

Нелинейная динамика локализации электрона в 4-центровых кластерах линейного и циклического типа во внешнем электрическом поле

* О. В. Ялтыченко, Е. Ю. Канаровский

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

Предложена квантово-механическая модель для описания динамической локализации обобщенного электрона в тетрамерном кластере во внешнем низкочастотном электрическом поле с учетом электрон-колебательного взаимодействия. Получена система дифференциальных уравнений относительно временных зависимостей амплитуд вероятности локализации электрона на каждом из центров тетрамера. Предложенная модель применяется для описания тетрамеров линейной и циклической (плоско-квадратной) конфигураций. Для обоих типов конфигурации тетрамера выполнены численные расчеты при различных значениях модельных параметров. Внимание акцентировано на тетрамерах, в которых центры являются туннельно-слабосвязанными, а электрон-колебательная связь с лигандным окружением на каждом из центров существенна. Выявлена управляющая роль электрического поля, варьирование амплитуды и частоты которого позволяет реализовывать в кластере различные режимы электронной локализации, регулируя длительность полной локализации электрона на кластерных центрах и переключая кластер между состояниями с локализованным и делокализованным электроном.

Ключевые слова: тетрамерный кластер, динамика локализации электрона, электрическое поле, электрон-колебательное взаимодействие, лигандное окружение.

УДК 538.9+539.189.1

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получают и активно исследуют кластеры самых разнообразных видов – от простых, однородных по составу и строению, до гетерогенных, имеющих сложную структуру из многоатомных молекул и молекулярных комплексов [1]. В ряду кластеров, однородных по составу, особое место занимают кластеры, состоящие из атомов металлов. Пристальное внимание к ним объясняется относительной простотой их получения для экспериментальных исследований и возможностью применения к ним достаточно наглядных теоретических моделей [1–3].

В физике металлических кластеров (МК) оболочечная модель электронной структуры кластеров была разработана практически одновременно с экспериментальным открытием существования электронных оболочек в многоатомных кластерах. В настоящее время эта модель считается общепринятой, она получила подтверждение в многочисленных теоретических и экспериментальных исследованиях МК, содержащих от нескольких единиц до тысяч атомов [1–5]. В основу оболочечной модели МК положен факт существования у них заполненных электронных оболочек и валентных (обобществленных) электронов, способных делокализоваться. Так, в кластерах щелочных металлов внешние валентные электроны являются слабосвязанными по

сравнению с электронами внутренних заполненных оболочек и достаточно хорошо отделены от внутренних электронов, следовательно, они могут быть рассмотрены отдельно как частицы, движущиеся в потенциальном поле, созданном совместно ядрами атомов кластера и их внутренними электронами. Следовательно, для описания взаимодействия обобществленных электронов с положительным однородно распределенным зарядом ионного остова (системы ионов с заполненными внутренними электронными оболочками) естественно предположить, что они находятся в обычной сферически симметричной потенциальной яме. Именно это предположение лежит в основе одной из наиболее простых и удобных в расчетном плане оболочечных моделей – модели «желе» (*jellium model*), с успехом применяемой к кластерам со сфероидальным распределением плотности положительного заряда ионного остова. Таким образом, с теоретической точки зрения металлический кластер в модели «желе» рассматривается как один большой «суператом». При этом следует подчеркнуть две характерные особенности модели такого «суператома»: во-первых, потенциал, в котором движутся обобществленные электроны, имеет диаметр «ядра» (ионного остова МК), сравнимый с общим размером кластера; во-вторых, сингулярность $1/r$ потенциала металлического кластера в начале координат отсутствует. Для этой ставшей уже классической модели также харак-

терно пренебрежение геометрической структурой ионного остова кластера, так что он рассматривается только как усредненный фон с однородным и сферически симметричным распределением положительного заряда. Этот факт является, с одной стороны, преимуществом модели «желе», позволяя значительно упростить теоретический расчет, а с другой – является ее недостатком, так как некоторые особенности МК, связанные с его внутренней структурой, не могут быть учтены, и точность расчетов на ее основе снижается. Отметим также еще один существенный недостаток этой модели: в силу того, что она подразумевает сферичность ионного остова, точность расчетов на ее основе значительно ухудшается при отклонении формы ионного остова кластера от сферической [1–3]. Это относится, прежде всего, к МК с небольшим числом атомов, так как форма таких кластеров явно не является сферической.

В целом структура состояний обобществленных электронов, сформированная в среднем поле ионного остова кластера, и электронный отклик на внешнее воздействие, которые получают в рамках такой модели, обеспечивают адекватное описание основных физических характеристик МК. В связи с этим модель «желе» активно используется во многих теоретических работах [1–5] как для расчета электронной структуры различных МК, так и моделирования реакции кластеров на действие внешних полей.

В настоящей работе предложена альтернативная модель, описывающая нелинейную динамику обобществленного электрона в 4-х центровом кластере (тетрамере), имеющем дискретное распределение положительного заряда на его центрах (узлах) с учетом его конфигурации, которая является либо линейной, либо циклической. Цель этой работы – построить модель, которая будет пригодна к описанию кластеров с малым числом атомов, и будет учитывать особенности геометрической структуры тетрамера. Такую модель строим, изменив способ применения модели «желе» так, чтобы, оставив ее преимущества, можно было минимизировать недостатки, указанные выше. В данной модели помимо туннелирования электрона между центрами будет учитываться и влияние внешнего периодического электрического поля на процессы локализации и делокализации электрона, при этом рассмотрим случай низкочастотного электрического поля. В модель также будет включено взаимодействие электрона с колебательными модами лигандного окружения на каждом из центров тетрамера, приводящее в итоге к нелинейной электронной динамике.

