

В.В. ПОГОСОВ, В.І. РЕВА

Запорізький національний технічний університет

(Вул. Жуковського, 64, Запоріжжя 69063; e-mail: vrogosov@zntu.edu.ua, revvi@zntu.edu.ua)

**РОЗМІРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ЕНЕРГЕТИЧНИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ЗАРЯДЖЕНИХ МЕТАЛЕВИХ
КЛАСТЕРІВ, ЩО МІСТЯТЬ МОНОВАКАНСІЮ**

УДК 538.915

Методом Кона–Шема у моделі стабільного жезле виконано самоузгоджені розрахунки профілів радіальних розподілів електронів та потенціалів суцільних кластерів і кластерів із центрованою моновакансією. Це дозволило вперше одержати повну енергію нейтральних та заряджених дефектних кластерів, на основі чого проведено прямі розрахунки енергій дисоціації, когезії, утворення вакансії, спорідненості до електрону, потенціалу іонізації, а також електричної ємності. Результати чисельних розрахунків для кластерів Na, Mg і Al порівнюються з асимптотиками і результатами для бездефектних кластерів. Розраховано квантово-розмірні залежності енергії утворення вакансії за механізмами Шоттки і “видування пухирця” і визначено їх асимптотичну поведінку. Виявлено сильні розмірні флуктуації енергії утворення вакансії в усій області розмірів кластерів. Показано, що розмірні асимптотики цих двох механізмів відрізняються одна від одної і слабо залежать від числа атомів у кластері. Обчислення проводилися на кластері SKIT-3 Інституту кібернетики ім. В.М. Глушкова НАН України ($R_{\text{peak}} = 7,4T_{\text{flops}}$).

Ключові слова: металеві кластери, когезія, дисоціація, енергія утворення вакансії, робота виходу, потенціал іонізації, спорідненість до електрона.

1. Вступ

Одна з точок зору на плавлення твердих тіл [1] передбачає стрибкоподібне збільшення концентрації вакансій у потрібній точці, а також зменшення енергії утворення вакансій зі зростанням їх концентрації. У точці плавлення концентрація вакансій у металах становить частки відсотка. Незважаючи на такі малі концентрації, вакансії істотно впливають на властивості твердих тіл.

Для оцінки рівноважної концентрації вакансій потрібна величина енергії утворення вакансії. Енергія утворення вакансії може бути отримана із аналізу спектра анігіляції інжекттованих у метал позитронів.

В експериментах було встановлено, що температура плавлення вільних кластерів і кластерів на підкладці зменшується зі зменшенням їх розмірів. Інтерпретації та моделюванню цього мезоскопічного явища присвячено значну кількість робіт [2–7].

Сучасні мас-спектрометричні та калориметричні методи дозволяють детально досліджувати процес передплавлення і плавлення металевих кластерів, які складаються з лічильного числа атомів [8–11]. У роботах [8, 10] показано, що температура плавлення крім розмірних осциляцій має розмірні аномалії (наприклад, для Al), які не описуються простими моделями. Крім того, встановлено, що в процесі плавлення дифузії поверхневих вакансій в об’єм більш вигідна для кластерів із незаповненими електронними оболонками, ніж для

кластерів з магічним числом атомів [9]. Ці факти стимулюють підвищений інтерес до розуміння фазового переходу з твердого у рідкий стан як конфігураційного збудження вакансій у кластерах.

З термодинамічної точки зору [12–14] вважається, що поблизу температури плавлення енергія утворення вакансій тим менша, чим менше кластер, а концентрація вакансій не залежить від його розміру. Проте, термодинаміка не дає вказівок на механізм утворення вакансій, і питання про розмірні залежності енергії утворення вакансій, їх концентрацію та зв'язок вакансій з процесом плавлення залишається відкритим.

Незважаючи на те, що енергетичні характеристики суцільних металевих кластерів розраховувались неодноразово у різних моделях (див. [15–17] та посилання у них), самоузгоджені розрахунки енергії утворення вакансії у кластерах і вплив на неї квантування електронного спектра досі не виконувалися. Крім того, однією із актуальних задач, є дослідження розмірної поведінки потенціалу іонізації кластерів, що містять моновакансію. Отримані залежності можуть бути корисними при проведенні аналізу результатів фотоіонізаційних експериментів, для визначення розмірної залежності концентрації вакансій, у тому числі, поблизу температури плавлення.

