

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 32.10.Hq, 36.40.Vz, 65.40.gh, 71.15.Mb, 73.22.Dj, 73.30.+y, 73.61.At

Робота виходу електронів з металу та потенціал йонізації металевого кластера, що містить вакансії

В. В. Погосов, В. І. Рева

*Запорізький національний технічний університет,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*

Пропонується метода, у якій комбінуються самоузгоджені розрахунки моновакансії у металі без урахування зовнішньої поверхні та розрахунки в модель стабільного желе для металу з однорідним об'ємом та пласкою поверхнею, але пониженою густиною атомів, зумовленою існуванням дірок-вакансій з відносною концентрацією c_v . Використовуючи c_v як малий параметр, усі енергетичні характеристики можна розвинути у функціональний ряд. Члени розвинення з нульовими степенями c_v відносяться до бездефектного металу, а лінійні за c_v поправки виражено через його характеристики. Пропонується послідовна процедура знаходження потенціалу йонізації великого металевого кластера з радіусом $R_{N,v}$, що складається з N атомів і містить N_v вакансій. У наближенні ефективного середовища для енергії основного стану електронів побудовано теорію збурень за малими параметрами $R_v/R_{N,v}$ та L_v/R_v (R_v та L_v — середня віддаль між вакансіями та довжина розсіяння електронів на вакансії відповідно). Одержані аналітичні залежності можуть бути корисними при проведенні аналізу результатів фотойонізаційних експериментів і для визначення розмірної залежності концентрації вакансій, в тому числі поблизу температури топлення.

Ключові слова: метал, кластер атомів, вакансія, метод функціоналу густини, модель стабільного желе, теорія збурень, робота виходу, потенціал

Corresponding author: Valentin Valterovich Pogosov
E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

*Zaporizhzhya National Technical University,
64 Zhukovsky Str., 69063 Zaporizhzhya, Ukraine*

Please cite this article as: V. V. Pogosov and V. I. Reva, Work Function of Electrons of Metal and Ionization Potential of the Metal Cluster Containing Vacancies, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 3: 285–308 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.03.0285.

йонізації.

A method combining two approaches is proposed. The first one is based on the density-functional theory solution within the stabilized jelly model for a metal monovacancy ignoring an external surface. The second one uses a solution for a defect-free metal in the presence of an external flat surface, but with lowered atomic density. This lowered density of atoms appears due to the existence of superlattice of vacancies with a relative concentration c_v within the defect metal. Using c_v as a small parameter, all metal characteristics are expanded into c_v -series. The zero terms of the expansion correspond to defect-free metal, and linear- c_v corrections are expressed through its characteristics. The consecutive procedure for the calculation of a size dependence of ionization potential and electron affinity for a large spherical metal cluster of radius $R_{N,v}$ containing N atoms and N_v vacancies is presented. Within the scope of the effective-medium approach, the perturbation theory over the small parameters $R_v/R_{N,v}$ and L_v/R_v is proposed for electrons' ground-state energy (R_v is the average distance between the vacancies and L_v is the electron–vacancy scattering length). The profile of effective potential, phase shifts of the scattered wave functions, and electron scattering length previously have been calculated by means of the Kohn–Sham method for a macroscopic metal sample within the stabilized jelly model. Obtained analytical dependences can be useful for both the analysis of results of photoionization experiments and the determination of the size dependences of the vacancy concentration including the vicinity of the melting point.

Keywords: metal, atomic cluster, vacancy, density functional theory, model of stable jelly, perturbation theory, work function, ionization potential.

Предлагается метод, в котором комбинируются самосогласованные решения для моновакансии в металле без учёта внешней поверхности и решение в модели стабильного желе для металла с однородным объёмом и плоской поверхностью, но с плотностью, пониженной вследствие наличия сверхрешётки дырок-вакансий с относительной концентрацией c_v . Используя c_v в качестве малого параметра, все энергетические характеристики раскладываются в функциональный ряд. Нулевые члены разложения относятся к бездефектному металлу, а линейные по c_v поправки выражены через его характеристики. Предлагается последовательная процедура нахождения потенциала ионизации большого металлического кластера радиуса $R_{N,v}$, состоящего из N атомов и содержащего N_v вакансий. В приближении эффективной среды для энергии основного состояния электронов построена теория возмущения по малым параметрам $R_v/R_{N,v}$ и L_v/R_v (R_v и L_v — среднее расстояние между вакансиями и длина рассеяния электрона на вакансии соответственно). Полученные аналитические зависимости могут быть полезными при проведении анализа результатов фотоионизационных экспериментов и для определения размерной зависимости концентрации вакансий, в том числе вблизи температуры плавления.

Ключевые слова: металл, кластер атомов, вакансия, метод функционала плотности, модель стабильного желе, теория возмущения, работа выхода, потенциал ионизации.

(Отримано 5 листопада 2016 р.)

1. ВСТУП

Фазовий перехід з твердого у рідкий стан у 3D-зразках пов'язаний з конфігураційним збуренням — утворенням порожнин-вакансій [1, 2]. Рівноважна концентрація вакансій обчислюється із термодинамічних міркувань при відомій енергії утворення вакансії. Ця величина може бути одержана із спектру анігіляції позитронів, локалізованих у вакансії. Концентрація вакансій при цьому залишається довільним параметром [3].

Експериментально встановлено, що температура топлення окремих кластерів зменшується зі зменшенням їх розмірів. У процесі топлення дифузія поверхневих вакансій в об'єм більш вигідна для кластерів з незаповненими електронними оболонками, ніж для магнічних кластерів [4]. Згідно [5, 6] вважається, що поблизу температури топлення енергія утворення вакансій тим менше, чим менше кластер, а концентрація вакансій не залежить від його розміру. Проте, незважаючи на детальні мас-спектрометричні та калориметричні дослідження процесу передтоплення і топлення кластерів (див., наприклад [4, 7, 8]), питання розмірної залежності енергії утворення вакансій, їх концентрації та зв'язку з процесом топлення залишається відкритим.

Вперше мас-спектрометричні вимірювання енергії дисоціації йонізованих кластерів Na_N^+ проведені в [9], для Al_N^+ в [10], а для Li_N^+ в [11]. За такими даними, а також вимірним потенціалом йонізації, традиційно розраховується енергія когезії нейтральних кластерів. Тому однією із актуальних задач, які можна сформулювати у зв'язку з топленням малорозмірних агрегатів, є визначення їх потенціалу йонізації.

Нещодавно потенціал йонізації Al_N ($N = 32-95$) і його температурна залежність в діапазоні 65–230 К вимірювалися в [12]. Зі зростанням температури відзначається в середньому незначне ($\cong 10$ меВ) зменшення потенціалу йонізації. Температура топлення таких кластерів перебуває в інтервалі 600–700 К [7, 8].

Для кластерів з кінцевим числом атомів, енергія зв'язку визначається чисельними методами. Для великих кластерів, енергія зв'язку зазвичай визначається виходячи з енергії основного стану в об'ємному конденсованому матеріалі з урахуванням першої розмірної поправки $\sim R_N^{-1}$, обумовленої кривизною поверхні [13, 14].

У даній роботі розроблено процедуру, що є придатною для обчислення роботи виходу електронів з металу, потенціалу йонізації та енергії прилипання електронів металевих кластерів, які містять вакансії.

На трансляційній симетрії ґратниці твердого тіла базується роз-

рахунок роботи виходу. Тому, щоб врахувати вплив вакансій на роботу виходу, доводиться припустити їх періодичне розташування у вигляді «надгратниці» в металі (рис. 1). Лише в цьому випадку можна говорити про вакансійне зміщення дна зони електронної провідності.

Складність полягає в тому, що об'єм металу, внаслідок наявності вакансій, є неоднорідним, тому методом функціоналу густини в моделю жєле потрібно вирішувати тривимірну задачу. У одновимірній задачі неможливо одночасно описати набір сферично-симетричних вакансій і пласку зовнішню поверхню металу.