Учет влияния разного рода нелинейных и коллективных эффектов на кинетические

процессы в кластерных системах является актуальным как с теоретической точки зрения, так и для практических разработок [1–7]. Теоретически и экспериментально показано, что коллективные эффекты в многоатомных МК из-за сильного взаимодействия обобществленных электронов не только модифицируют электронную структуру кластера, но и оказывают влияние на геометрическую структуру, а также проявляют себя в нелинейном отклике на внешнее воздействие. В некоторых моделях МК, таких, например, как оптимизированная модель «желе» [4, 5], нелинейность связана не с внешними факторами, воздействующими на МК, а с учетом внутренних факторов модели, связанных, например, с взаимодействием его подсистем или с коллективными эффектами в одной из его подсистем. В нашей модели нелинейность явно появляется в уравнениях, описывающих электронную подсистему, при исключении из них внутрикластерных колебательных мод лигандного окружения на центрах тетрамера, используя уравнения для колебательной подсистемы тетрамера.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД И ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В излагаемой здесь модели МК рассматривается вместе с его ближайшим лигандным окружением, при этом центры МК считаем эквивалентными не только по ионному составу, но и имеющими одинаковое лигандное окружение. Таким образом, тетрамер в нашей модели описывается как кластерный комплекс с четырьмя составными центрами, в каждый из которых входит по одному иону металла вместе с окружающими его лигандами. Исходя из этого, ионный остов такого составного центра уже можно приближенно считать сфероидальным и для описания его потенциала применить модель «желе». В итоге в координатном представлении тетрамер будет иметь четырехъямный потенциал с эквивалентными потенциальными ямами и барьерами между ними. Так как МК содержит обобществленный электрон, то это означает наличие туннельной связи между центрами, то есть интеграл перекрытия волновых функций локализованных электронных состояний на центрах тетрамера не равен нулю (в численных расчетах, представленных в работе, величина соответствующего параметра туннелирования выбрана достаточно малой, так как мы считаем центры туннельно-слабосвязанными). Итак, считаем, что МК содержит четыре иона металла с различными степенями окисления, а обобществленный электрон туннелирует между ближайшими центрами, меняя степень окисления этих центров на единицу. Начальный момент времени выбран

так, что электрон находится на 1-м центре тетрамера, то есть степень окисления на этом центре равна k , а у остальных центров она равна $k+1$ (так для щелочных металлов $k = -1$). Соответственно считаем, что центр распределения положительных зарядов ионного остова МК и отрицательных зарядов на лигандах, окружающих кластер, находится в геометрическом центре МК, создавая эффективный положительный заряд $+e$. Для линейного МК с эквивалентными центрами – это середина отрезка, вдоль которого расположены ионы металла, а для плоско-квадратного МК – это точка пересечения диагоналей квадрата, в вершинах которого находятся ионы металла (рис. 1). При этом вся система зарядов кластерного комплекса, включающая ионный остов МК, лигандное окружение и туннелирующий между центрами МК обобществленный электрон, в целом является нейтральной.

Кратко перечислим внешние и внутренние факторы модели. Внешние факторы модели – электрическое поле с напряженностью \vec{E} и частотой Ω . Внутренними факторами модели являются: локализованные электронные состояния на центрах тетрамера, туннелирование между центрами тетрамера, колебательные моды лигандного окружения на каждом из центров тетрамера, геометрическая конфигурация тетрамера.

Исходя из вышеизложенного, запишем модельный гамильтониан в узельном представлении, который даст возможность с учетом указанных внутренних и внешних факторов рассматривать тетрамерные кластеры с дискретным распределением положительного заряда ионного остова в двух конфигурациях – линейной и циклической:

$$H = \sum_{m=1}^4 \varepsilon_m a_m^+ a_m + \sum_{m,n=1}^4 V_{mn} a_m^+ a_n + \sum_{m=1}^4 g_m q_m a_m^+ a_m + \sum_{m=1}^4 e \vec{E} \vec{r}_m \cos(\Omega t) a_m^+ a_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 (p_m^2 + q_m^2), \quad (1)$$

где: a_m^+ , a_m – операторы рождения и уничтожения электрона на m -м узле кластера; p_m и q_m – импульс и координата локальной внутрикластерной колебательной моды; ε_m – энергия электрона на m -м узле; V_{mn} – константа туннельного переноса с узла на узел; g_m – константа электрон-колебательного взаимодействия на m -м узле кластера; $e \vec{E} \vec{r}_m \cos(\Omega t)$ – энергия взаимодействия электрона на m -м узле кластера с внешним периодическим электрическим полем. Вектор \vec{r}_m отсчитывает положение электрона на m -м узле относительно начала координат, которое, как это было упомянуто выше, удобно выбрать в центре симметрии тетрамера. В дальнейшем сделаем

некоторые упрощающие расчет допущения: все узлы (центры) считаем энергетически эквивалентными ($\varepsilon_m = \varepsilon$) и начало отсчета энергии выбираем от уровня ε .