Метою даної роботи є розрахунок методом Кона–Шема в моделі стабільного желе енергетичних характеристик кластерів із вакансією та дослідження розмірної поведінки енергії утворення вакансії, і її залежності від способу утворення.

2. Основні співвідношення

Розглянемо сферичний металевий кластер та порівняємо характеристики сфер із однаковою кількістю атомів N за нульової температури. При цьому радіуси суцільних сфер R_N і сфер з моновакансією у центрі $R_{N,v}$ відрізняються один від одного:

$$\begin{aligned} R_N &= N^{1/3}r_0, \\ R_{N,v} &= (N+1)^{1/3}r_0, \end{aligned} \quad (1)$$

де r_0 – радіус елементарної комірки (Вігнера–Зейтца), що припадає на один атом.

У моделі стабільного желе моновакансію представляють у вигляді сферичної нейтральної дірки радіусом r_0 в однорідному позитивно зарядженому

фоні. Розподіл іонного заряду кластера з вакансією запишемо, використовуючи θ -функції Хевісайда:

$$\rho_v(r) = \bar{n}\theta(r-r_0)\theta(R_{N,v}-r), \quad (2)$$

де $\bar{n} = 3Z/(4\pi r_0^3)$ – густина однорідного електронного газу, Z – валентність металу. Для суцільного (бездефектного) кластера $\rho(r) = \bar{n}\theta(R_N-r)$.

Повну енергію металевої сфери з вакансією у центрі, запишемо у вигляді функціонала електронної густини $n_v(r)$ (e – елементарний позитивний заряд):

$$\begin{aligned} E_{N,v} &= T_{s,v} + \frac{e}{2} \int d^3r \phi_v(r)[n_v(r) - \rho_v(r)] + \\ &+ \int d^3r n_v(r)\varepsilon_{xc}(r) - \Delta\bar{\varepsilon} \int d^3r \rho_v(r) + \\ &+ \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \int d^3r \theta(r-r_0)\theta(R_{N,v}-r)n_v(r), \end{aligned} \quad (3)$$

де

$$T_{s,v} = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_{i,v} - \int d^3r n_v(r)v_{\text{eff},v}(r) \quad (4)$$

– кінетична енергія невзаємодіючих електронів кількістю $N_e = ZN$.

Просторовий розподіл електростатичного потенціалу $\phi_v(r)$ знаходиться з розв'язку рівняння Пуассона:

$$\nabla^2\phi_v(r) = -4\pi e[n_v(r) - \rho_v(r)] \quad (5)$$

при фіксованій умові

$$\int_0^\infty dr 4\pi r^2[\rho_v(r) - n_v(r)] = Q/e, \quad (6)$$

де Q – сумарний заряд кластера.

У моделі стабільного желе [18] енергія на один електрон $\bar{\varepsilon}$ в об'ємі складається з компоненти нестайбільного желе $\bar{\varepsilon}_J$, енергії Маделунга ε_M та псевдопотенціального внеску \bar{w}_R ;

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \bar{\varepsilon}_J + \Delta\bar{\varepsilon}, \quad \bar{\varepsilon}_J = \bar{\varepsilon}_s + \bar{\varepsilon}_{xc}, \\ \Delta\bar{\varepsilon} &= \varepsilon_M + \bar{w}_R, \quad \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \tilde{\varepsilon} + \Delta\bar{\varepsilon}, \\ \bar{w}_R &= 2\pi e^2 \bar{n} r_c^2, \quad \varepsilon_M = -\frac{9Ze^2}{10r_0}, \quad \tilde{\varepsilon} = -\frac{2}{3}\varepsilon_M, \end{aligned}$$

