

01

Потенциал ионизации металлического кластера, содержащего вакансии

© В.В. Погосов, В.И. Рева

Запорожский национальный технический университет,
Запорожье, Украина

E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 5 августа 2016 г.)

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 и соответственно). Профиль эффективного потенциала вакансии, фазы и длина рассеяния электрона предварительно вычислены методом Кона–Шема для макроскопического металла в модели стабильного желе. 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.

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44474.383

1. Введение

Фазовый переход из твердого в жидкое состояние в 3D-образцах связан с конфигурационным возбуждением — образованием пустот-вакансий [1,2]. Равновесная концентрация вакансий вычисляется из термодинамических соображений при наличии энергии образования вакансии. Эта величина может быть извлечена из спектра аннигиляции позитронов, локализованных в вакансии. Концентрация вакансий при этом остается свободным параметром [3].

Экспериментально установлено, что температура плавления свободных кластеров уменьшается с уменьшением их размеров. В процессе плавления диффузия поверхностных вакансий в объем более выгодна для кластеров с незаполненными электронными оболочками, чем для магических кластеров [4]. Существует точка зрения, что вблизи температуры плавления энергия образования вакансий тем меньше, чем меньше кластер, а концентрация вакансий не зависит от его размера [5,6]. Тем не менее, несмотря на детальные масс-спектрометрические и калориметрические исследования процесса предплавления и плавления кластеров (см., например, [4,7,8]), вопрос о размерной зависимости энергии образования вакансий, их концентрации и связи с процессом плавления остается открытым.

Впервые масс-спектрометрические измерения энергии диссоциации кластерных ионов Na_N^+ проведены в [9], а для Al_N^+ — в [10]. Традиционно по таким данным, а также по измеренным потенциалам ионизации рассчитывается энергия когезии нейтральных кластеров. Поэтому одной из актуальных задач, которые можно сформулировать в связи с плавлением малоразмерных агрегатов, является определение их потенциала ионизации.

Недавно потенциал ионизации Al_N ($N = 32-95$) и его температурная зависимость в диапазоне тем-

ператур 65–230 К измерялись в [11]. С ростом температуры отмечается в среднем незначительное (~ 10 meV) уменьшение потенциала ионизации. Температура плавления таких кластеров находится в интервале 600–700 К [7,8].

Для кластеров со счетным числом атомов энергия связи определяется численными методами. Для больших кластеров энергия связи обычно определяется по энергии основного состояния в протяженном конденсированном материале с учетом первой размерной поправки $\sim R_N^{-1}$, обусловленной кривизной поверхности [12,13].

В настоящей работе впервые учитываются поправки $\sim R_N^{-2}$. Помимо этого разработана процедура, пригодная для вычисления потенциала ионизации и энергии прилипания электронов металлических кластеров, содержащих точечные дефекты и примеси. В качестве примера выбраны вакансии. Данный подход может быть легко адаптирован для расчета энергии связи позитрона в таких кластерах.

Методически задача решалась в два этапа. На первом этапе для полубесконечного 3D-металла с плоской поверхностью (радиус кривизны равен нулю) методом Кона–Шема рассчитываются все его характеристики, включая энергию образования объемной вакансии. В модели стабильного желе моновакансию представляют в виде сферической полости атомного размера в однородном положительно заряженном фоне, создаваемом ионами. Эта задача выполнена в работах [14,15]. В результате был найден вклад разреженной системы вакансий в работу выхода электронов [14] и позитронов [3,15] в 3D-металле. На втором этапе эти данные используются нами для построения асимптотической размерной зависимости потенциала ионизации сферического металлического кластера энергии прилипания электрона.

2. Основные соотношения

Представим кластер в виде сферы. Потенциал ионизации и энергия прилипания электронов для металлического кластера с числом атомов N , валентностью Z и радиусом

$$R_N = N^{1/3} r_0 \quad (1)$$

по определению имеют вид

$$\begin{aligned} IP_N &= E_N^{N_e-1}(R_N) - E_N^{N_e}(R_N), \\ EA_N &= E_N^{N_e}(R_N) - E_N^{N_e+1}(R_N), \end{aligned} \quad (2)$$

где $E_N^{N_e-1}(E_N^{N_e+1})$ — полная энергия сферы с избыточным зарядом $+e(-e)$. Здесь $N_e = ZN$ — полное число валентных электронов в нейтральном кластере.

Основой данного подхода является разложение химического потенциала μ валентных электронов нейтрального кластера по степеням обратного радиуса R_N^{-1} и соответствующее разложение удельной поверхностной энергии σ (liquid drop model)

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

где величины μ_0 и σ_0 отвечают плоской поверхности ($R_N \rightarrow \infty$).

Из условия механического равновесия кластера в [16,17] получены правила сумм, в частности

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{2\sigma_0}{\bar{n}}, \\ \mu_2 &= \frac{2\sigma_1}{\bar{n}} - \frac{\mu_1^2 \bar{n}}{2B_0} \equiv \mu_1 \left(\delta_1 - \frac{\sigma_0}{B_0} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\delta_1 = \sigma_1/\sigma_0$, B_0 — объемный модуль сжатия 3D-металла, $\bar{n} = 3Z/(4\pi r_0^3)$ — концентрация электронов в металле, r_0 — радиус ячейки Вигнера–Зейтца, приходящейся на один атом.

