \ddot{s}_m + \omega_{sm}^2 s_m &= -g_{sm} |c_m|^2 - e_{eff} E \cos(\Omega t) \end{aligned} \quad (3)$$

Применяя метод медленно меняющихся амплитуд, считаем, что  $\ddot{q}_m \ll \omega_{0m}^2 q_m$  и  $\ddot{s}_m \ll \omega_{sm}^2 s_m$ , тогда с использованием этого приближения колебательные и поляризационные степени свободы могут быть исключены из (2). В итоге образом из уравнений (3), пренебрегая членами  $\ddot{q}_m$  и  $\ddot{s}_m$ , и подставляя результат в уравнения (2), получим уравнения для электронной подсистемы:

$$i \frac{dc_m}{dt} = \sum_{n=1}^4 (V_{nm} c_n - \tilde{g}_{0m} |c_m|^2 c_m - \tilde{g}_{sm} |c_m|^2 c_m + e \mathbf{E} \mathbf{r}_m \cos(\Omega t) c_m - \tilde{e}_{eff} E \cos(\Omega t) c_m) \quad (4)$$

где:  $\tilde{g}_{0m}$ ,  $\tilde{g}_{sm}$  и  $\tilde{e}_{eff}$  – константы перенормированные в соответствии с вышеуказанным приближением, которое при пренебрежении в уравнениях (3) вторыми производными величин колебательных ( $q_m$ ) и поляризационных смещений ( $s_m$ ) приводит к подстановке в (2) данных величин в виде:  $q_m \approx -g_{0m} \omega_{0m}^{-2} |c_m|^2$  и  $s_m \approx -g_{sm} \omega_{sm}^{-2} |c_m|^2$ . Таким образом, здесь:  $\tilde{g}_{0m} = g_{0m} \omega_{0m}^{-2}$ ,  $\tilde{g}_{sm} = g_{sm} \omega_{sm}^{-2}$  и  $\tilde{e}_{eff} \approx e_{eff} \omega_{sm}^{-2}$ .

### III. ВЫВОДЫ

Полученная система уравнений (4) существенно нелинейна, с нелинейностью третьей степени. Выполнение

численного анализа решений данной системы при различных значениях внешних и внутренних параметров исследуемой системы позволяет выявить разнообразные режимы в нелинейной динамике локализации электрона, а также условия переключения между ними.

Как было показано в работе [7] (без учёта поляризационных эффектов) в тетрамерном НК могут быть реализованы следующие характерные режимы динамической локализации электрона: 1) – периодический режим переключения электронной плотности между 1-м и 3-м центрами НК с частичным заселением промежуточных центров; 2) – режим с эффектом прозрачности промежуточных центров; 3) – режим запираания электрона на одном из центров.

Важно отметить что управляющая роль электрического поля, позволяет реализовать как режимы с локализацией электрона, так и режимы с делокализацией электрона вдоль направления действия внешнего электрического поля. При этом варьирование частоты и амплитуды поля регулирует длительность полной локализации на центрах НК и переключает его из состояния с локализованным электроном в состояние с делокализованным электроном.

Таким образом, управление режимами распределения электронной плотности в плоско-квадратном НК внешним электрическим полем при учёте поляризационных эффектов становится более гибким поскольку учтен нелинейный отклик системы на воздействие поля с одной стороны, а с другой стороны увеличение числа подстраиваемых параметров облегчает поиск как новых, так и уже обнаруженных ранее режимов локализации электрона в НК.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] И. П. Суздаев, Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, М.: URSS, 2009, 592 с.
- [2] W. A. De Heer, “The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models”, Rev. Mod. Phys., 65(3), pp. 611–676, 1993.
- [3] В. К. Иванов, В. А. Харченко, А. Н. Ипатов, М. Л. Жижин, “Оптимизированная модель “желе” для металлических кластеров”, Письма в ЖЭТФ, 60(5), с. 345–351, 1994.
- [4] V. K. Ivanov, A. N. Ipatov and V. A. Kharchenko, “An optimized “jellium” model for metallic clusters with screened Coulomb interaction”, JETP, 82(3), pp. 485–492, 1996.
- [5] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, C. A. Ullrich, “Nonlinear electron dynamics in metal clusters”, Phys. Rep., 337(6), pp. 493–578, 2000.
- [6] B. Gervais, E. Giglio, A. N. Ipatov, J. Douady, “Effective numerical method for theoretical studies of small atomic clusters”, Comput. Mater. Sci., 35(3), pp. 359–365, 2006.
- [7] О. В. Ялтыченко, Е. Ю. Канаровский, “Нелинейная динамика локализации электрона в 4-ядерном кластере линейного и циклического типов во внешнем электрическом поле”, Электронная обработка материалов, 52(6), с. 52–59, 2016. [This article also has an English version translated into: Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 53(3), pp. 250–257, 2017].