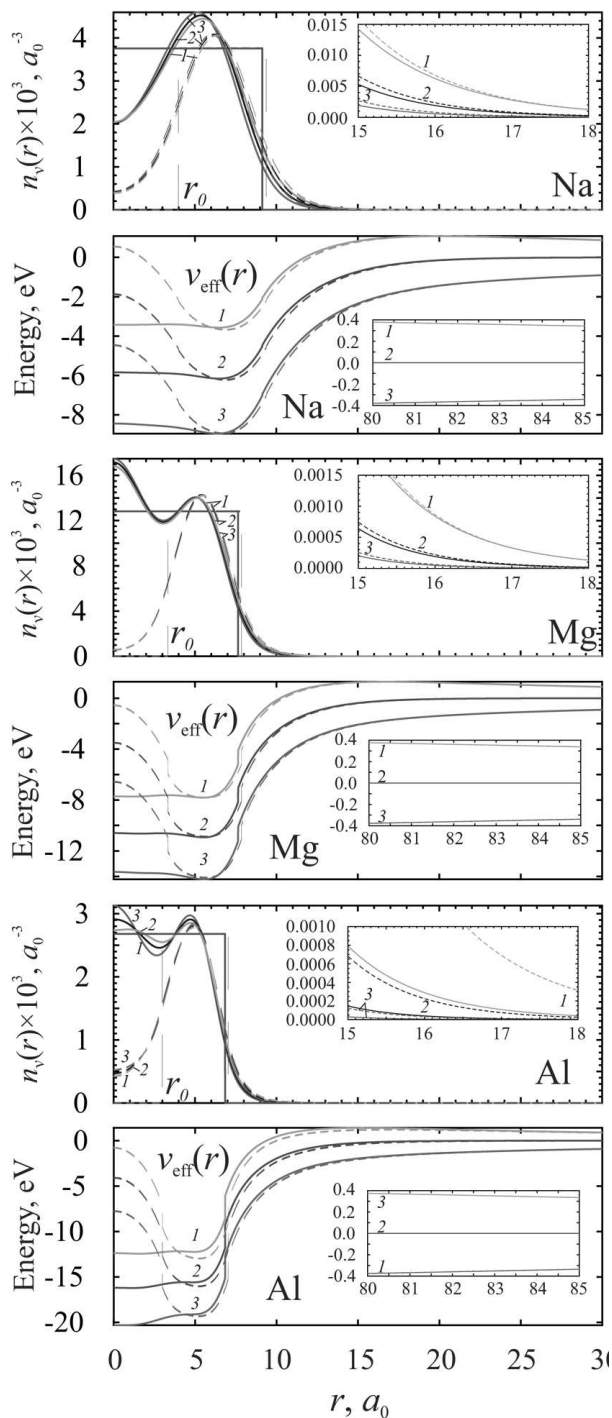


Рис. 1. Самоузгоджені профілі електронного розподілу та ефективного потенціалу бездефектного кластера (суцільні лінії) і кластера з вакансією у центрі (штрихові лінії), що містять однакову кількість атомів $N = 12$ та заряд Q : 1 – $Q = -e$, 2 – $Q = 0$, 3 – $Q = +e$

де \bar{t}_s та $\bar{\epsilon}_{xc}$ – кінетична та обмінно-кореляційна енергія, \bar{w}_R – усереднена по комірці Вігнера–Зейтца різниця між псевдопотенціалом іона і електростатичним потенціалом позитивно зарядженого однорідного фону, r_c – радіус псевдопотенціалу Ашкрофта, ϵ_M – енергія Маделунга точкових іонів з валентністю Z , занурених у однорідний негативно заряджений фон, $\bar{\epsilon}$ – власна електростатична енергія однорідного негативного фону всередині комірки (див. також [19]).

У версії Кона–Шема профіль електронного розподілу $n_v(r)$ кластера з вакансією виражається за допомогою одноелектронних хвильових функцій

$$n_v(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_{i,v}(r)|^2, \quad (7)$$

які разом з власними значеннями енергій $\epsilon_{i,v}$ знаходяться з розв'язку системи рівнянь Кона–Шема:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{i,v}(r) + v_{\text{eff},v}(r) \psi_{i,v}(r) = \epsilon_{i,v} \psi_{i,v}(r) \quad (8)$$

з ефективним одноелектронним потенціалом

$$v_{\text{eff},v}(r) = e\phi_v(r) + v_{xc}(r) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(r - r_0) \theta(R_{N,v} - r), \quad (9)$$

що включає електростатичний $\phi_v(r)$ та обмінно-кореляційний потенціал $v_{xc}[n_v(r)]$ у LDA (local density approximation). Відлік енергії проводиться від вакуумного рівня, тобто значення енергії нерухомого електрона, розташованого на великій відстані від зразка ($r \gg R_{N,v}$), де немає сторонніх зарядів.