Если в кластере содержится N_v вакансий, тогда его радиус

$$R_{N,v} = (N + N_v)^{1/3} r_0 \approx R_N \left(1 + \frac{1}{3} c_v \right), \quad (5)$$

относительная концентрация вакансий $c_v = N_v/N = (r_0/R_v)^3$, где R_v — радиус сверхъядейки Вигнера–Зейтца, приходящейся на одну вакансию в кластере. Предполагается, что $R_{N,v} \gg R_v$.

По аналогии для кластера с вакансиями в асимптотическом приближении используем выражения

$$\begin{aligned} IP_{N,v} &= W_v^{3D} - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} + \frac{e^2}{2C_{N,v}}, \\ EA_{N,v} &= W_v^{3D} - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} - \frac{e^2}{2C_{N,v}}, \\ W_v^{3D} &= W_0 + \delta W_v, \end{aligned} \quad (6)$$

где $W_0 = -\mu_0$ — работа выхода электронов из бездефектного 3D-металла, состоящая из объемной компо-

ненты и поверхностного дипольного барьера. Величина δW_v — поправка к объемной компоненте работы выхода, обусловленная наличием вакансий [14,15] и пропорциональная их относительной концентрации c_v . При условии $|\delta W_v| \ll W_0$ предполагается слабая зависимость дипольного барьера на внешней поверхности образца от наличия вакансий в его объеме. Поэтому дальнейшая задача сводится к определению сдвига энергии основного состояния ε_b электрона, обусловленного вакансиями нейтрального кластера,

$$\varepsilon_b = -\delta W_v. \quad (7)$$

Последнее слагаемое для IP в (6) — энергия однократно заряженной сферы с электрической емкостью

$$C_{N,v} = R_{N,v} \approx C_N \left(1 + \frac{1}{3} c_v \right) \quad (8)$$

в соответствии с определением (5).

3. Теория возмущений в ячеечном приближении

Разобьем условно кластер на N_v сферических сверхъядеек Вигнера–Зейтца радиуса R_v по числу вакансий, $N_v R_v^3 = R_{N,v}^3$. Сверхъядеечный muffin-tin потенциал замещается на сферически симметричный.

Волновая функция основного состояния электрона в кластере, состоящем из N атомов и N_v вакансий, определяется волновым уравнением

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \left[v_{\text{eff}}(r) + \sum_{i=1}^{N_v} \delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right] \Psi(\mathbf{r}) \\ = \varepsilon_b \Psi(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (9)$$

в котором вакансии центрированы в точках \mathbf{R}_i , $R_i < R_{N,v}$. Одноэлектронный эффективный потенциал (предварительно вычисленный в модели стабильного желе) намеренно разделен таким образом, что сферически симметричный потенциал $v_{\text{eff}}(r)$ формирует дно зоны проводимости и поверхностный барьер, а $\delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — i -ю вакансию (рис. 1). Энергетическая щель ε_b обусловлена сдвигом энергии основного состояния вследствие наличия вакансий.

Предположим, что потенциальное поле обладает „сферической периодичностью“. Тогда, как это принято в теории конденсированного состояния, удобно представить волновую функцию электрона в основном состоянии $\Psi(\mathbf{r})$ в виде произведения двух функций

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_c(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Функция $\psi_c(\mathbf{r})$, меняющаяся на масштабе всего кластера, модулируется на межвакансионных расстояниях функцией $u(\mathbf{r})$. Функция $u(\mathbf{r})$ внутри сверхъядейки, центрированной, например, в точке \mathbf{R}_i , будет совпадать

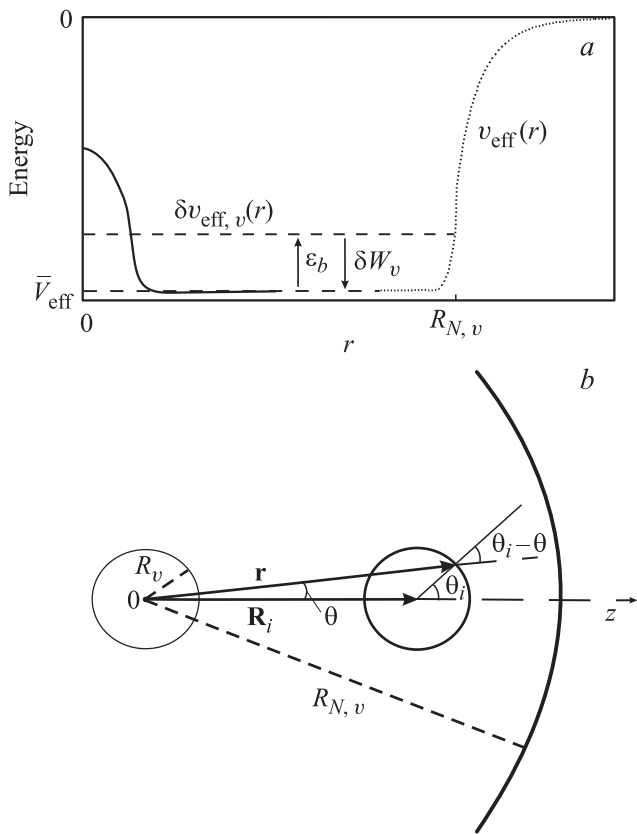


Рис. 1. Энергетическая диаграмма кластера с вакансией в центре (а) и схема для вычисления поверхностного интеграла i -й сверхъядчейки в теории возмущений (b).