Можна запропонувати підхід, в якому комбінуються рішення для моновакансії в металі без урахування зовнішньої поверхні, а також рішення для металу з однорідним об'ємом, але зниженою густиною внаслідок наявності надгратниці вакансій. У цьому випадку ефективна робота виходу електронів W_{eff} з металу може бути представлена у вигляді суми

$$W_{\text{eff}} = W + \delta W_v, \quad (1)$$

де W — характеристика, що традиційно розраховується методом функціоналу густини та складається з об'ємної компоненти і поверхневого дипольного бар'єру. Величина δW_v в (1) — це вакансійний внесок в об'ємну компоненту роботи виходу. В рамках методу Кона–Шема і моделю стабільного жєле в роботі [15] самоузгоджено вирішена задача про розсіяння електронів на моновакансії в металах. Обчислені фази розсіяння і представлення системи вакансій як «надгратниці» в металі уможливили знайти зміщення енергії основного стану електронів в об'ємі металу.

Методично завдання вирішується в три етапи. На першому етапі для напівнескінченного 3D-металу з пласкою поверхнею (радіус кривизни дорівнює нулю) методом Кона–Шема розраховуються всі його характеристики, включаючи енергію утворення об'ємної моновакансії [15]. Другий — на основі підходу робіт [16, 17] пропонується метод визначення роботи виходу, залежно від концентрації вакансій, заснований на функціональному розвиненні. На третьому — пропонується метод побудови асимптотичної розмірної залежності енергії прилипання електрона і потенціалу йонізації сферичного металевого кластера, що містить вакансії.

2. РОБОТА ВИХОДУ ЕЛЕКТРОНІВ З 3D-МЕТАЛУ, ЩО МІСТИТЬ ВАКАНСІЇ

Запишемо великий термодинамічний потенціал $\Omega[n]$ системи метал–вакуум з тиском P та об'ємом V , у вигляді функціоналу неоднорідної електронної концентрації $n(\mathbf{r})$:

$$\Omega[n] = G[n] - \mu \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) + (e/2) \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) [n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] - \Delta \bar{\varepsilon} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \quad (2)$$

$$+ \langle \delta v \rangle_{ws} \int d\mathbf{r} \theta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) [n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] = PV.$$

Перший доданок в (2), — $G[n]$, — універсальний функціонал, що відповідає моделю звичайного желе з енергією $\varepsilon_J = \varepsilon_t + \varepsilon_{xc}$, що припадає на один електрон, μ — хімічний потенціал електронів, третій доданок враховує електростатичну взаємодію в неоднорідному металі (e — одиничний позитивний заряд), останні два доданки враховують структуру йонної підсистеми [18]. Розподіл позитивного заряду $\rho(\mathbf{r})$ задається однорідним всередині металу і рівним нулю поза ним. Вектор \mathbf{R} відповідає межі метал–вакуум, $\theta(x)$ — одинична ступінчаста функція.

Позначимо рискою зверху значення величин в об'ємі однорідного металу. Енергія на один електрон в об'ємі складається з компоненти звичайного желе, Маделунгової енергії та псевдопотенціальної поправки:

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_J + \Delta \bar{\varepsilon}, \quad \Delta \bar{\varepsilon} = \varepsilon_M(\bar{n}) + \bar{w}_R(\bar{n}, r_c),$$

$$\langle \delta v \rangle_{ws} = \bar{n} \frac{\partial \Delta \bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}} = \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_M + \bar{w}_R, \quad \bar{w}_R = 2\pi e^2 \bar{n} r_c^2,$$

$$\varepsilon_M(\bar{n}) = -\frac{9Ze^2}{10r_0}, \quad \tilde{\varepsilon} = -\frac{2}{3} \varepsilon_M, \quad (3)$$

де \bar{w}_R — усереднена по комірни Вігнера–Зайтца (радіуса $r_0 = Z^{1/3} r_s$) різниця між псевдопотенціалом йона і електростатичним потенціалом однорідного позитивно зарядженого фону, r_c — радіус Ашкрофтового псевдопотенціалу, $\varepsilon_M(\bar{n})$ — Маделунгова енергія точкових йонів з валентністю Z , занурених у однорідний, негативно заряджений фон, $\tilde{\varepsilon}$ — власна електростатична енергія однорідного негативно фону всередині комірки. Концентрація електронів задовольняє умові $4\pi r_s^3 \bar{n} / 3 = 1$.

Внаслідок механічної рівноваги металу з вакуумом, тиск в його об'ємі $P = -\bar{n}^2 (\partial \bar{\varepsilon} / \partial \bar{n}) = 0$. Звідси впливають співвідношення

$$\frac{d\bar{\varepsilon}_J}{d\bar{n}} = -\frac{\partial \Delta \bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}}, \quad \langle \delta v \rangle_{ws} = -\bar{n} \frac{d\bar{\varepsilon}_J}{d\bar{n}}. \quad (4)$$

З першого співвідношення в (4) знаходиться рівноважне значення $r_c(\bar{n})$ [18].

Для напівнескінченного металу (вісь x перпендикулярна поверхні поділу метал ($x \leq 0$)–вакуум ($x > 0$)) рівноважний розподіл $n(x)$ задовольняє Ойлеровому рівнянню:

$$\mu(x) = e\phi(x) + \langle \delta v \rangle_{ws} \theta(-x) + (\delta G / \delta n(x)) = \text{const}, \quad (5)$$

а електростатичний потенціал $\phi(x)$ — Пуассоновому рівнянню

$$d^2\phi/dx^2 = -4\pi e[n(x) - \rho(x)], \quad \rho(x) = \bar{n}\theta(-x), \quad \phi(+\infty) = 0. \quad (6)$$

З умови $\mu(x) = \text{const}$ впливає рівнозначність вибору координати в (5). Зручно прийняти $x = -\infty$, де градієнтні доданки обертаються у нуль. Тоді робота виходу електронів може бути знайдена як

$$W = -\mu(-\infty) \equiv -\bar{\mu}. \quad (7)$$

Проведемо порівняння між суцільним металом і металом, що містить вакансії. Механізм утворення вакансій тут неважливий. Це може бути механізм за Шоттки або «видування» вакансій, запропонований в [19]. Важливо, що число атомів в зразку настільки велике, що у міжвакансійному об'ємі густина речовини така ж, як і в суцільному зразку.

Проведемо усереднення концентрації зарядів по вакансійній надгратниці (рис. 1). В результаті цього, умова електронейтральності в об'ємі «нового, бездефектного» металу має вигляд

$$\bar{n} = \bar{\rho} = Z\bar{n}_a/(1 + c_v), \quad (8)$$

де n_a — концентрація атомів, c_v — відносна концентрація вакансій (безрозмірний малий параметер).

Проводячи розкладання в ряд по малим c_v в умові (8) та обмежуючись нульовою та першою ступенями малости за c_v , запишемо

$$\bar{n} = \bar{n}^0 + \bar{n}^1 c_v, \quad \bar{n}^1 = -\bar{n}^0, \quad (9)$$

де \bar{n}^0 — концентрація електронів суцільного металу ($c_v = 0$).

За аналогією з роботами [16, 17], в яких розвинуто метод визначення розмірних поправок енергетичних характеристик сферичних кластерів радіуса R в модель стабільного желе ($1/R$ — розмірний малий параметер), запишемо характеристики металу, що містить вакансії, у вигляді

$$\begin{aligned} n(x) &= n^0(x) + n^1(x)c_v + \dots, & \rho(x) &= \rho^0(x) + \rho^1(x)c_v + \dots, \\ \phi(x) &= \phi^0(x) + \phi^1(x)c_v + \dots, & \mu(x) &= \mu^0(x) + \mu^1(x)c_v + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Це уможливило розвинути рівняння (5) і (6) у функціональний ряд. Обмежившись нульовим і першим порядком розвинення (верхні індекси «0» і «1» відповідно), маємо

$$\mu^0(x) = e\phi^0(x) + \frac{\partial g^0}{\partial n^0} + \langle \delta v \rangle_{ws}^0 \theta(-x) + \text{gradient terms},$$

$$\mu^1(x) = e\phi^1(x) + n^1(x) \frac{\partial^2 g^0}{\partial (n^0)^2} + \bar{n}^1 \frac{\partial \langle \delta v \rangle_{ws}^0}{\partial \bar{n}^0} \theta(-x) + \text{gradient terms}, \quad (11)$$

$$\frac{d^2 \phi^{0,1}(x)}{dx^2} = -4\pi e [n^{0,1}(x) - \rho^{0,1}(x)], \quad \phi^{0,1}(+\infty) = 0. \quad (12)$$

У виразах (11) $g^0 \equiv n^0(x)\epsilon(n^0(x))$ — об'ємна густина енергії у наближенні локальної густини (LDA).