Используя модельный гамильтониан (1), с учетом сделанных допущений, а также считая, что волновая функция обобществленного электрона в кластере имеет вид $\Psi(t) = \sum_{m=1}^4 c_m(t) \psi_m$, то есть является суперпозицией волновых функций, локализованных на узлах, получаем из (1) временные уравнения для амплитуд вероятности $c_m(t)$ обнаружения электрона на центрах тетрамера:

$$i \frac{dc_m}{dt} = \sum_{n=1}^4 V_{mn} c_n + g_m q_m c_m + e \vec{E} \vec{r}_m \cos(\Omega t) c_m. \quad (2)$$

Уравнение для соответствующей m -й колебательной моды имеет следующий вид:

$$\ddot{q}_m + \omega_m^2 q_m = -g_m |c_m|^2. \quad (3)$$

В приближении $\ddot{q}_m \ll \omega_m^2 q_m$ колебательные степени свободы могут быть исключены из рассмотрения. Это соответствует применению метода медленно меняющихся амплитуд для колебаний лигандного окружения на центрах тетрамера, который является одним из базовых методов при рассмотрении сложных колебательных систем [8] и широко используется при исследовании кластерных систем, например, для димеров [9, 10] и линейных цепочек [9]. Таким образом, из уравнения (3), пренебрегая второй производной от q_m , получаем выражение для координаты m -й колебательной моды и подставляем его в уравнение (2). В целом для колебательной подсистемы далее считаем, что колебательные моды, созданные лигандным окружением центров, имеют одинаковые частоты $\omega_m = \omega_0$ и одинаковые константы электрон-колебательного взаимодействия на m -м узле тетрамера $g_m = g_0$, то есть имеем $g_m^2/\omega_m^2 = g$. Эти допущения вполне оправданы как для тетрамерных кластеров плоско-квадратного типа, так и для линейных тетрамерных кластеров, имеющих одинаковое лигандное окружение на центрах.

В итоге уравнения для электронной подсистемы тетрамера примут следующий вид:

$$i \frac{dc_m}{dt} = \sum_{n=1}^4 V_{mn} c_n - g |c_m|^2 c_m + e \vec{E} \vec{r}_m \cos(\Omega t) c_m. \quad (4)$$

Полученная система уравнений (4) существенно нелинейна, с нелинейностью третьей степени, и она будет решена численно для тетрамеров двух конфигураций – линейного и циклического типов. Для тетрамера линейного типа направление внешнего электрического поля выбрано вдоль его оси, а для циклического

типа – вдоль оси, соединяющей 3-й и 1-й центры тетрамера, как показано на рис. 1.

Отметим также, что для прикладных приложений актуально рассматривать тетрамерные кластеры таких конфигураций, которые внедрены в полимерную (либо аморфную) матрицу или иммобилизованы на поверхности полимерной (либо аморфной) пленки. Учет влияния (как диссипативного, так и недиссипативного) матрицы на процессы в кластерах такого рода нетрудно осуществить в рамках данной модели. Для этого гамильтониан следует дополнить соответствующим слагаемым, которое, например, учитывает межмодовое взаимодействие внутрикластерных и внешних мод матрицы, и далее следовать подходу, изложенному в [11, 12].

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адекватность используемого в предложенной модели приближения $\ddot{q}_m \ll \omega_m^2 q_m$ была проверена отдельным численным расчетом. Общее решение колебательного уравнения с вынуждающей силой (3) для m -й моды содержит два вклада – собственное высокочастотное колебание с малой амплитудой и медленно меняющуюся огибающую с высокой амплитудой, определяемую вынуждающей силой: $-g_m |c_m|^2$. Дополнительные численные расчеты, выполненные для сравнения величины $|c_m|^2$ и ее второй производной, подтвердили, что использование в уравнении (3) приближения $\ddot{q}_m \ll \omega_m^2 q_m$ полностью оправданно. Так для временных интервалов (в отн. ед. $\omega_0 t$), когда $|c_1|^2$ близко к 1, $\omega_1^2 q_1$ на порядок выше, чем \ddot{q}_1 , а на временных интервалах, когда электрон ушел с 1-го центра и локализовался на 3-м (см. рис. 1: интервалы от 265 до 735, от 1265 до 1735, и т.д.), $|c_1|^2 < 0,005$, то есть практически равно нулю, и величина q_1 соответствует собственному колебанию с частотой ω_0 , имеющему малую амплитуду. После ухода электрона с 1-го центра и локализации его на 3-м центре для 1-й колебательной моды обе величины \ddot{q}_1 и $\omega_1^2 q_1$, взятые по модулю, с высокой точностью выражения $q_1 \approx g |c_1|^2$ даже при $|c_1|^2 \ll 1$ является приемлемым. Аналогичная ситуация имеет место и для остальных колебательных мод ($m = 2, 3, 4$) как для тетрамера циклической, так и линейной конфигураций.

На рис. 2–6 представлены результаты численного расчета системы дифференциальных уравнений (4) для тетрамера циклического и линейного типов, соответственно. Временные зависи-

мости вероятности обнаружения электрона на центрах тетрамера рассчитаны при различных значениях модельных параметров и начальном условии, соответствующем локализации электрона на 1-м центре тетрамера. В выполненных расчетах значение параметра туннелирования V_{mn} взято равным v , и для всех рассматриваемых случаев межцентрового переноса учитывалась возможность туннелирования только между ближайшими узлами ($m = n \pm 1$).

Обсудим вначале тетрамер циклического типа, который представлен на рис. 2, 3 и 4а.