с волновой функцией $u_{WS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$, удовлетворяющей уравнению Шредингера в сверхъядчейке Вигнера–Зейтца:

$$u(\mathbf{r}) = u_{WS}, \quad r \leq R_v. \quad (11)$$

Далее величину ε_b представим в виде суммы

$$\varepsilon_b = \varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}, \quad (12)$$

где

$$\varepsilon^{(0)} = T_0 + \langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}, \quad (13)$$

где T_0 — энергия основного состояния электрона вследствие вытесненного объема вакансии, вычисляемая в приближении потенциала нулевого радиуса; $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ — усредненный по объему кластера вклад потенциальной энергии от электрон-вакансионного потенциала $\delta v_{\text{eff},v}(r) \equiv v_{\text{eff},v}(r) - \bar{v}_{\text{eff}}$, где $v_{\text{eff},v}(r)$ — самосогласованный одноэлектронный профиль потенциала, вычисленный методом Кона–Шема в присутствии вакансии, \bar{v}_{eff} — положение дна зоны проводимости в отсутствие вакансии (рис. 1, а).

Мерой радиуса действия потенциала нулевого радиуса служит длина рассеяния электронов на вакансиях L_v (она же является и радиусом псевдопотенциала для s -фазы рассеяния) на вакансионном потенциале.

Для электрона вакансия представляет собой потенциальный бугор, поэтому $L_v > 0$ (в боровских радиусах $L_v = 1.85a_0$ и $1.93a_0$ для Na и Al соответственно). Если $R_{N,v} \gg L_v$, взаимодействие электрона с вакансиями может быть описано с помощью оптического приближения Ферми

$$T_0 = \frac{3\hbar^2 L_v}{2mr_0^3} c_v. \quad (14)$$

Среднее поле сверхъядчек. Энергия основного состояния электрона, например, в центральной ячейке ($\mathbf{R}_i = 0$, рис. 1) находится путем решения уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \delta v_{\text{eff},v}(r) - T_0(R_{N,v}) \right] u_{WS}(r) = 0 \quad (15)$$

с граничным условием

$$\nabla u_{WS}(r) \Big|_{r=R_v} = 0, \quad (16)$$

т.е. $u_{WS}(r)$ ведет себя как плоская волна на границе ячейки.

Решение уравнения (15) может быть упрощено путем замены потенциального профиля в ячейке на второе граничное условие

$$u_{WS}(r) \Big|_{r=L_v(R_{N,v})} = 0. \quad (17)$$

Для этого должно выполняться неравенство $L_v(R_{N,v})/R_v \ll 1$. Величина $L_v(R_{N,v})$ является длиной рассеяния электрона на вакансии в кластере.

Подстановка выражения для волновой функции электрона

$$u_{WS}(r) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sin\{q_0 [r - L_v(R_{N,v})]\}}{q_0 r} \quad (18)$$

во второе граничное условие дает уравнение

$$\text{tg}[q_0(R_v - L_v)] - q_0 R_v = 0, \quad (19)$$

из которого находится

$$T_0 = \frac{\hbar^2 q_0^2}{2m}. \quad (20)$$

Такой подход впервые использован в [18].

Размерная зависимость T_0 автоматически устанавливается по зависимости $L_v(R_{N,v}) = L_v + O(R_N^{-3})$ [19]. Вследствие этого можно пренебречь слабой зависимостью T_0 и $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ от $R_{N,v}$.

Здесь следует отметить, что расчеты по (20) и (14) согласуются друг с другом тем лучше, чем меньше c_v . Решение уравнения (19) в сверхъядчейке для Al при $c_v = 0.01$ и 0.05 приводит к значениям $T_0 = 0.0388$ и 0.2535 eV соответственно. Выражение (14) дает меньшие значения ($T_0 = 0.0296$ и 0.1480 eV), что указывает на меньшую точность оптического приближения.

Величина $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ определяется выражением

$$\begin{aligned} \langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v} &= \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}) \delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \\ &= \frac{3c_v}{4\pi r_0^3} \int_0^{R_v} dr 4\pi r^2 \delta v_{\text{eff},v}(r), \end{aligned} \quad (21)$$

в которое удобно подставить $R_v = r_0 c_v^{-1/3}$.