При $x = -\infty$, одержуємо

$$\begin{aligned} \bar{\mu}^0 &= e\bar{\phi}^0(x) + \frac{\partial \bar{g}^0}{\partial \bar{n}^0} + \langle \delta v \rangle_{ws}^0 = -W^0, \\ \bar{\mu}^1 &= e\bar{\phi}^1 + \bar{n}^1 \frac{\partial^2 \bar{g}^0}{\partial (\bar{n}^0)^2} + \bar{n}^1 \frac{\partial \langle \delta v \rangle_{ws}^0}{\partial \bar{n}^0} = \\ &= e\bar{\phi}^1 + \bar{n}^1 \left[\bar{n}^0 (\bar{\epsilon}_{sj}^0)'' + (\bar{\epsilon}_j^0)' \right] = -W^1 / c_v, \end{aligned} \quad (13)$$

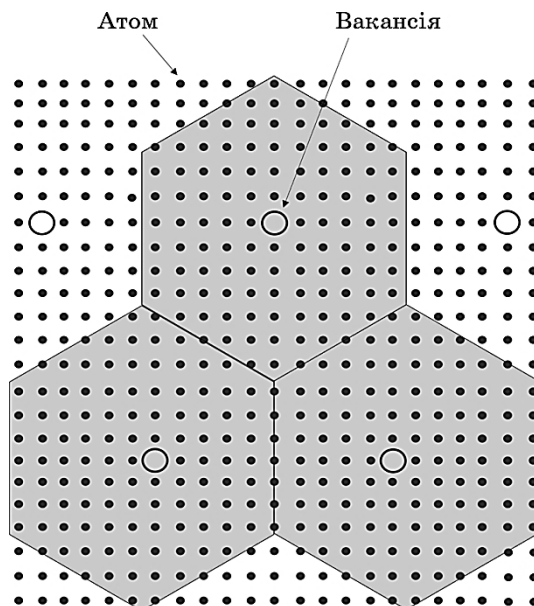


Рис. 1. Ілюстрація надґратниці вакансій, $c_v \cong 10^{-3}$. У моделю елементарна комірка-багатогранник вакансійної надґратниці традиційно замінюється на сферу того ж об'єму.

Fig. 1. Illustration of the vacancy superlattice; $c_v \cong 10^{-3}$. In the model, a unit cell-polyhedron of vacancy superlattice is traditionally replaced by the sphere of the same volume.

$$W = W^0 + W^1.$$

Інтегрування в (12) приводить до

$$\bar{\phi}^{0,1} = -4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x \left[n^{0,1}(x) - \rho^{0,1}(x) \right]. \quad (14)$$

Внаслідок того, що вакансійне зміщення електростатичного потенціалу в об'ємі $\bar{\phi}^1$ обумовлене лише зменшенням середньої концентрації електронів та йонів в металі, по аналогії з самостиснутими кластерами [16, 17], де ефект зворотній, замість (14) запишемо

$$\bar{\phi}^1 = \bar{n}^1 (\bar{\phi}^0)'. \quad (15)$$

Тут і далі штрих «'» означає похідну по \bar{n}^0 .

Використовуючи вираз $B^0 = (\bar{n}^0)^3 (\bar{\epsilon}^0)''$ для об'ємного модуля стискання, а також формули (9) і (15), остаточно одержуємо для

$$W^1 = - \left[e \bar{n}^0 (\bar{\phi}^0)' + \left(\frac{B^0}{\bar{n}^0} + \bar{n}^0 (\bar{\epsilon}_j^0)' \right) \right] c_v. \quad (16)$$

В результаті такого підходу вакансійний внесок у роботу виходу електрона виражається тільки через характеристики бездефектного металу.

У наведених вище точних формулах єдині величини, які вимагають самоузгоджених обчислень — це значення електростатичного потенціалу в об'ємі далеко від геометричної межі металу $\bar{\phi}^0$ та його похідна $(\bar{\phi}^0)'$. У таблиці 1 наведено значення компонент формул в залежності від температури. Як ми бачимо, внесок від поверхневого бар'єру $\sim (\bar{\phi}^0)'$ в W^1 дуже значний. Він конкурує в (16) з об'ємним внеском (сума доданків в круглих дужках). При нагріванні металів в твердому стані, зміна розрахованих величин приведена на одну вакансію, становить відсотки.

Для бездефектних Al та Na $W^0 = 4,30$ еВ і $W^1 = 2,93$ еВ відповідно. Нижче, згідно з (1), запишемо

$$W_{\text{eff}} = W_{\text{eff}}^0 + W_{\text{eff}}^1, \quad (17)$$

$$W_{\text{eff}}^0 = W^0, \quad (18)$$

$$W_{\text{eff}}^1 = W_1 + \delta W_v, \quad (19)$$

де

$$\delta W_v = -A c_v. \quad (20)$$

На основі чисельного розв'язання задачі про розсіяння електро-

нів на вакансійному потенціалі [15] одержано значення: $A = 12,9$ еВ для Al ($r_s^0 = 2,07a_0$) та $A = 4,10$ еВ для Na ($r_s^0 = 3,93a_0$). В цілому, величини W^1 та W_{eff}^1 від'ємні за знаком. Майже у всіх випадках левову частку ефекту становить величина δW_v (табл. 1).

Використовуючи величину енергії утворення вакансії $\varepsilon_v = 0,66$ еВ [20] і термодинамічне визначення відносної рівноважної концентрації вакансій, для Al в точці топлення одержано значення $c_v(T_m) \cong \cong 10^{-3}$ [21]. Отже, внесок рівноважних об'ємних вакансій в роботу виходу електронів становить приблизно 0,018 еВ. За даними роботи [22], величина концентрації повинна бути значно вище, тоді, відповідно, й ефект від вакансій збільшиться у багато разів.

3. ЗАГАЛЬНІ СПІВВІДНОШЕННЯ ДЛЯ ПОТЕНЦІЯЛУ ЙОНІЗАЦІЇ КЛАСТЕРА

Радіус сферичного кластера, який містить N атомів ϵ

$$R_N = N^{1/3}r_0. \tag{21}$$

Потенціал йонізації і енергія прилипання електронів за визначенням мають вигляд:

$$IP_N = E_{N^*}^{N-1}(R_N) - E_{N^*}^N(R_N), \tag{22}$$

ТАБЛИЦЯ 1. Величини (в еВ), виділені з розрахунків методом Кона–Шема для бездефектного металу в моделю стабільного желе [17], вакансійний внесок в роботу виходу електронів W^1 (16), а також W_{eff}^1 (19), розраховані для різних температур; a_0 — Борів радіус.

TABLE 1. The quantities (in eV) extracted from the Kohn–Sham calculation for defect-free metal in stabilized jelly model [17] and the results for the vacancy corrections to the electron work function W^1 (16) and W_{eff}^1 (19) for different temperatures; a_0 is the Bohr radius.

	r_s^0, a_0	T, K	$-e\bar{n}^0(\bar{\phi}^0)'$	B^0/\bar{n}^0	$\bar{n}^0(\bar{\varepsilon}_J^0)'$	$-W^1/c_v$	$-W_{\text{eff}}^1/c_v$
Al	2,055	0	3,0353	5,6588	2,5421	5,1656	–
	2,070	300	2,9907	5,4195	2,4882	4,9172	17,8
	2,078	466	2,9678	5,2893	2,4602	4,7817	–
	2,101	933*	2,9026	4,9476	2,3814	4,4264	–
Na	3,906	0	0,8281	2,0227	0,0925	1,2871	–
	3,959	186	0,8056	1,8636	0,0723	1,1303	5,23
	3,990	293	0,7725	1,7725	0,0611	1,0682	–
	4,012	371*	0,7838	1,7201	0,0532	0,9895	–

* T_m — температура топлення (melting temperature).

$$IP_N = E_N^{N_e-1}(R_N) - E_N^{N_e}(R_N),$$

де $E_N^{N_e+1}/E_N^{N_e-1}$ — загальні значення енергії сфери з надлишковим зарядом $+e/-e$. Тут $N_e = ZN$ — повне число валентних електронів в нейтральному кластері.