Случай, представленный на рис. 2, соответствует интенсивному низкочастотному внешнему электрическому полю и условию $g \gg v$ (сильное электрон-колебательное взаимодействие). В этом случае электрон периодически посещает 1-й и 3-й центры тетрамера, при этом заселенность промежуточных центров (2-го и 4-го) не более четверти от максимально возможной величины равной 1. Временные зависимости вероятностей обнаружения электронов на 1-м и 3-м центрах тетрамера имеют ступенчатый вид. Длительность состояний локализации, соответствующих «плато», примерно равна 200 отн. ед. времени. Период возобновления первоначального состояния равен приблизительно 500 отн. ед. времени. За интервал около 1000 отн. ед. времени электрон успевает по два раза побывать на 1-м и 3-м центрах тетрамера. Случай, представленный на рис. 3, также соответствует условию $g \gg v$, а частота электрического поля в два раза ниже, чем в случае, показанном на рис. 2.

Для циклической конфигурации тетрамера, показанной на рис. 3, перенос электрона, по сути, осуществляется между 1-м и 3-м центрами, при этом 2-й и 4-й являются в некотором смысле посредниками между 1-м и 3-м, так как вероятность обнаружения электрона на них, согласно рис. 3б и 3г, менее 0,01. Так как промежуточные центры (2-й и 4-й) остаются практически незаселенными, то этот режим может быть назван «режимом прозрачности промежуточных центров». Данный «режим прозрачности» вызван влиянием периодического электрического поля, так что электрон практически мгновенно проскакивает через центры 2-й и 4-й, при этом уменьшение электронной плотности на 1-м приводит к постепенному увеличению ее на 3-м центре, и наоборот. В течение периода возобновления первоначального состояния в кластере дважды наблюдается делокализация между 1-м и 3-м центрами, которая в отличие от случая, показанного на рис. 2, длится значительно дольше. Поле в данном случае направлено вдоль оси, соединяющей 3-й и 1-й центры тетрамера. Отметим, что



Рис. 1. Циклическая (плоско-квадратная) конфигурация тетрамера (а); линейная конфигурация тетрамера (б).

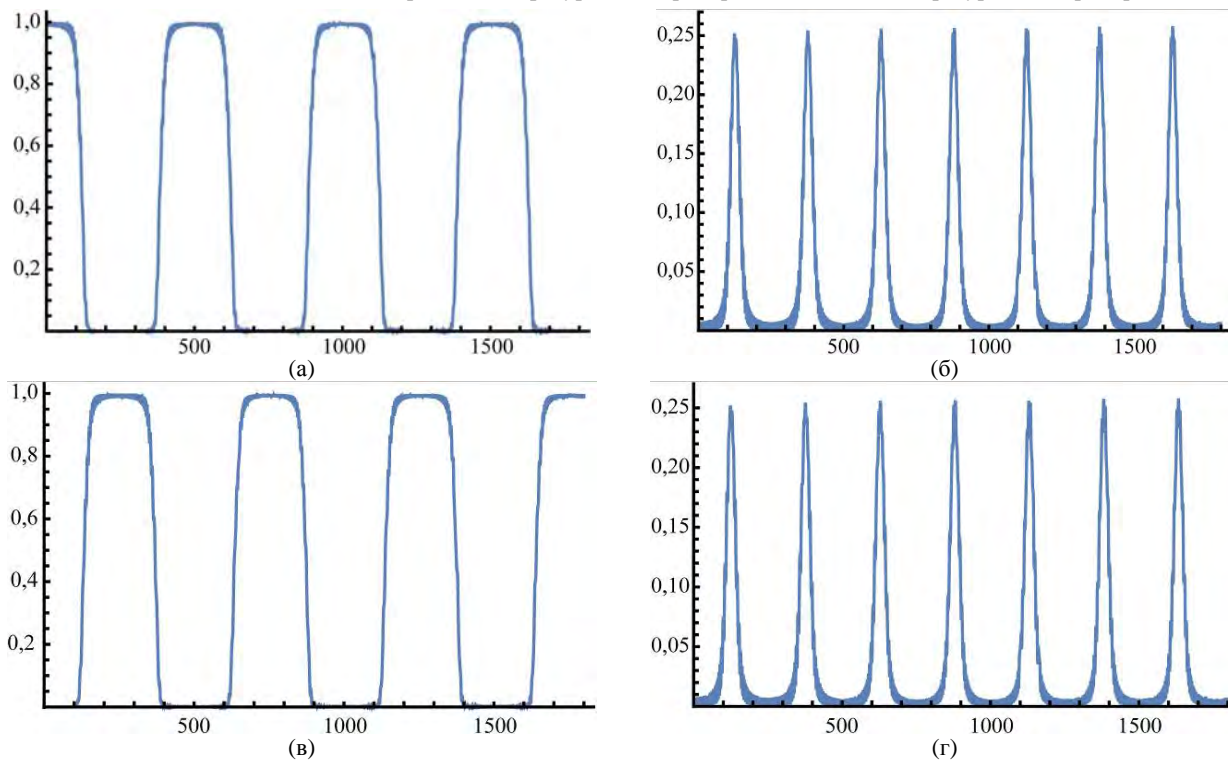


Рис. 2. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на m -м центре циклического тетрамера (в отн. ед. времени $\omega_0 t$) для $\nu = 0,2$, $g = 1,5$, $\Omega = 1/80$, $dE = 6,0$ соответственно: (а) – $m = 1$; (б) – $m = 2$; (в) – $m = 3$; (г) – $m = 4$.