Качественно величину $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ легко оценить, используя рис. 1, а. Как нами было установлено (см. рис. 3 в [15]), для оценки можно принять $\delta v_{\text{eff},v}(r) \approx 0$ уже при $r \approx 3r_0$, несмотря на слабые фриделевские осцилляции; $r_0 = 3.99a_0$ и $2.99a_0$ для Na и Al соответственно. В большом кластере эффективный потенциал на границе кластера близок к потенциалу бесконечного образца и представляет собой яму глубиной $\bar{v}_{\text{eff}} \approx -6$ и -15.5 eV для Na и Al соответственно. Для грубой оценки потенциал вакансии может быть заменен потенциалом-бугром прямоугольной формы с высотой U_0 и радиусом r_0 , отсчитываемым от \bar{v}_{eff} — дна потенциала в объеме ($U_0 \approx +2.5$ и $+9$ eV для Na и Al соответственно). Тогда

$$\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v} \approx U_0 c_v. \quad (22)$$

На основе численного интегрирования с профилями потенциала, рассчитанного для 3D-металла с вакансией и без нее, можно рекомендовать более точную аппроксимацию

$$\varepsilon^{(0)} = A_1 c_v + A_2 c_v^2, \quad (23)$$

где $A_1 = 4.10$ eV, $A_2 = 3.70$ eV для Na и $A_1 = 13.3$ eV, $A_2 = 28.25$ eV для Al.

Теория возмущений. Используя решение уравнения Шредингера в ячейке и выражение (13), можно записать уравнение для функции $\psi_c(\mathbf{r})$. Подставим (10) и (15) в уравнение (9), которое после простых преобразований может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\nabla u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla + v_{\text{eff}}(r) \right] \psi_c(\mathbf{r}) \\ = \varepsilon^{(1)} \psi_c(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (24)$$

Уравнение (24) содержит „потенциальный профиль“ в виде перекрестного члена. Перекрестный член в (24) может быть учтен по теории возмущений. Ранее подобная процедура выполнялась с целью определения энергии основного состояния и эффективной массы электронов и позитронов в безграничных металлах. В [20,21] теория возмущений строилась на базе ячеечных волновых функций, а $\psi_c(\mathbf{r})$ выбиралась в виде плоской волны. В [22] использовалось разложение $\psi_c(\mathbf{r})$ по плоским волнам в кристалле. В нашем случае внимание акцентировано на граничных условиях для $\psi_c(\mathbf{r})$ на поверхности, что приводит к дискретному энергетическому спектру частицы.

Определим энергию частицы в потенциальной яме $v_{\text{eff}}(r)$ всего кластера, полагая яму глубокой. Тогда граничное условие в уравнении (24) имеет вид

$$\psi_c(r) \Big|_{r=R_{N,v}} = 0. \quad (25)$$

После разложения $\psi_c(\mathbf{r})$ по базису волновых функций бесконечно глубокой ямы энергия $\varepsilon^{(1)}$ может быть представлена в удобной для дальнейших вычислений форме

$$\varepsilon^{(1)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R_{N,v}^2} + \langle \delta V(r) \rangle, \quad (26)$$

при этом в качестве возмущения в (24) выбран оператор

$$\delta V(r) = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\nabla u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)} \nabla. \quad (27)$$

Диагональный матричный элемент представляет собой поле $\delta V(r)$, усредненное по основному состоянию с квантовыми числами $n_r = 1, l = 0$,

$$\langle \delta V(r) \rangle = \int_{r < R_{N,v}} d\mathbf{r} \psi(r) \delta V(r) \psi(r), \quad (28)$$

где

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{R_{N,v}}} \frac{\sin(\pi r / R_{N,v})}{r}. \quad (29)$$

Непосредственная оценка дает неожиданный результат

$$\begin{aligned} \langle \delta V(r) \rangle &\approx \left\langle \left(R_v \frac{\nabla u_{\text{WS}}}{u_{\text{WS}}} \right) (R_{N,v} \psi \nabla \psi) \right\rangle \\ &\approx \frac{\hbar^2}{m R_v^2} \frac{R_v}{R_{N,v}}, \end{aligned} \quad (30)$$

где угловые скобки обозначают интегрирование по объему кластера.

Такая оценка, казалось бы, указывает на нарушение иерархии в разложении (26), так как на первый взгляд $\langle \delta V(r) \rangle$ имеет порядок $(R_v R_{N,v})^{-1}$, в то время как предыдущий член имеет порядок $R_{N,v}^{-2}$. Однако интегрирование по углам в (28) вводит новый малый параметр

$$\xi = \frac{L_v}{R_v} = \frac{L_v}{r_0} c_v^{1/3} \ll 1, \quad (31)$$

и в результате появляется дополнительный множитель, пропорциональный произведению $\xi \left(\frac{R_v}{R_{N,v}} \right)$, т.е. другой малый параметр.

Вследствие того что возмущение $\delta V(r)$ происходит на масштабе ячейки, в (28) будет логичным перейти к интегрированию по ячейке и воспользоваться формулой

Грина:

$$\begin{aligned} \langle \delta V(r) \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \int_{L_v < |\mathbf{r}-\mathbf{R}_i| < R_v} d\mathbf{r} \nabla \{ \ln[u_{WS}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|)] \} \nabla \psi^2(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \left[\{ \ln[u_{WS}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|)] \} \Big|_{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|=R_v} \oint_{S_i} d\mathbf{S} \nabla \psi^2(r) \right. \\ &\quad \left. - \int_{L_v < |\mathbf{r}-\mathbf{R}_i| < R_v} d\mathbf{r} \{ \ln[u_{WS}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|)] \} \nabla^2 \psi^2(r) \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Для дальнейших вычислений в (32) используем следующий прием.