Система рівнянь Кона–Шема сумісно з рівнянням Пуассона вирішувалася чисельно методом Нумерова. Крок дискретизації за r становить приблизно $0,002 a_0$ (a_0 – борівський радіус).

На рис. 1 наведені профілі електронного розподілу та ефективного потенціалу для суцільного кластера і кластера з вакансією у центрі, які містять однакову кількість атомів $N = 12$. На рисунку позначено радіуси вакансій і кластерів ($Z = 1$ та $r_0 = 3,99 a_0$ для Na; $Z = 2$ та $r_0 = 3,34 a_0$ для Mg; $Z = 3$ та $r_0 = 2,99 a_0$ для Al). Радіуси суцільного і дефектного кластера з однакою N відрізняються відповідно до визначення (1). На вставках зображено хід електронних профілів та потенціалів на великих відстанях від кластерів. Незважаючи

на те, що електронні розподіли швидко спадають, хвости потенціалів простягаються далеко (розрахунок проводився приблизно до $r = R_N + 900 a_0$). Для заряджених кластерів електростатичний потенціал за межами поверхні асимптотично спадає як $1/r$. Для великих кластерів просторовий профіль електронів стає схожим на профіль поблизу поверхні напівнескінченного металу, який містить велику кількість фріделевських осциляцій. Знайдені профілі дозволяють розрахувати повну енергію кластера (3).

3. Потенціал іонізації та спорідненість до електрона

Кластери атомів мають структурну періодичність, яка носить не трансляційний характер, а має властивість “сферичної періодичності”, зумовлену сферичними шарами атомів (координаційними сферами). Аналогічно для кластерів із вакансіями можна ввести мінімальне число атомів $N = 12$, що відповідає сферичності задачі.

Інша особливість, характерна лише для металевих кластерів, зумовлена ступенем заповнення електронних оболонок зі збільшенням кількості атомів. Так, кластери із заповненими електронними оболонками мають підвищену стабільність порівняно з кластерами інших розмірів, оболонки яких заповнені частково. При $N \rightarrow \infty$ різниця між магічними і немагічними кластерами зникає.

За визначенням потенціал іонізації IP та спорідненість до електрона EA визначаються різницями повних енергій:

$$\begin{aligned} IP_{N,v} &= E_{N,v}^{N_e-1} - E_{N,v}^{N_e}, \\ EA_{N,v} &= E_{N,v}^{N_e} - E_{N,v}^{N_e+1}, \end{aligned} \quad (10)$$

де $E_{N,v}^{N_e-1}/E_{N,v}^{N_e+1}$ – енергії сфери радіусом $R_{N,v}$ з надлишковим зарядом $Q = +e/-e$, $E_{N,v}^{N_e}$ – енергія нейтральної сфери ($Q = 0$).

На рис. 2 наведені розрахункові залежності IP і EA від $N^{-1/3}$, для яких можна простежити різницю між суцільними і дефектними кластерами, а також провести порівняння з експериментальними даними. Зі збільшенням N , починаючи з 12, ця різниця для Na може досягати 0,1–0,5 eV, а для Al – приблизно вдвічі більше. Літери s, p, d, f, g, h, i, j, k, l відповідають орбітальним числам $l = 0, \dots, 9$. Максимальна різниця між суцільними і дефектними кластерами спостерігається при переході

від повністю заповненої оболонки до порожньої. Зі збільшенням N , ця різниця нівелюється.

Для кластерів з моновакансією $c_v = 1/N$, тому існує відповідність $N^{-1/3} = c_v^{1/3}$. При цьому $c_v \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$. У випадку, коли вакансія не одна, але її концентрація мала (вакансії не взаємодіють одна з одною), за нашими рисунками можна якісно відстежувати залежність енергетичних характеристик від концентрації вакансій.