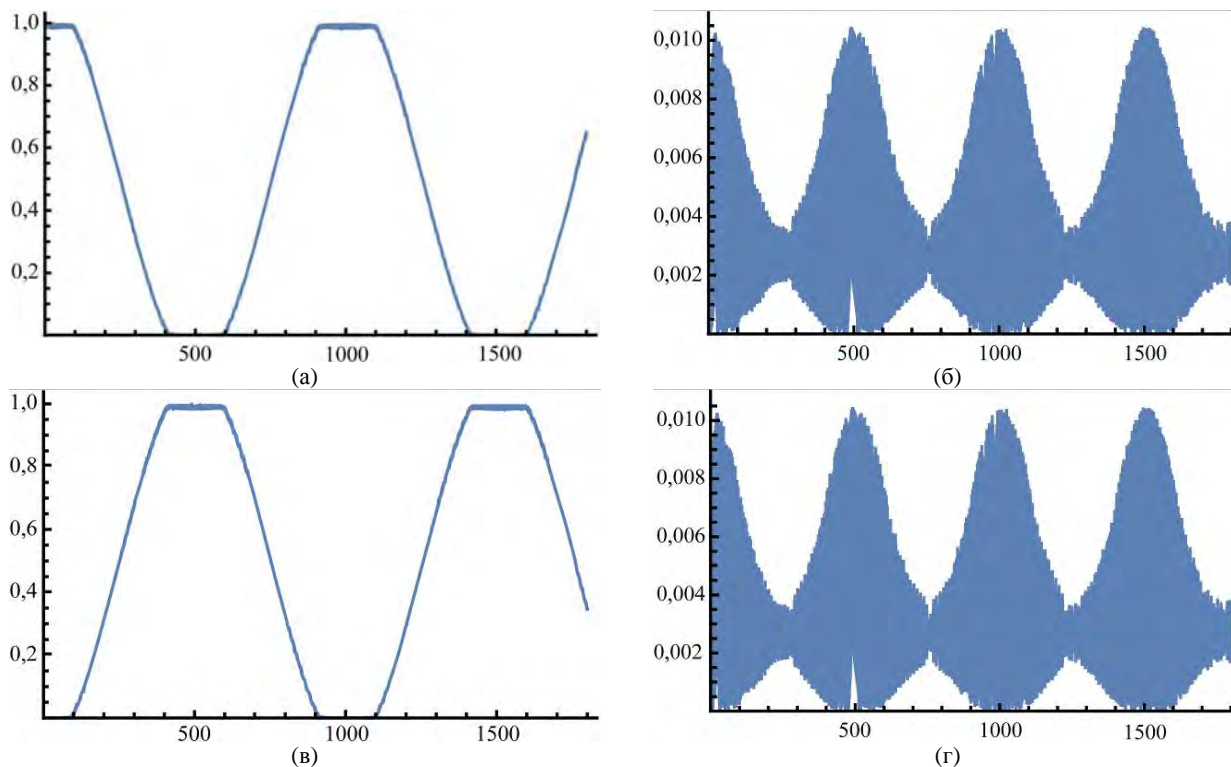


Рис. 3. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на m -м центре циклического тетрамера (в отн. ед. времени $\omega_0 t$) для $\nu = 0,2$, $g = 10$, $\Omega = 1/160$, $dE = 6,0$ соответственно: (а) – $m = 1$; (б) – $m = 2$; (в) – $m = 3$; (г) – $m = 4$.

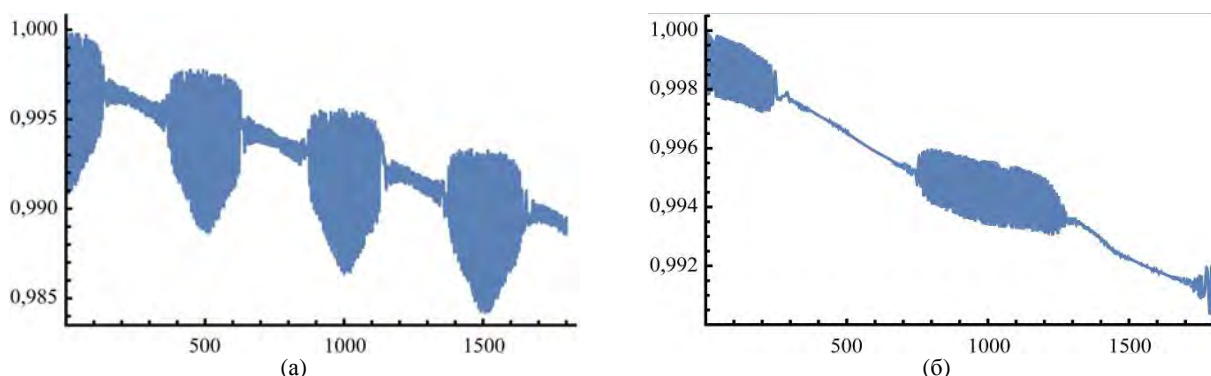


Рис. 4. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на 1-м центре тетрамера (в отн. ед. времени $a_0 t$): (а) – циклический тетрамер $\nu = 0,2$, $g = 10$, $\Omega = 1/80$, $dE = 4,0$ и (б) – линейный тетрамер $\nu = 0,2$, $g = 10$, $\Omega = 1/160$, $dE = 1,5$.

прямой перенос с 1-го на 3-й центр предполагался отсутствующим, так как учитывался только перенос между ближайшими узлами. Рассматриваемая временная зависимость вероятности обнаружения электрона на 1-м и 3-м центрах тетрамера имеет также ступенчатый вид, при этом первоначальное состояние возобновляется через 1000 отн. ед. времени.