Разложим функцию $\psi^2(r)$, медленно меняющуюся на масштабе ячейки, в градиентный ряд вблизи каждого значения \mathbf{R}_i

$$\begin{aligned} \psi^2(r) &= \psi^2(r) \Big|_{r=R_i} + \nabla \psi^2(r) \Big|_{r=R_i} (\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \\ &\quad + \frac{\nabla^2}{2} \psi^2(r) \Big|_{r=R_i} (r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{R}_i + R_i^2) + \dots \end{aligned} \quad (33)$$

Тогда для градиента и лапласиана от функции $\psi^2(r)$ при условии использования разложения $\psi^2(r)$ по степеням малости $|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|/R_i \equiv R_v/R_i$ имеем

$$\begin{aligned} \nabla \psi^2(r) \Big|_{R_i \gg R_v} &= \left[\frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} + \frac{d^2\psi^2(R_i)}{dR_i^2} \frac{R_v}{R_i} \right] \frac{\mathbf{r}}{r} \\ &= \frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} \left[1 + O\left(\frac{R_v^2}{R_i^2}\right) \right] \frac{\mathbf{r}}{r}, \end{aligned} \quad (34)$$

и в том же приближении

$$\nabla^2 \psi^2(r) \Big|_{R_i \gg R_v} = \nabla^2 \psi^2(r) \Big|_{r=R_i} + O\left(\frac{R_v^3}{R_i^3}\right). \quad (35)$$

Подставляя эти выражения в (32), получим

$$\begin{aligned} \langle \delta V(r) \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \left[\frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} (\ln u_{WS}) \Big|_{R_v} \right. \\ &\quad \left. \times \oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} - \nabla^2 \psi^2(r) \Big|_{R_i} \int_i d\mathbf{r} \ln u_{WS} \right]. \end{aligned} \quad (36)$$

Используя выражение для волновой функции (18), получим

$$(\ln u_{WS}) \Big|_{r=R_v} = -\frac{3}{2} (\xi - \xi^2) + O(\xi^3). \quad (37)$$

Очевидно, члены в правой части (36) являются конкурирующими.

Интеграл по поверхности i -й ячейки берется точно при произвольном значении \mathbf{r} (рис. 1, b),

$$\begin{aligned} \oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} &= 2\pi R_v^2 \int_0^\pi d\theta \cos(\theta_i - \theta) \sin \theta_i \\ &= 2\pi R_v^2 \begin{cases} 1 - \frac{1}{3} \frac{R_i}{R_v}, & r < R_v, \\ \frac{2}{3} \frac{R_v}{R_i}, & r > R_v, \end{cases} \end{aligned} \quad (38)$$

т.е. угловое интегрирование при $R_i \gg R_v$ дало дополнительную степень R_v/R_i . Переходя от суммирования к интегрированию в (36), с учетом множителя R_v/R_i из (38) и выражения (29) имеем

$$\sum_{i=1}^N \frac{d\psi^2}{dR_i} \frac{1}{R_i} = \frac{3}{4\pi R_v^3} \int_0^{R_N} dr 4\pi r^2 \frac{d\psi^2(r)}{dr} \frac{1}{r} = -\frac{3C_0}{2R_v^3 R_{N,v}^2}, \quad (39)$$

$$C_0 = -\int_0^\pi dy \left(\frac{\sin 2y}{2y} - \frac{\sin^2 y}{y^2} \right) = 0.709. \quad (40)$$

Второй член в (36) после перехода к интегрированию по объему всего кластера может быть сведен к интегрированию по его поверхности. В этом случае вследствие граничного условия $\psi(R_{N,v}) = 0$ он обращается в нуль. Окончательно для $\langle \delta V(r) \rangle$, учитывая (38) и (39), получим

$$\langle \delta V(r) \rangle = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R_{N,v}^2} \left[\frac{12}{\pi} C_0 \xi + O(\xi^2) \right] + O\left(\frac{R_v^3}{R_{N,v}^3}\right). \quad (41)$$

К числу отброшенных членов в квадратных скобках (41) относятся также вклады в энергию от „запрещенного“ объема в каждой ячейке, обусловленные наличием „твердых сердцевин“, другими словами, граничным условием $u_{WS}(L_v) = 0$ для ячеечной функции.

В результате, используя (6), (7), (23), (26) и (41), получаем окончательную формулу для потенциала ионизации, которая приобретает вид

$$\begin{aligned} IP_{N,v} &= W_v^{3D} - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} \\ &\quad + \frac{e^2}{2C_{N,v}} - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R_{N,v}^2} \left(1 - \frac{12}{\pi} C_0 \xi \right), \end{aligned} \quad (42)$$

где параметр ξ определяется (31).

Энергия прилипания EA выражается формулой (42), но с противоположным знаком энергии зарядки.