На рис. 2 наведені також асимптотики величин

$$\begin{aligned} IP_N &= -\mu_0 + \alpha e^2/R_N, \\ EA_N &= -\mu_0 - \beta e^2/R_N, \end{aligned} \quad (11)$$

які записані у відповідності з розкладанням хімічного потенціалу електронів за ступенями R_N^{-1} :

$$\mu(R_N) = \mu_0 + \mu_1/R_N + O(R_N^{-2}),$$

де $\mu_0 = -W_0$, W_0 – робота виходу електрона з металу при $R_N \rightarrow \infty$. Коефіцієнти $\alpha = 1/2 - \mu_1/e^2$ та $\beta = 1/2 + \mu_1/e^2$ містять параметр $\mu_1 = 2\sigma_0/\bar{n}$, характерний для кожного матеріалу; σ_0 – питома енергія плоскої поверхні ($N \rightarrow \infty$) [20, 21].

Потенціал іонізації та спорідненість до електрона демонструють сильно осцилюючу поведінку, зумовлену сферичною оболонковою структурою. Вони асимптотично прямують до W_0 досить повільно, що зумовлено орбітальним виродженням і великими кутовими квантовими числами l . За результатами експериментів осциляції значно слабкі. При розрахунках у рамках LSDA (local spin density approximation) амплітуда осциляцій менша.

Використовуючи теорему Купменса, формули (10) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} IP_{N,v} &= -\varepsilon_{N,v}^{\text{HO}} + \frac{e^2}{2C_{N,v}^+}, \\ EA_{N,v} &= -\varepsilon_{N,v}^{\text{LU}} - \frac{e^2}{2C_{N,v}^-}, \end{aligned} \quad (12)$$

де $\varepsilon_{N,v}^{\text{HO}}/\varepsilon_{N,v}^{\text{LU}}$ та $C_{N,v}^{\pm}$ – енергії верхніх зайнятих/нижніх незайнятих електронних орбіталей кластера та електричні ємності, відповідно.

На рис. 3 продемонстровано заповнення електронних оболонок в міру збільшення числа електронів для суцільних кластерів Na, Mg і Al. Суцільними рисками позначені заповнені, а точковими лініями – незаповнені (віртуальні) електронні рівні.