Основою даного підходу є розкладання хімічного потенціалу валентних електронів нейтрального кластера за ступенями оберненого радіуса R_N^{-1} [16,17] і відповідне розкладання питомої поверхневої енергії σ (liquid drop model):

$$\begin{aligned}\mu(R_N) &= \mu_0 + \frac{\mu_1}{R_N} + \frac{\mu_2}{R_N^2} + O(R_N^{-3}), \\ \sigma(R_N) &= \sigma_0 + \frac{\sigma_1}{R_N} + \frac{\sigma_2}{R_N^2} + O(R_N^{-3}),\end{aligned}\tag{23}$$

де величини μ_0 та σ_0 відповідають пласкій поверхні ($R_N \rightarrow \infty$). Тут $\mu_0 = \mu^0$ (див. (13)).

З умови механічної рівноваги кластера в [23, 24] одержано правила сум, зокрема

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \frac{2\sigma_0}{\bar{n}}, \\ \mu_2 &= \frac{2\sigma_1}{\bar{n}} - \frac{\mu_1^2 \bar{n}}{2B_0} \equiv \mu_1 \left(\delta_1 - \frac{\sigma_0}{B_0} \right),\end{aligned}\tag{24}$$

де $\delta_1 = \sigma_1/\sigma_0$.

Нагадаємо дискусію в літературі про коефіцієнти α і β перших розмірних поправок потенціалу йонізації та енергії прилипання

$$\begin{aligned}IP_N &= W_0 + \alpha \frac{e^2}{R_N}, \\ EA_N &= W_0 - \beta \frac{e^2}{R_N}.\end{aligned}\tag{25}$$

Величини $\alpha = 3/8$ та $\beta = 5/8$ були одержані з використанням сил зображення. Потім було з'ясовано, що величини $\alpha = 1/2 - \mu_1/e^2$ та $\beta = 1/2 + \mu_1/e^2$ містять параметер μ_1 , характерний для кожного матеріалу, точно так само як і W_0 [14].

Якщо в кластері міститься N_v вакансій, тоді його радіус

$$R_{N,v} = (N + N_v)^{1/3} r_0 \approx R_N (1 + c_v/3),\tag{26}$$

а відносна концентрація вакансій $c_v = N_v/N = (r_0/R_v)^3$, де R_v — радіус

надгратниці Вігнера–Зайтца, що припадає на одну вакансію в кластері (рис. 1). Передбачається, що $R_{N,v} \gg R_v$.

За аналогією для кластера з вакансіями в асимптотичному наближенні використовуємо вирази

$$\begin{aligned} IP_{N,v} &= W_{\text{eff}} - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} + \frac{e^2}{2C_{N,v}}, \\ EA_N &= W_{\text{eff}} - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} - \frac{e^2}{2C_{N,v}}, \end{aligned} \quad (27)$$

де W_{eff} задано (1) та (19). Останній доданок у (27) — енергія одноразово зарядженої сфери з електричною ємністю

$$C_{N,v} = R_{N,v} \approx C_N(1 + c_v/3) \quad (28)$$

у відповідності з визначенням (26).

4. ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ У КОМІРКОВОМУ НАБЛИЖЕННІ

Розділимо умовно кластер на N_v сферичних надкомірок Вігнера–Зайтца радіуса R_v по числу вакансій, $N_v R_v^3 = R_{N,v}^3$. Muffin-tin-потенціал надкомірки замінюється на сферично симетричний (рис. 1).

Хвильова функція основного стану електрона в кластері, що складається з N атомів і N_v вакансій, визначається хвильовим рівнянням

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \left[v_{\text{eff}}(r) + \sum_{i=1}^{N_v} \delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon_b \Psi(\mathbf{r}), \quad (29)$$

в якому вакансії центровані в точках \mathbf{R}_i ; $R_i < R_{N,v}$. Одноелектронний ефективний потенціал (попередньо обчислений в моделю стабільного желе) навмисно розділений таким чином, що сферично симетричний потенціал $v_{\text{eff}}(r)$ формує дно зони провідності і зовнішній поверхневий бар'єр, а $\delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ формує i -вакансію (рис. 2). Енергетична щілина ε_b зумовлена зсувом енергії основного стану внаслідок наявності вакансій.

Припустимо, що потенціалне поле має «сферичну періодичність». Тоді, як це прийнято в теорії конденсованого стану, зручно представити хвильову функцію електрона в основному стані $\Psi(\mathbf{r})$ у вигляді добутку двох функцій

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_c(\mathbf{r})u(\mathbf{r}). \quad (30)$$

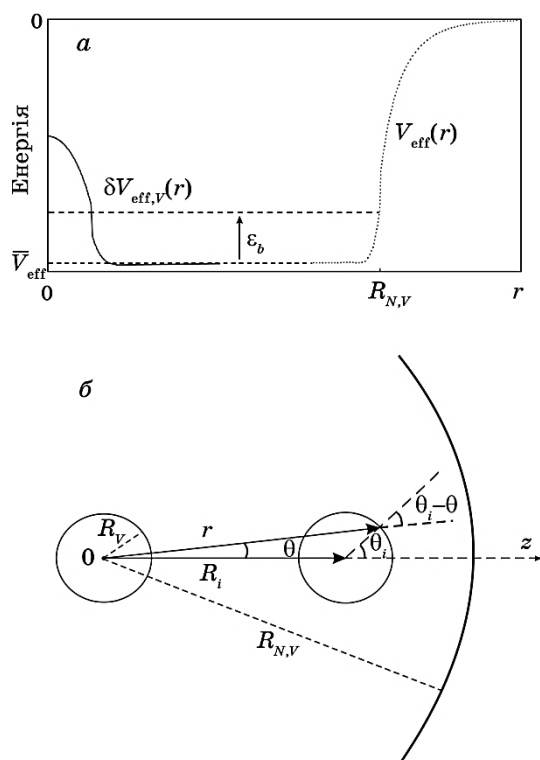


Рис. 2. Енергетична діаграма кластера з вакансією в центрі (а) і схема для обчислення поверхневого інтеграла i -ї комірки в теорії збурень (б).

Fig. 2. Energy diagram for cluster of atoms with the centred vacancy (a) and scheme for calculation of the integral over surface of i -th cell (b).

Функція $\psi_c(\mathbf{r})$, яка змінюється на масштабі всього кластера, модулюється на міжвакансійних відстанях функцією $u(\mathbf{r})$. Функція $u(\mathbf{r})$ всередині надкомірки, центрованої, наприклад, в точці \mathbf{R}_i , буде збігатися з хвильовою функцією $u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$, що задовольняє рівнянню Шредінгера в надкомірці Вігнера-Зайтца

$$u(\mathbf{r}) = u_{\text{WS}}, r \leq R_v. \quad (31)$$

Далі величину ϵ_b представимо у вигляді суми

$$\epsilon_b = \epsilon^{(0)} + \epsilon^{(1)}, \quad (32)$$

де

$$\epsilon^{(0)} = T_0 + \langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v} + W^1 \equiv W_{\text{eff}}^1. \quad (33)$$

В формулі (33) T_0 — енергія основного стану електрона, що обчислюється у наближенні потенціалу нульового радіуса, $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ — усереднений за об'ємом кластера внесок потенціальної енергії від електрон-вакансійного потенціалу $\delta v_{\text{eff},v}(r) \equiv v_{\text{eff},v}(r) - \bar{v}_{\text{eff}}$, де самоузгоджений одноелектронний профіль потенціалу $v_{\text{eff},v}(r)$ обчислено за методом Кона–Шема в присутності вакансії, \bar{v}_{eff} — положення дна зони провідності за відсутності вакансії (рис. 2, а).