4. Результаты и обсуждение

Кластеры атомов обладают структурной периодичностью, которая скорее носит не трансляционный характер, а имеет свойство „сферической периодичности“ [23]. Эта периодичность обусловлена сферическими

слоями атомов (атомными оболочками). Число атомов в кластерах с заполненными атомными слоями $N^* = 13, 55, 147, 309, \dots$. Другая особенность, присущая только металлическим кластерам, обусловлена заполнением электронных оболочек по мере увеличения количества атомов. Кластеры с заполненными электронными оболочками обладают повышенной стабильностью по сравнению с кластерами других размеров, оболочка которых частично заполнена. Например, „магические“ числа для кластеров атомов Na и Al [24,25] $N^{**} = 8, 20, 40, 58, \dots$ и $13, 22, 35, 66, \dots$ соответственно. В квазиклассическом пределе разность между магическими и немагическими кластерами становится мало заметной.

По аналогии с отмеченным выше для кластеров с вакансиями мы можем ввести числа $N_v^* = N^*$, максимально соответствующие сферичности задачи. В расчете $\epsilon^{(1)}$ было принято, что все сверхъядейки эквивалентны друг другу вплоть до поверхности кластера. В действительности поверхностные ячейки отличаются от объемных, т.е. частично „разрушены“. Оценим вклад пограничного слоя толщиной x в диагональный матричный элемент $\epsilon^{(1)}$. Для этого достаточно в (39) провести интегрирование от $(R_{N,v} - x)$ до $R_{N,v}$. В результате вклад от ячеек, размещенных в слое толщиной x вблизи поверхности кластера, дает величину порядка $x/(R_v R_{N,v})^3$, и поскольку $x \approx R_v$, сделанное предположение допустимо.

В связи с этим, а также с использованием условий сферической периодичности (10) и (16) минимальный размер кластера с вакансиями может быть выбран из условия $N_v^* \geq 13$. При $c_v = 0.01$ для двух первых сферических оболочек $N_v^* = 13, 55$ полное число атомов в кластере $N = 1300, 5500$, что для Al соответствует $R_{N,v} \approx 1.8, 2.9$ нм.

Однако более последовательным будет выбор границы применимости выражения (42) из условия разложения химического потенциала электронов нейтрального кластера в ряд по степеням обратного радиуса

$$\mu_1 R_N \geq \mu_2 + \hbar^2 \pi^2 / (2m). \quad (43)$$

В свою очередь это приводит к значениям $N \geq 9.4 \cdot 10^3$ ($R \approx 4.5$ нм) и $N \geq 5.46 \cdot 10^4$ ($R \approx 6$ нм) для Na и Al соответственно.

Большие размеры кластеров вполне детектируемы в эксперименте. Например, в работе [26] сообщалось о фотоэлектронной спектроскопии и фиксации ступеней кулоновской лестницы ($E_C = e^2/R_N$) ионизованных кластеров $Al_{N \leq 32000}^-$ с точностью примерно 10^{-2} eV.

Для кластера с одной вакансией ($c_v = 1/N$) выражение (10) неприменимо. Сверхъядейкой в определенном смысле является сам кластер. Условия на его границе приводят к уравнению $\sin[q_0(R_{N,v} - L_v)] = 0$ для собственных значений волнового числа. В этом случае, удерживая первые поправки, получаем величину

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

причем интегрирование в (21) должно проводиться от 0 до $R_{N,v}$, а потенциал ионизации принимает вид

$$IP_{N,v} = W_0 - \langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_{N,v}} - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m R_{N,v}^2} \left(1 + \frac{2L_v}{R_{N,v}} \right) - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} + \frac{e^2}{2C_{N,v}}, \quad (44)$$

$$\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_{N,v}} = B c_v + D c_v^2, \quad c_v = 1/N, \quad (45)$$

где $B = 2.72$ eV, $D = -2.0$ eV и $B = 9.72$ eV, $D = -1.50$ eV для Na и Al соответственно.

Выражения (42) и (44) для бездефектного кластера ($c_v = 0$) совпадают при $L_v = 0$.

Величина δ_1 в (4) определялась неоднократно [13]. Мы используем рассчитанные в модели стабильного желе [27] значения $\delta_1 = \sigma_1/\sigma_0 = 0.32r_0, 0.57r_0$ для Na и Al соответственно ($\sigma_1 = \gamma/2$, см. табл. VI работы [27]). Экспериментальные значения $W_0 = 2.75$ eV, $IP_1 = 5.14$ eV и $W_0 = 4.28$ eV, $IP_1 = 5.99$ eV, а также $\sigma_0/B_0 = 0.70a_0$ и $0.40a_0$ для Na и Al соответственно взяты из [28].

Напомним дискуссию в литературе о коэффициентах α и β первых размерных поправок потенциала ионизации и энергии прилипания [13]

$$IP_N = W_0 + \alpha \frac{e^2}{R_N},$$

$$EA_N = W_0 - \beta \frac{e^2}{R_N}, \quad (46)$$

Величины $\alpha = 3/8$ и $\beta = 5/8$ были получены с использованием сил изображения. Затем было выяснено, что величины $\alpha = 1/2 - \mu_1/e^2$ и $\beta = 1/2 + \mu_1/e^2$ содержат параметр μ_1 , характерный для каждого материала, точно так же как и W_0 .