Режимы, представленные на рис. 4, соответствуют случаям запирания (длительной локализации) электрона на 1-м центре для тетрамеров, имеющих разную конфигурацию: на рис. 4а – для циклического тетрамера, а на рис. 4б – для линейного тетрамера. Из рис. 4 следует, что даже за 1800 отн. ед. времени электрон остается сильно локализованным на 1-м центре (вероятность обнаружения его не ниже 0,985). Для линейного тетрамера наблюдается в целом подобная картина при частоте поля в два раза ниже, чем для циклического тетрамера, при этом вероятность обнаружения его на 1-м центре еще выше ($\approx 0,99$). Отметим, что скорость изменения этого состояния для обоих типов конфигураций тетрамера очень мала, как это видно на рис. 4, следовательно, тенденция к разблокированию запертого состояния является очень медленной.

Периодические режимы локализации для линейного тетрамера, представленные на рис. 5 и 6, в целом также подобны соответствующим режимам локализации для циклического тетрамера (рис. 2 и 3), только они реализуются при других значениях модельных параметров. Для линейной конфигурации тетрамера 1-й и 4-й центры являются центрами, между которыми осуществляется перенос, а 2-й и 3-й – центрами посредниками. Отметим также, что если в циклическом тетрамере центры посредники (2-й и 4-й) в каждый момент времени в равных долях заселяются, то в линейном тетрамере центры посредники (2-й и 3-й) заселяются с фазовым сдвигом.

Далее проведем сравнение полученных режимов друг с другом. Из результатов численного моделирования следует, что на заданном

временном интервале число реализаций состояния полной локализации на данном центре (1-м или 3-м) растет пропорционально частоте поля. Это, в частности, явно видно при сравнении рис. 2 и 5 или рис. 3 и 6. Следовательно, в динамике электронной локализации частота поля является управляющим параметром, задающим ту частоту, с которой полная локализация электрона на 1-м центре сменяется на полную локализацию его на 3-м центре (рис. 2 и 3) и т.д. С убыванием частоты поля растет период времени t_{switch} ($t_{switch} = t_{loc} + t_{deloc}$), необходимый для переключения локализации на следующий центр. При этом время t_{loc} , в течение которого имеет место полная локализация на данном центре, растет очень слабо, тогда как увеличение времени t_{deloc} , когда электрон делокализован, является значительным. За время t_{deloc} происходит перераспределение электронной плотности в кластере, так что в итоге имеет место установление (переключение) полной локализации электрона на другом центре.

Во всех периодических режимах, как для циклического, так и для линейного тетрамера (см. рис. 2, 3 и рис. 5, 6), характерно, что полная локализация электрона на крайних центрах (то есть вдоль направления действия электрического поля) сменяет друг друга, при этом времена полной локализации t_{loc} на крайних центрах точно равны. Равенство t_{loc} на 1-м центре и t_{loc} на 3-м центре наглядно показывает рис. 2. Это следует из того, что за время равное t_{switch} поле меняет направление на противоположное и перенос электрона с 1-го на 3-й центр, как и обратный перенос (с 3-го на 1-й центр) происходит при уменьшении поля, которое и в начальный момент (уход с 1-го центра) и в момент t_{switch} (возврат на 1-й центр) направлено против направления переноса.

Следует отметить, что, в периодических режимах с частичной локализацией для циклического тетрамера (с участием центров 2 и 4, рис. 2), и для линейного тетрамера (с участием центров 2 и 3, рис. 5) время t_{loc} на центре значительно больше t_{deloc} (более чем в 3 раза). При этом в режимах прозрачности время t_{loc} на