Мірою радіуса дії потенціалу нульового радіуса є довжина розсіювання електронів L_v (вона ж є і радіусом псевдопотенціалу для s -фази розсіювання) на вакансійному потенціалі. Для електрона вакансія представляє потенціальний бар'єр, тому $L_v > 0$ ($L_v = 1,85a_0$ і $1,93a_0$ для Na і Al відповідно). Якщо $R_{N,v} \gg L_v$, взаємодія електрона з вакансіями може бути описана за допомогою оптичного наближення Фермі:

$$T_0 = \frac{3\hbar^2 L_v}{2mr_0^3} c_v. \quad (34)$$

Середнє поле надгратниці. Енергія основного стану електрона, наприклад, в центральній комірці ($\mathbf{R}_i = 0$, рис. 1) визначається рішенням рівняння Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r}) - T_0(R_{N,v}) \right] u_{\text{WS}}(r) = 0 \quad (35)$$

з крайовими умовами

$$\nabla u_{\text{WS}}(r) \Big|_{r=R_v} = 0, \quad (36)$$

тобто $u_{\text{WS}}(r)$ поводиться як пласка хвиля на межі комірки.

Розв'язок рівняння (35) може бути спрощене шляхом заміни потенційного профілю в комірці на другу крайову умову

$$u_{\text{WS}}(r) \Big|_{r=L_v(R_{N,v})} = 0. \quad (37)$$

Для цього має виконуватися нерівність $L_v(R_{N,v})/R_v \ll 1$. Величина $L_v(R_{N,v})$ є довжиною розсіювання електрона на вакансії у кластері.

Підстановка виразу для хвильової функції електрона

$$u_{\text{WS}}(r) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sin(q_0 [r - L_v(R_{N,v})])}{q_0 r} \quad (38)$$

у другу крайову умову приводить до рівняння

$$[q_0(R_v - L_v)] - q_0 R_v = 0, \quad (39)$$

з якого знаходиться

$$T_0 = \frac{\hbar^2 q_0^2}{2m}. \quad (40)$$

Такий підхід вперше використаний в роботі [25].

Розмірна залежність T_0 автоматично встановлюється із залежності $L_v(R_{N,v}) = L_v + O(R_N^{-3})$ [26]. Внаслідок цього можна знехтувати слабкою залежністю T_0 та $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ від $R_{N,v}$.

Слід зазначити, що обчислення за (39) і (34) узгоджуються одне з одним тим краще, чим менше c_v . Розв'язок рівняння (20) у надкомірці для Al при $c_v = 0,01$ і $0,05$ приводить до значень $T_0 = 0,0388$ еВ і $0,2535$ еВ відповідно. Вираз (34) дає менші значення ($T_0 = 0,0296$ еВ і $0,1480$ еВ), що вказує на меншу точність оптичного наближення.

Величина $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ визначається виразом

$$\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v} = \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}) \delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = \frac{3c_v}{4\pi r_0^3} \int_0^{R_v} dr 4\pi r^2 \delta v_{\text{eff},v}(r), \quad (41)$$

у якому зручно підставити $R_v = r_0 c_v^{-1/3}$.

Теорія збурень. Використовуючи рішення рівняння Шредингера в комірці і вираз (33), можна записати рівняння для функції $\psi_c(r)$. Підставимо (30) і (35) у рівняння (29), яке після простих перетворень може бути переписано у вигляді

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\nabla u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla + v_{\text{eff}}(r) \right] \psi_c(\mathbf{r}) = \varepsilon^{(1)} \psi_c(\mathbf{r}). \quad (42)$$

Рівняння (42) містить «потенціальний» профіль у вигляді перехресного доданку. Перехресний доданок в (42) може бути врахований за теорією збурень. Раніше подібна процедура виконувалася з метою визначення енергії основного стану та ефективної маси електронів і позитронів в нескінченних металах. В [27, 28] теорія збурень будувалася на базисі коміркових хвильових функцій, а $\psi_c(\mathbf{r})$ вибиралася у вигляді плоскої хвилі. В [29] використовувалося розкладання $\psi_c(\mathbf{r})$ по плоским хвилям в кристалі. У нашому випадку увагу акцентовано на крайових умовах для $\psi_c(\mathbf{r})$ на поверхні, що приводить до дискретного енергетичного спектру електронів.

Визначимо енергію електрона в потенціальній ямі $v_{\text{eff}}(r)$ всього кластера, вважаючи яму глибокою. Тоді крайова умова для рівнян-

ня (42) має вигляд

$$\Psi_c(\mathbf{r}) \Big|_{r=R_{N,v}} = 0. \quad (43)$$

Після розкладання $\psi_c(\mathbf{r})$ по базису хвильових функцій нескінченно глибокої ями, енергія $\varepsilon^{(1)}$ може бути представлена в зручній для подальших обчислень формі

$$\varepsilon^{(1)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR_{N,v}^2} + \langle \delta V(r) \rangle, \quad (44)$$

при цьому, в якості збурення в (42) обрано оператор

$$\delta V(r) = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\nabla u_{WS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{WS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla. \quad (45)$$

Діагональний матричний елемент являє собою поле $\delta V(r)$, усереднене за основним станом з квантовими числами $n_r = 1, l = 0$

$$\langle \delta V(r) \rangle = \int_{r < R_{N,v}} d\mathbf{r} \psi(r) \delta V(r) \psi(r), \quad (46)$$

де

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{R_{N,v}}} \frac{\sin(\pi r / R_{N,v})}{r}. \quad (47)$$

Безпосередня оцінка дає несподіваний результат:

$$\langle \delta V(r) \rangle \approx \left\langle \left(R_v \frac{\nabla u_{WS}}{u_{WS}} \right) (R_{N,v} \psi \nabla \psi) \right\rangle \approx \frac{\hbar^2}{mR_v^2} \frac{R_v}{R_{N,v}}, \quad (48)$$

де кутові дужки означають інтегрування за об'ємом кластера.

Така оцінка, здавалося б, вказує на порушення ієрархії в розкладанні (44), тому що, на перший погляд, $\langle \delta V(r) \rangle$ має порядок $(R_v R_{N,v})^{-1}$, в той час як перехресний доданок має порядок R_N^{-2} . Однак інтегрування по кутах в (48) вводить новий малий параметер

$$\xi = \frac{L_v}{R_v} = \frac{L_v}{r_0} c_v^{1/3} \ll 1, \quad (49)$$

і в результаті з'являється додатковий множник, пропорційний добутку $(R_v/R_{N,v})\xi$, тобто другий малий параметер.

Внаслідок того, що збурення $\delta V(r)$ відбувається на масштабі комірки, в (48) буде логічним перейти до інтегрування по комірці і скористатися Гріновою формулою

$$\begin{aligned}
\langle \delta V(r) \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \int_{L_v < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < R_v} d\mathbf{r} \nabla [\ln(u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|))] \nabla \psi^2(r) = \quad (50) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \left[\ln(u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)) \Big|_{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| = R_i} \oint_{S_i} d\mathbf{S} \nabla \psi^2(r) - \right. \\
&\quad \left. - \int_{L_v < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < R_v} d\mathbf{r} [\ln(u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|))] \nabla^2 \psi^2(r) \right].
\end{aligned}$$

Для подальших обчислень в (50) використовуємо наступний прийом. Розвинемо функцію $\psi^2(r)$, яка повільно змінюється у межах комірки, в градієнтний ряд поблизу кожного \mathbf{R}_i :

$$\begin{aligned}
\psi^2(r) &= \psi^2(r) \Big|_{r=R_i} + \nabla \psi^2(r) \Big|_{r=R_i} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \\
&+ \frac{\nabla^2}{2} \psi^2(r) \Big|_{r=R_i} (r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{R}_i + R_i^2) + \dots \quad (51)
\end{aligned}$$