Формулы (46) являются результатом непрерывной модели в квазиклассическом приближении, когда флуктуации числа атомов на единицу в кластере и дискретность спектра электронов не влияют на положение химического потенциала электронов. Использование формул (46) для кластеров, состоящих уже из сотен атомов, является обычной экстраполяцией. Следует иметь в виду условия эксперимента, при которых получают значения IP и EA. В случае масс-спектрометрических измерений, в которых значения IP и EA однозначно сопоставляются с числом атомов N в кластере, формула (46) является опорной для анализа размерной зависимости IP_N (см., например, недавние измерения для $Al_{N=32-95}$ в [11]).

На рис. 2 для Na приведены зависимости (46) и (42). Вследствие того что формула (46) дает значение IP_1 всего на 10% выше экспериментального, предполагалось по измерениям $IP_{N \leq 100}$ для магических кластеров (см. рис. 28 в [24]) с применением (46) определять истинные значения W_0 . Экспериментальные значения W_0 для ряда материалов сильно зависят от методик измерения. С другой стороны, размерные поправки $\sim R_{N,v}^{-2}$, а именно последнее слагаемое в (42), обусловленное квантованием, приводят к патологическому поведению

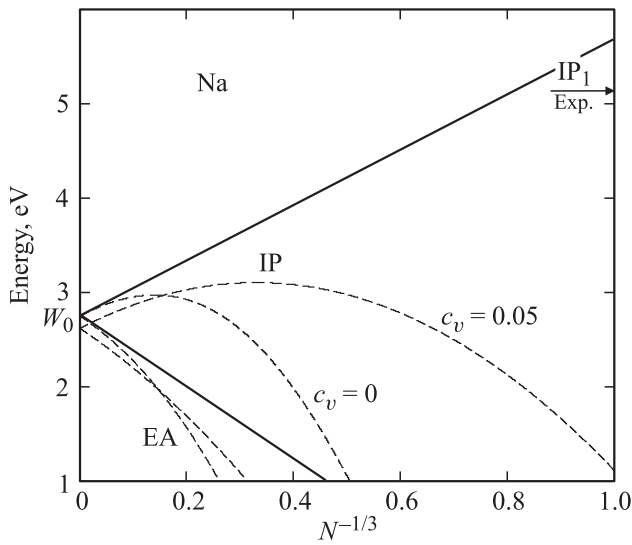


Рис. 2. Расчетные зависимости $IP_{N,v}$ и $EA_{N,v}$ для Na в приближениях (46) (сплошные линии) и (42) для $c_v = 0$ и 0.05 (штриховые линии).

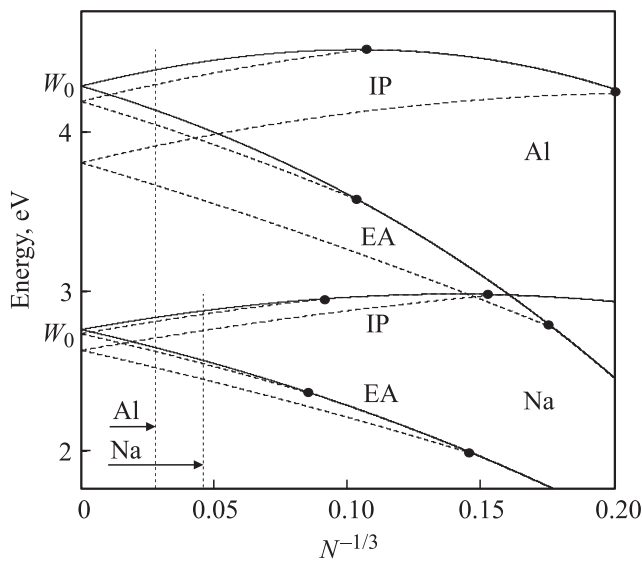


Рис. 3. Зависимости $IP_{N,v}$ и $EA_{N,v}$ для больших кластеров Na и Al, рассчитанные по формулам (44) (сплошные линии, $c_v = 1/N$) и (42) для $c_v = 0.01$ (верхние штриховые линии) и 0.05 (нижние штриховые линии).

IP_N и EA_N в области малых N . Такое поведение демонстрируют на рис. 2 зависимости (42), построенные для значений концентрации вакансий $c_v = 0$ и 0.05, что заставляет нас акцентировать внимание на границе применимости выражения (43) и более детально исследовать эти зависимости вблизи начала координат.

Рис. 3 позволяет судить о точности модели и определить ее адекватность при различных условиях или возможных измерениях. На рис. 3 приведены зависимости для больших кластеров Na и Al, рассчитанные по формуле (44) с $c_v = 1/N$ (сплошные линии) и форму-

ле (42) для значений $c_v = 0.01, 0.05$ (штриховые линии). Сплошные линии являются опорными ($c_v \geq 1/N$), а точки пересечения штриховых линий со сплошными обозначены темными кружками. По мере роста концентрации вакансий увеличивается щель $\epsilon^{(0)}$. Именно на эту величину сдвигается значение работы выхода W_0 на оси ординат. Вертикальными линиями помечены границы применимости данного разложения. Можно отметить заметную вакансионную зависимость кривых как для потенциала ионизации, так и для энергии прилипания.