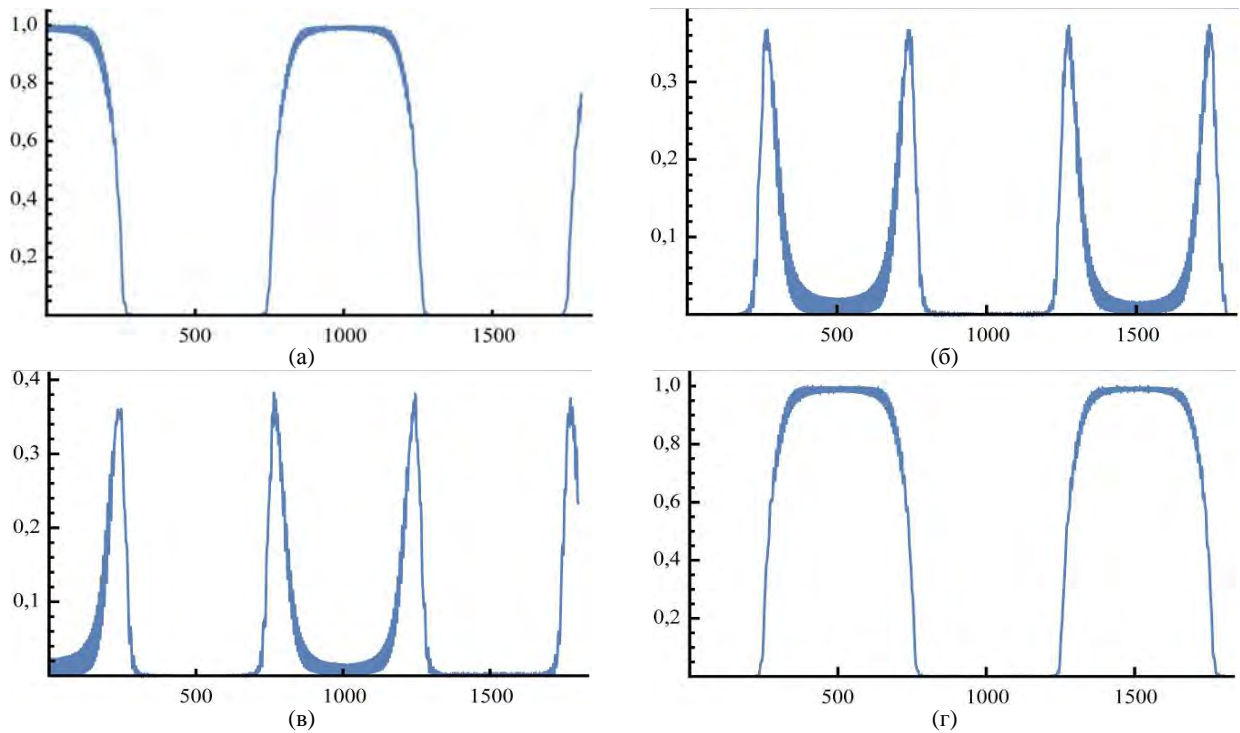


Рис. 5. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на m -м центре линейного тетрамера (в отн. ед. времени $\omega_0 t$) для $\nu = 0,2$, $g = 1,5$, $\Omega = 1/160$, $dE = 4,0$ соответственно: (а) – $m = 1$; (б) – $m = 2$; (в) – $m = 3$; (г) – $m = 4$.

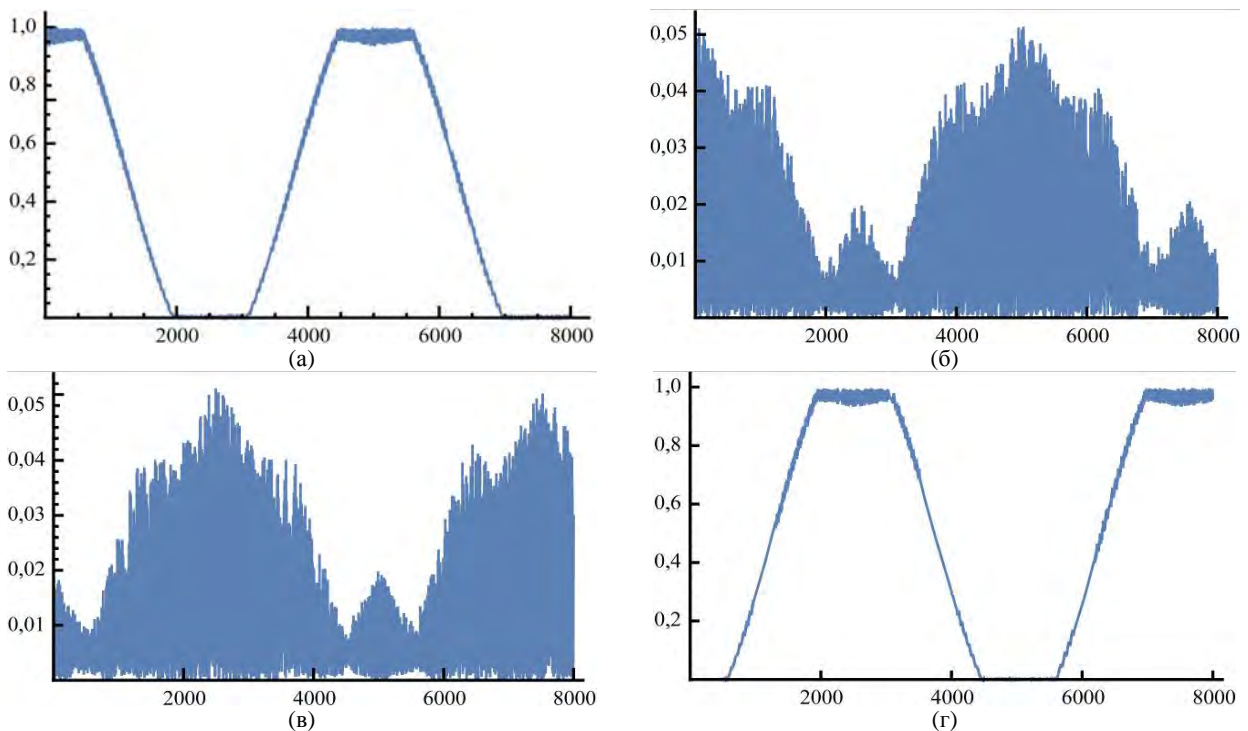


Рис. 6. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на m -м центре линейного тетрамера (в отн. ед. времени $\omega_0 t$) для $\nu = 0,2$, $g = 3,5$, $\Omega = 1/800$, $dE = 1,5$ соответственно: (а) – $m = 1$; (б) – $m = 2$; (в) – $m = 3$; (г) – $m = 4$.

1-м центре примерно равное 200 отн. ед. для циклического тетрамера (рис. 3) и 1000 отн. ед. для линейного тетрамера (рис. 6) практически в 1,5 раза меньше времени делокализации t_{deloc} , то есть электрон полностью уходит с данного центра на другой дольше, чем находится в полностью локализованном состоянии.