Тоді для градієнту та Ляпласіяна від функції $\psi^2(r)$, за умови використання розвинення $\psi^2(r)$ за степенями малости $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|/R_i \equiv R_v/R_i$, маємо

$$\nabla \psi^2(r) \Big|_{R_i \gg R_v} = \left[\frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} + \frac{d^2\psi^2(R_i)}{dR_i^2} \frac{R_v}{R_i} \right] \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} \left[1 + O\left(\frac{R_v}{R_i}\right) \right] \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (52)$$

і в тому ж наближенні

$$\nabla^2 \psi^2(r) \Big|_{R_i \gg R_v} = \nabla^2 \psi^2(r) \Big|_{r=R_i} + O(R_v^3/R_i^3). \quad (53)$$

Підставляючи ці вирази в (50), одержуємо

$$\begin{aligned}
\langle \delta V(r) \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \left[\frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} (\ln u_{\text{WS}}) \Big|_{R_v} \oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} - \right. \\
&\quad \left. - \nabla^2 \psi^2(r) \Big|_{R_i} \int d\mathbf{r} \ln u_{\text{WS}} \right]. \quad (54)
\end{aligned}$$

Використовуючи вираз для хвильової функції (38), одержимо

$$(\ln u_{\text{WS}}) \Big|_{r=R_v} = -\frac{3}{2}(\xi - \xi^2) + O(\xi^3). \quad (55)$$

Очевидно, обидва доданки в правій частині (54) є конкурувальними.

Інтеграл за поверхнею у i -ї комірці береться точно при довільному значенні r (рис. 2, б),

$$\oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} = 2\pi R_v^2 \int_0^\pi d\theta \cos(\theta_i - \theta) \sin \theta_i = 2\pi R_v^2 \begin{cases} 1 - R_i/(3R_v), & r < R_v, \\ 2R_v/(3R_i), & r > R_v, \end{cases} \quad (56)$$

тобто кутове інтегрування при $R_i \gg R_v$ дало додатковий ступінь R_v/R_i . Переходячи від підсумовування до інтегрування в (54), з урахуванням множника з (56) і виразу (38), маємо

$$\sum_{i=1}^N \frac{d\psi^2}{dR_i} \frac{1}{R_i} = \frac{3}{4\pi R_v^3} \int_0^{R_N} dr 4\pi r^2 \frac{d\psi^2(r)}{dr} \frac{1}{r} = -\frac{3D}{2R_v^3 R_{N,v}^2}, \quad (57)$$

$$D = -\int_0^\pi dy \left(\frac{\sin 2y}{2y} - \frac{\sin^2 y}{y^2} \right) = 0,709. \quad (58)$$

Другий член в (50) після переходу до інтегрування за об'ємом всього кластера може бути зведений до інтегрування по його поверхні. У цьому випадку, внаслідок крайової умови $\psi(R_{N,v}) = 0$, він зникає. Остаточно для $\langle \delta V(r) \rangle$, враховуючи (56) і (57), одержимо

$$\langle \delta V(r) \rangle = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R_{N,v}^2} \left[\frac{12}{\pi} D \xi + O(\xi^2) \right] + O\left(\frac{R_v^3}{R_{N,v}^3} \right). \quad (59)$$

До числа відкинутих доданків в квадратних дужках (59) відносяться також внески в енергію від «забороненого» об'єму в кожній комірці, обумовлені наявністю «твердого осередку», іншими словами, крайовою умовою $u_{WS}(L_v) = 0$ для функції в комірці.

В результаті, використовуючи (19), (27), (28), (32), (44) і (53), остаточно формула для потенціалу йонізації набуває вигляду

$$IP_{N,v} = W_0 + W^1 + \delta W_v - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} + \frac{e^2}{2C_{N,v}} - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R_{N,v}^2} \left(1 - \frac{12}{\pi} D \xi \right), \quad (60)$$

де параметер ξ визначається формулою (49).

Енергія прилипання EA виражається формулою (60), але з протилежним знаком енергії зарядки.

5. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Кластери атомів мають структурну періодичність, яка носить скоріше не трансляційний характер, а має властивість «сферичної періодичності» [30]. Ця періодичність обумовлена сферичними шара-

ми атомів (атомними оболонками). Число атомів в кластерах із заповненими атомними шарами $N^* = 13, 55, 147, 309, \dots$ Інша особливість, притаманна тільки металевим кластерам, обумовлена заповненням електронних оболонок в міру збільшення кількості атомів. Кластери з заповненими електронними оболонками мають підвищену стабільність у порівнянні з кластерами інших розмірів, оболонки яких частково заповнені [31, 32]. У квазикласичному наближенні різниця між магічними та немагічними кластерами стає малопомітною. Для кластерів з вакансіями ми можемо ввести мінімальне число $N = 12$, що відповідає сферичності задачі.

У розрахунку $\varepsilon^{(1)}$ було прийнято, що всі надкомірки еквівалентні одна одній, аж до поверхні кластера. Насправді, поверхневі комірки відрізняються від об'ємних, тобто частково «зруйновані». Оцінимо внесок приповерхневого шару, завтовшки y в діагональний матричний елемент $\varepsilon^{(1)}$. Для цього досить у (57) провести інтегрування від $(R_{N,v} - y)$ до $R_{N,v}$. В результаті внесок від комірок розміщених в шарі товщиною y поблизу поверхні кластера, дає величину порядку $y/(R_v R_{N,v})^3$, і оскільки $y \approx R_v$, то зроблене припущення коректне.

У зв'язку з цим, а також використанням умов сферичної періодичності (30) і (36), мінімальний розмір кластера з вакансіями може бути вибраний з умови $N_v^* \geq 12$. При $c_v = 0,01$ для двох перших сферичних оболонок $N_v^* = 12, 54$ повне число атомів $N = 130, 5500$, що для Al відповідає $R_{N,v} = 0,8, 2,8$ нм.

Однак, більш послідовним буде вибір границі застосовності виразу (60) з умови розкладання хімічного потенціалу електронів нейтрального кластера в ряд за ступенями оберненого радіуса:

$$\mu_1 R_N \geq \mu_2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}. \quad (61)$$

У свою чергу, це приводить до значень $N \geq 9,4 \cdot 10^3$ ($R \cong 4,5$ нм) та $N \geq 5,46 \cdot 10^4$ ($R \cong 6$ нм) для Na та Al відповідно.

Кластери великого розміру добре детектуються в експерименті. Наприклад, в роботі [33] повідомлялося про фіксації із точністю приблизно 10^{-2} еВ за допомогою фотоелектронної спектроскопії кулонівських сходинок ($E_C = e^2/R_N$) йонізованих кластерів $Al_{N < 32000}^-$.

Для кластера з однією вакансією ($c_v = 1/N$) застосування виразу (30) є некоректним. Для моновакансії коміркою, в певному сенсі, є сам кластер. Умови на його поверхні приводять до рівняння $\sin[q_0(R_{N,v} - L_v)] = 0$ на власні значення хвильового числа. У цьому випадку, утримуючи перші поправки, величина

$$T_0 = \frac{\hbar^2 q_0^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m R_{N,v}^2} \left(1 + \frac{2L_v}{R_{N,v}} \right),$$

при цьому інтегрування в (41) має проводитися від 0 до $R_{N,v}$, а потенціал йонізації набуває вигляду

$$IP_{N,v} = W_0 + W^1 - \langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_{N,v}} - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mR_{N,v}^2} \left(1 + \frac{2L_v}{R_{N,v}} \right) - \quad (62)$$

$$- \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} + \frac{e^2}{2C_{N,v}},$$

$$\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_{N,v}} = Gc_v, \quad c_v = 1/N, \quad (63)$$

де $G = 2,72$ еВ та $G = 9,72$ еВ для Na та Al відповідно.

Вирази (60) та (62) для бездефектного кластера ($c_v = 0$) співпадають при $L_v = 0$.