Предложенный подход представляется перспективным для экспериментального определения концентраций точечных дефектов или примесей в кластерах металлов. Для этого предварительно нужно рассчитать длину рассеяния электронов на соответствующем дефекте в 3D-металле. В частности, может быть решен вопрос о концентрации вакансий в кластере при температуре плавления. Если использовать рис. 3 как сетку значений, при попадании экспериментального значения $IP_{N,v}$ на одну из кривых фиксируется величина $c_v(N)$ при заданной температуре.

Общим недостатком моделей типа модели желе является допущение о сферической форме кластеров атомов металла.

5. Заключение

В работе предложена последовательная процедура нахождения потенциала ионизации большого металлического кластера, содержащего вакансии, которая базируется на предварительно решенной задаче о рассеянии электронов на моновакансии в массивном металле методом Кона-Шема в модели стабильного желе. Самоогласованные профили потенциалов используются для определения вакансионного сдвига энергии основного состояния в металлическом кластере-сфере в виде серии размерных поправок. Предполагалась сферическая периодичность в расположении вакансий. Определены границы применимости данного разложения по степеням обратного радиуса R^{-1} : $R > 4.5 \text{ nm}$ и $R > 6 \text{ nm}$ для Na и Al соответственно.

Данный подход представляется перспективным для экспериментального определения концентраций точечных дефектов или примесей в кластерах металлов. Для этого предварительно нужно рассчитать длину рассеяния электронов на соответствующем дефекте в 3D-металле. Полученные аналитические выражения удобны для анализа результатов фотоионизационных экспериментов. С их помощью, в частности, может быть определена концентрация вакансий в кластере вблизи температуры плавления. При попадании экспериментального значения потенциала ионизации IP (или энергии прилипания EA) на одну из рассчитанных размерных и концентрационных зависимостей IP (или EA) автоматически фиксируется размер кластера и концентрация вакансий при заданной температуре.

Список литературы

- [1] R.S. Berry, V.M. Smirnov. *ЖЭТФ* **125**, 414 (2004).
- [2] R.S. Berry, V.M. Smirnov. *Phys. Rep.* **527**, 205 (2013).
- [3] А.В. Бабич, В.В. Погосов, В.И. Рева. *ФТТ*. **57**, 2081 (2015).
- [4] C. Hock, C. Bartels, S. Straßburg, M. Schmidt, H. Haberland, B. von Issendorff, A. Aguado. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 043401 (2009).
- [5] C.C. Yang, 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, M.F. Jarrold. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 173401 (2005).
- [8] A.K. Starace, B. Cao, O.H. Judd, I. Bhattacharyya, M.F. Jarrold. *J. Chem. Phys.* **132**, 034302 (2010).
- [9] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner. *J. Chem. Phys.* **90**, 1492 (1989).
- [10] U.R. Martin, F. Jarrold, J.E. Bower, J.S. Kraus. *J. Chem. Phys.* **91**, 2912 (1989).
- [11] A. Halder, V.V. Kresin. *J. Chem. Phys.* **143**, 164313 (2015).
- [12] J.P. Perdew, M. Brajczewska, C. Fiolhais. *J. Chem. Phys.* **108**, 8182 (1998).
- [13] В.В. Погосов. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов: поверхность, кластеры, низкоразмерные системы. Физматлит, М. (2006). 328 с.
- [14] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. *ФТТ*. **56**, 841 (2014).
- [15] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. *ФТТ*. **56**, 1671 (2014).
- [16] V.V. Pogosov, W.V. Pogosov, D.P. Kotlyarov. *ЖЭТФ*. **117**, 1043 (2000).
- [17] В.В. Погосов. *ФТТ* **35**, 1010 (1993).
- [18] B.E. Springett, M.H. Cohen, J. Jortner. *Phys. Rev.* **159**, 183 (1967).
- [19] I.T. Iakubov, V.V. Pogosov. *J. Chem. Phys.* **106**, 2306 (1997).
- [20] J. Bardeen. *J. Chem. Phys.* **6**, 367 (1938).
- [21] M.H. Cohen, F.S. Ham. *J. Phys. Chem. Sol.* **16**, 177 (1960).
- [22] M.J. Stott, P. Kubica. *Phys. Rev. B* **11**, 1 (1975).
- [23] T.P. Martin. *Phys. Rep.* **273**, 199 (1996).
- [24] W.A. de Heer. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [25] M. Brack. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993).
- [26] M.A. Hoffmann, G. Wrigge, B. von Issendorff. *Phys. Rev. B* **66**, 014404 (2002).
- [27] P. Ziesche, J.P. Perdew, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **49**, 7919 (1994).
- [28] J.A. Alonso, N.M. March. *Surf. Sci.* **160**, 509 (1985).