Отметим также, что режимы прозрачности для линейного (в диапазоне от 0 до 8000 отн. ед., рис. 6) и циклического (в диапазоне от 0 до

1600 отн. ед., рис. 3) тетрамера полностью подобны внешне, с тем отличием, что частота возобновления локализации у линейного тетрамера ровно в 5 раз меньше, чем у циклического тетрамера. Это явно демонстрирует роль частоты внешнего поля как управляющего параметра. Заметных качественных отличий в электронной динамике на крайних центрах (1-й и 3-й у циклического тетрамера, и 1-й и 4-й у линейного тетрамера) практически нет, а на промежуточных

центрах для обеих конфигураций тетрамера электронная плотность настолько мала, что ее можно не принимать во внимание.

В заключение отметим, что всегда можно так настроить значения параметров тетрамера, чтобы найти равноценные режимы распределения электронной плотности на центрах тетрамера для циклической и линейной конфигураций.

ВЫВОДЫ

Теоретическая модель, сформулированная в работе, позволяет описывать динамику электронной локализации в кластерах с учетом их геометрической конфигурации. В данной работе предложена квантово-механическая модель тетрамерного кластера и получена система дифференциальных уравнений относительно временных зависимостей амплитуд вероятности локализации электрона на каждом из центров тетрамера. Рассмотрены случаи линейной и циклической (плоско-квадратной) конфигураций тетрамера. Численные расчеты для этих двух конфигураций выполнены при условии $g \gg \nu$, то есть рассматривались тетрамеры, в которых центры туннельно-слабосвязанные, а электрон-колебательная связь с лигандным окружением на каждом из центров существенна. Анализ результатов численного расчета показал (при $g \gg \nu$), что, варьируя параметры внешнего электрического поля, в тетрамере могут быть реализованы различные характерные режимы динамической локализации электрона:

- периодический режим переключения электронной плотности между центрами 1 и 3 тетрамера циклического типа, и центрами 1 и 4 тетрамера линейного типа с частичным заселением промежуточных центров: 2 и 4 в циклическом тетрамере, и 2 и 3 в линейном тетрамере;

- режим с эффектом прозрачности промежуточных центров (режим также периодический);

- режим запираания электрона на 1-м центре.

Показана возможность реализации подобных режимов у тетрамеров циклического и линейного типов. В ходе анализа численных данных выяснено, каким образом надо менять модельные параметры для тетрамеров циклического и линейного типов, чтобы у них наблюдались подобные режимы динамики электронной локализации.

Выявлена управляющая роль электрического поля, позволяющая реализовать как режимы с локализацией электрона, так и режимы с делокализацией электрона вдоль направления действия внешнего электрического поля. Показано, как варьирование частоты и амплитуды поля регулирует длительность полной локализации на кластерных центрах и переключает тетрамерный

кластер между состояниями с локализованной и делокализованной электронной плотностью.

Следует отметить, что представленную модель можно легко обобщить для кластеров, с большим числом центров и кластеров, имеющих конфигурации отличные от рассмотренных в этой работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суздаев И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: URSS, 2009. 592 с.
2. De Heer W.A. *Rev Mod Phys*. 1993, **65**(3), 611–676.
3. Brack M. *Rev Mod Phys*. 1993, **65**(3), 677–732.
4. Иванов В.К., Харченко В.А., Ипатов А.Н., Жижикин М.И. *Письма в ЖЭТФ*. 1994, **60**(5), 345–351.
5. Ivanov V.K., Ipatov A.N. and Kharchenko V.A. *JETP*. 1996, **82**(3), 485–492.
6. Calvayrac F., Reinhard P.-G., Suraud E., Ullrich C.A. *Phys Rep*. 2000, **337**(6), 493–578.
7. Gervais B, Giglio E., Ipatov A.N., Douady J. *Comp Mater Sci*. 2006, **35**(3), 359–365.
8. Заславский Г.М., Мейтлис В.П., Филоненко Н.Н. *Взаимодействие волн в неоднородных средах*. Новосибирск: Наука, 1982. 177 с.
9. Kenkre V.M. *Physica D*. 1993, **68**, 153–161.
10. Tsironis G.P., Kenkre V.M. and Finley D. *Phys Rev A*. 1988, **37**(11), 4474–4480.
11. Yaltychenko O.V., Kanarovskii E.Yu. *J Nanoelectron Optoe*. 2015, **10**(5), 653–658.
12. Yaltychenko O.V., Kanarovskii E.Yu. *Proc. SPIE 9258. Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VII, 2015*, p. 92582E.

Поступила 11.02.16

После доработки 01.04.16

Summary

The paper presents a quantum-mechanical model to describe the electron localization dynamics in a tetrameric cluster under the external low-frequency electric field, taking into account the electron-phonon coupling. A system of differential equations concerning the time-dependent amplitude of the electron localization probability at each of the tetramer centers has been developed. The proposed model is used to describe the tetramers of the linear and cyclic (square-planar) configurations. For both types of the tetramer configuration the numerical calculations were performed at the various values of the model parameters. At the same time, this study focuses on the tetramer in which the centers are weakly tunnel-coupled and the electron-vibrational interaction with the ligand environment at each of the centers is essential. A regulating role of the electric field has been identified, the variation of the amplitude and frequency of which allows to implement different electron localization regimes in a cluster by adjusting the duration of the full localization of an electron on the cluster centers and switching a cluster between the states with the localized and delocalized electron.

Keywords: tetrameric cluster, electron localization dynamics, electric field, electron-vibrational interaction, ligand environment.