Величина δ_1 в (24) визначалася неодноразово [14]. Ми використуємо розраховані в моделю стабільного желе [27] значення $\delta_1 = \sigma_1/\sigma_0 = 0,32r_0, 0,57r_0$ для Na і Al відповідно ($\sigma_1 = \gamma/2$ в табл. VI роботи [34]). Експериментальні значення $W_0 = 2,75$ еВ, $IP_1 = 5,14$ еВ і $W_0 = 4,28$ еВ, $IP_1 = 5,99$ еВ, а також $\sigma_0/B_0 = 0,70$ і $0,40$ для Na і Al відповідно, взято з [35].

На рисунку 3 для Na наведено залежності (25) і (60). Внаслідок того, що формула (25) дає значення IP_1 всього на 10% вище експериментального, передбачалося за вимірюваннями $IP_{N \leq 100}$ для магічних кластерів (див. рис. 28 в [31]) із застосуванням (25) визначати істинні значення W_0 . Експериментальні значення W_0 для ряду матеріалів сильно залежать від методик вимірювання. З іншого боку, розмірні поправки $\sim R_{N,v}^{-2}$, а саме останній доданок в (60) обумовлений квантуванням, призводять до «патологічної» поведінки IP_N і EA_N в області малих N . Така поведінка демонструється на рис. 3 залежністю (60), що побудована для двох значень концентрації вакансій $c_v = 0, 0,05$ і змушує нас акцентувати увагу на межі застосування виразу (61), і більш детально дослідити ці залежності поблизу початку координат.

Рисунок 4 уможливорює визначити точність моделю та його адекватність за різних умов. На рисунку 4 наведено залежності для великих кластерів Na і Al, розраховані за формулами (62) з $c_v = 1/N$ (суцільні лінії) і (60) для значень $c_v = 0,01, 0,05$ (пунктирні лінії). Суцільні лінії є опорними ($c_v \geq 1/N$), а точки перетину пунктирних із суцільними лініями позначені кружками. У міру зростання концентрації вакансій збільшується зміщення $\varepsilon^{(0)}$. Саме на цю величину зсувається значення роботи виходу W_0 вздовж вісі ординат. Вертикальними штриховими лініями позначені межі застосовності даного розвинення. Слід відзначити помітну вакансійну залежність кривих як для потенціалу йонізації, так і для енергії прилипання електронів.

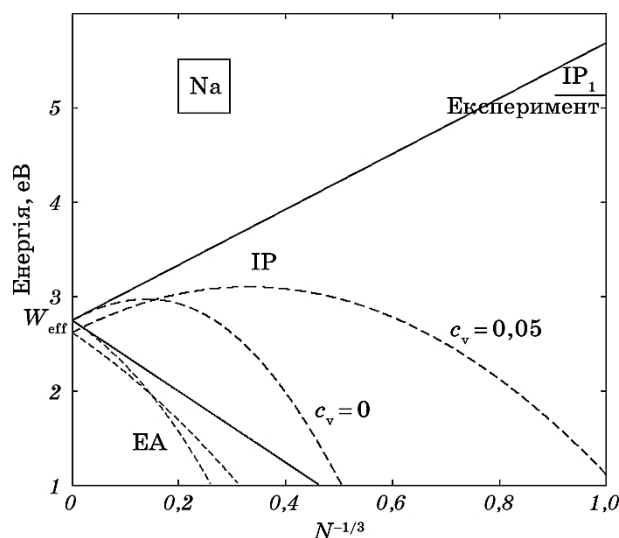


Рис. 3. Розрахункові залежності IP і EA для Na в різних наближеннях: (25) — суцільні лінії ($c_v = 1/N$), (60) — пунктирні лінії для $c_v = 0, 0,05$

Fig. 3. Calculated dependences of IP and EA for Na within the various approximations: (25)—solid lines ($c_v = 1/N$), (60)—dotted lines for $c_v = 0, 0.05$.

Представлений підхід є перспективним для експериментального визначення концентрацій точкових дефектів або домішок в кластерах металів. Для цього попередньо потрібно розрахувати довжину розсіювання електронів на відповідному дефекті в $3D$ -металі. Зокрема, може бути вирішене питання про концентрацію вакансій в кластері при температурі топлення. Використовуючи рисунок 4 як сітку значень, при попаданні експериментального значення IP на одну з кривих фіксується величина $c_v(N)$ при заданій температурі.

Загальним недоліком моделей типу «желе» є припущення про ідеальну сферичну форму кластерів атомів металу.

6. ВИСНОВОК

У даній роботі запропоновано послідовну процедуру знаходження роботи виходу електрона і потенціалу йонізації великих металевих кластерів, що містять вакансії, яка базується на попередньо розв'язаній задачі про розсіяння електронів на моновакансії в масивному металі методом Кона–Шема в модель стабільного желе.

Одержані результати для роботи виходу напівнескінченного металу справедливі в лінійному за c_v наближенні, а також припущенні рівності нулю тиску в металі. У поправки $\sim c_v^2$ вже увійдуть похідні $dA / d\bar{n}_0$ (див. (20)). Для їх обчислення необхідно використати

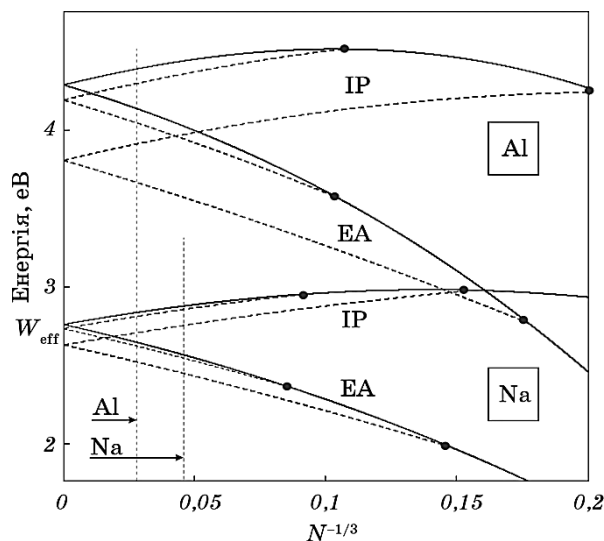


Рис. 4. Розрахункові залежності IP і EA для великих кластерів Na і Al , одержані за формулами: (62) — суцільні лінії ($c_v = 1/N$), (60) — пунктирні лінії для $c_v = 0,01$ (верхні криві) і $0,05$ (нижні криві).

Fig. 4. Calculated dependences of IP and EA for large Na and Al clusters obtained by the formulas: (62)—solid lines ($c_v = 1/N$), (60)—dotted lines for $c_v = 0.01$ (upper curves) and 0.05 (bottom curves).

методику роботи [15].

Самоузгоджені профілі потенціалів використовуються для визначення вакансійного зсуву енергії основного стану в металевому кластері-сфері у вигляді серії розмірних поправок. Передбачалася сферична періодичність в розташуванні вакансій. Визначено межі застосування даного розкладання за ступенями оберненого радіуса R^{-1} : $R > 4,5$ нм і $R > 6$ нм для Na і Al відповідно.

Представлений підхід є перспективним для експериментального визначення концентрацій точкових дефектів або домішок в кластерах металів. Для цього попередньо потрібно розрахувати довжину розсіювання електронів на відповідному дефекті в $3D$ -металі. Одержані аналітичні вирази зручні для аналізу результатів фотойонізаційних експериментів. За їх допомогою, зокрема, може бути визначена концентрація вакансій в кластері поблизу температури топлення. При попаданні експериментального значення потенціалу йонізації IP (або енергії прилипання EA) на одну з розрахованих розмірних і концентраційних залежностей IP (або EA), автоматично фіксується розмір кластера і концентрація вакансій при заданій температурі.

Автори висловлюють подяку С. М. Пінчук за перегляд рукопису

та критичні зауваження.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. S. Berry and B. M. Smirnov, *ЖЭТФ*, **125**, № 2: 414 (2004).
2. R. S. Berry and B. M. Smirnov, *Phys. Rep.*, **527**, No. 4: 205 (2013).
3. А. В. Бабич, В. В. Погосов, В. И. Рева, *ФТТ*, **57**, № 11: 2081 (2015).
4. C. Hock, C. Bartels, S. Straßburg, M. Schmidt, H. Haberland, B. von Issendorff, and A. Aguado, *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 043401 (2009).
5. C. C. Yang and S. Li, *Phys. Rev. B*, **75**: 165413 (2007).
6. G. Guisbiers, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**: 1132 (2010).
7. G. A. Breaux, C. M. Neal, B. Cao, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, No. 17: 173401 (2005).
8. A. K. Starace, B. Cao, O. H. Judd, I. Bhattacharyya, and M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.*, **132**: 034302 (2010).
9. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, and J. Weiner, *J. Chem. Phys.*, **90**: 1492 (1989).
10. U. Ray, M. F. Jarrold, J. E. Bower, and J. S. Kraus, *J. Chem. Phys.*, **91**, No. 5: 2912 (1989).
11. C. Bréchnignac, H. Busch, Ph. Cahuzac, and J. Leygnier, *J. Chem. Phys.*, **101**, No. 8: 6992 (1994).
12. A. Halder and V. V. Kresin, *J. Chem. Phys.*, **143**, No. 16: 164313 (2015).
13. M. Seidl, J. P. Perdew, M. Brajczewska, and C. Fiolhais, *J. Chem. Phys.*, **108**, No. 19: 8182 (1998).
14. В. В. Погосов, *Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы* (Москва: Физматлит: 2006).
15. А. В. Бабич, П. В. Вакула, В. В. Погосов, *ФТТ*, **56**: № 5: 841 (2014).
16. I. T. Iakubov and V. V. Pogosov, *Physica A*, **214**, No. 2: 287 (1995).
17. A. Kiejna and V. V. Pogosov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, No. 23: 4245 (1996).
18. J. P. Perdew, H. Q. Tran, and E. D. Smith, *Phys. Rev. B*, **42**, No. 18: 11627 (1990).
19. V. V. Pogosov, *Solid State Commun.*, **89**, No. 12: 1017 (1994).
20. C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Rev. Mod. Phys.*, **86**, No. 1: 253 (2014).
21. М. А. Штремель, *Прочность сплавов. Дефекты решётки* (Москва: Металлургия: 1982).
22. E. M. Gullikson and A. P. Mills, Jr., *Phys. Rev. B*, **35**, No. 16: 8759 (1987).
23. V. V. Pogosov, W. V. Pogosov, and D. P. Kotlyarov, *ЖЭТФ*, **117**, № 5: 1043 (2000).
24. В. В. Погосов, *ФТТ*, **35**, № 4: 1010 (1993).
25. B. E. Springett, M. H. Cohen, and J. Jortner, *Phys. Rev.*, **159**, No. 1: 183 (1967).
26. I. T. Iakubov and V. V. Pogosov, *J. Chem. Phys.*, **106**, No. 6: 2306 (1997).
27. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.*, **6**, No. 7: 367 (1938).
28. M. H. Cohen and F. S. Ham, *J. Phys. Chem. Sol.*, **16**, Nos. 3–4: 177 (1960).
29. M. J. Stott and P. Kubica, *Phys. Rev. B*, **11**, No. 1: 1 (1975).
30. T. P. Martin, *Phys. Rep.*, **273**, No. 4: 199 (1996).

31. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, No. 3: 611 (1993).
32. M. Brack, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, No. 3: 677 (1993).
33. M. A. Hoffmann, G. Wrigge, and B. von Issendorff, *Phys. Rev. B*, **66**, No. 4: 041404 (2002).
34. P. Ziesche, J. P. Perdew, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **49**, No. 12: 7916 (1994).
35. J. A. Alonso and N. H. March, *Surf. Sci.*, **160**, No. 2: 509 (1985).

REFERENCES

1. R. S. Berry and B. M. Smirnov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **98**, Iss. 2: 366 (2004).
2. R. S. Berry and B. M. Smirnov, *Phys. Rep.*, **527**, No. 4: 205 (2013).
3. A. V. Babich, V. V. Pogosov and V. I. Reva, *Fiz. Tverd. Tela*, **57**, No. 11: 2081 (2015) (in Russian).
4. C. Hock, C. Bartels, S. Straßburg, M. Schmidt, H. Haberland, B. von Issendorff, and A. Aguado, *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 043401 (2009).
5. C. C. Yang and S. Li, *Phys. Rev. B*, **75**: 165413 (2007).
6. G. Guisbiers, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**: 1132 (2010).
7. G. A. Breaux, C. M. Neal, B. Cao, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, No. 17: 173401 (2005).
8. A. K. Starace, B. Cao, O. H. Judd, I. Bhattacharyya, and M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.*, **132**: 034302 (2010).
9. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, and J. Weiner, *J. Chem. Phys.*, **90**: 1492 (1989).
10. U. Ray, M. F. Jarrold, J. E. Bower, and J. S. Kraus, *J. Chem. Phys.*, **91**, No. 5: 2912 (1989).
11. C. Bréchnignac, H. Busch, Ph. Cahuzac, and J. Leygnier, *J. Chem. Phys.*, **101**, No. 8: 6992 (1994).
12. A. Halder and V. V. Kresin., *J. Chem. Phys.*, **143**, No. 16: 164313 (2015).
13. M. Seidl, J. P. Perdew, M. Brajczewska, and C. Fiolhais, *J. Chem. Phys.*, **108**, No. 19: 8182 (1998).
14. V. V. Pogosov, *Vvedenie v Fiziku Zaryadovykh i Razmernykh Effektov: Poverkhnost, Klasteri, Nizkorazmernye Sistemy* [Introduction to Physics of Charged and Size Effects: Surface, Clusters, Low-Dimensional Systems] (Moscow: Fizmatlit: 2006) (in Russian).
15. A. V. Babich, P. V. Vakula, and V. V. Pogosov, *Fiz. Tverd. Tela*, **56**: No. 5: 841 (2014) (in Russian).
16. I. T. Iakubov and V. V. Pogosov, *Physica A*, **214**, No. 2: 287 (1995).
17. A. Kiejna and V. V. Pogosov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, No. 23: 4245 (1996).
18. J. P. Perdew, H. Q. Tran, and E. D. Smith, *Phys. Rev. B*, **42**, No. 18: 11627 (1990).
19. V. V. Pogosov, *Solid State Commun.*, **89**, No. 12: 1017 (1994).
20. C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Rev. Mod. Phys.*, **86**, No. 1: 253 (2014).
21. M. A. Shtremel, *Prochnost Splavov. Defekty Reshetki* [Strength of Alloys. Lattice Defects] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
22. E. M. Gullikson and A. P. Mills, Jr., *Phys. Rev. B*, **35**, No. 16: 8759 (1987).
23. V. V. Pogosov, W. V. Pogosov, and D. P. Kotlyarov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **90**, Iss. 5: 908 (2000).

24. V. V. Pogosov, *Fiz. Tverd. Tela*, **35**, No. 4: 1010 (1993) (in Russian).
25. B. E. Springett, M. H. Cohen, and J. Jortner, *Phys. Rev.*, **159**, No. 1: 183 (1967).
26. I. T. Iakubov and V. V. Pogosov, *J. Chem. Phys.*, **106**, No. 6: 2306 (1997).
27. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.*, **6**, No. 7: 367 (1938).
28. M. H. Cohen and F. S. Ham, *J. Phys. Chem. Sol.*, **16**, Nos. 3–4: 177 (1960).
29. M. J. Stott and P. Kubica, *Phys. Rev. B*, **11**, No. 1: 1 (1975).
30. T. P. Martin, *Phys. Rep.*, **273**, No. 4: 199 (1996).
31. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, No. 3: 611 (1993).
32. M. Brack, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, No. 3: 677 (1993).
33. M. A. Hoffmann, G. Wrigge, and B. von Issendorff, *Phys. Rev. B*, **66**, No. 4: 041404 (2002).
34. P. Ziesche, J. P. Perdew, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **49**, No. 12: 7916 (1994).
35. J. A. Alonso and N. H. March, *Surf. Sci.*, **160**, No. 2: 509 (1985).