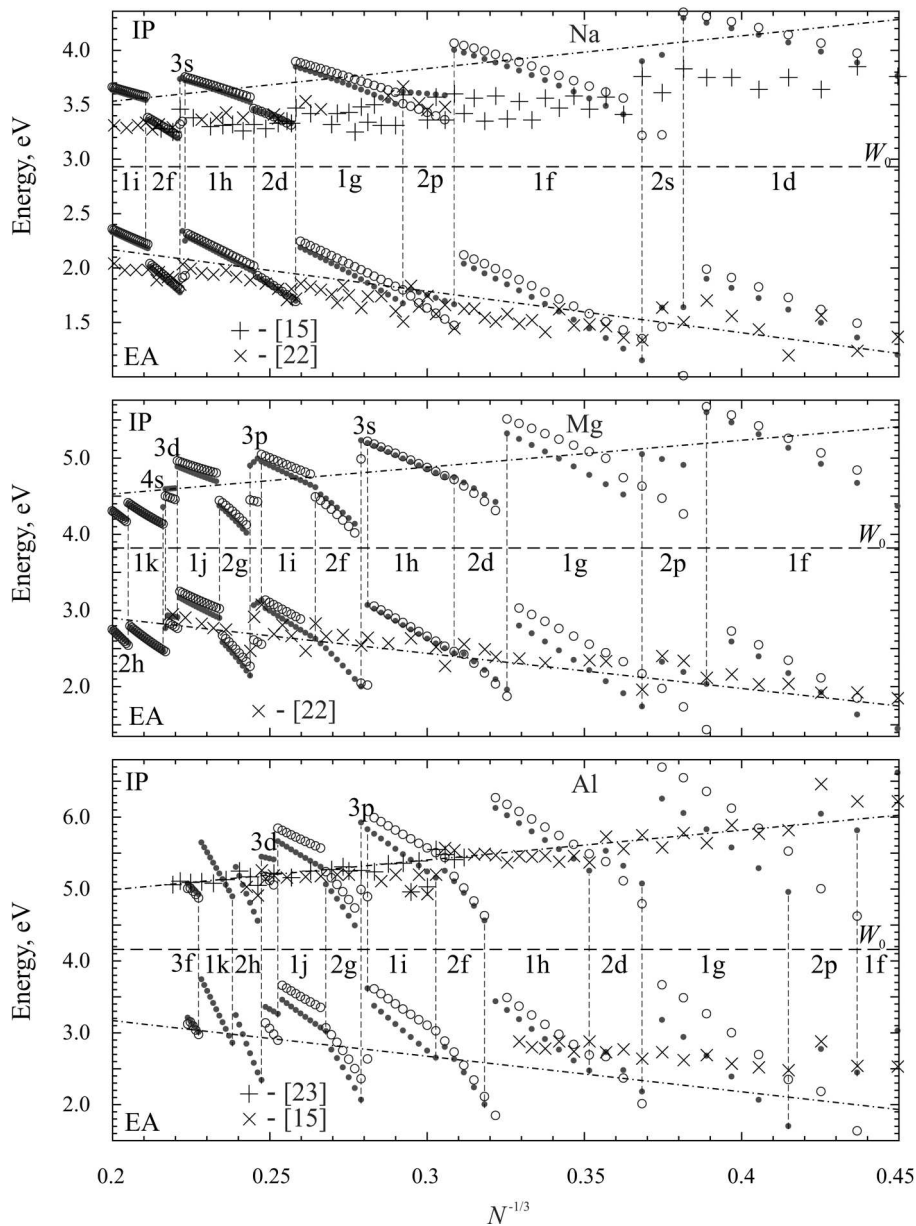


Рис. 2. Потенціал іонізації IP та спорідненість до електрона EA, розраховані безпосередньо за формулами (10) для суцільних кластерів (●) та кластерів з моновансією (○); експериментальні значення (+ та ×); штрихпунктирна лінія – асимптотика (12)

Для частково заповнених оболонок $\varepsilon_{N,v}^{HO} = \varepsilon_{N,v}^{LU} \approx \mu(R_{N,v})$. Максимальні значення $\varepsilon_{N,v}^{HO}$ відповідають повністю заповненим оболонкам, а магічні числа атомів N^* для сферичних суцільних кластерів і кластерів з вакансією збігаються не в усіх випадках. Для Na отримані значення $N^* = 2$,

8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, 92, 106, 132, 138, 168, 186, 196, 198, (230), 232, (252), 254. Для Mg $N^* = 4, 9, 10, 17, 20, 29, 34, 45, 46, 53, 66, 69, 78, 93, 98, (99), 115, (116), 126, 127, 134, 153, 156, 169, 178, 199, 204, 219$. Для Al $N^* = 6, (30), 44, 46, 52, 62, \{66\}, (84), (102), \{104\}, \{136\}, 146, \{154\}, (180), (202), 204$. У

круглих дужках наведені ті значення для дефектних кластерів, які не збігаються з відповідними для суцільних кластерів, а у фігурних – навпаки.

Зі збільшенням $R_{N,v}$ величини $-\varepsilon_{N,v}^{\text{HO}}$ та $-\varepsilon_{N,v}^{\text{LU}}$ осцилюють та прагнуть до $-\mu(R_{N,v})$ при $R \rightarrow \infty$. Амплітуда осциляцій спадає приблизно як $1/R_{N,v}^3$.

Повернемося до рис. 2. Позначимо $\Delta(\text{IP}_N) = \text{IP}_{N,v} - \text{IP}_N$. На перший погляд, несподіваним є знак $\Delta(\text{IP}_N) > 0$ (кружечки розташовуються вище точок при одному і тому ж N). Виняток становлять кластери з такими N , за яких максимальний внесок дають рівні з низькими l (s, p та частково d -орбіталі). На рис. 2 ці вузькі області розташовані між вертикальними штрих-пунктирними лініями.

Основна вакансійна залежність асимптотичної поведінки $\text{IP}_{N,v}$ і IP_N міститься у роботі виходу $W_0(c_v) < W_0(c_v = 0)$ [24]. Тому передбачалось, що завжди $\Delta(\text{IP}_N) < 0$.

У випадку малих кластерів з моновакансією істотним стає збурення від вакансії, концентрація якої $c_v \sim 1/R_N^3$. Як впливає з поведінки $v_{\text{eff},v}(r)$ на рис. 1, електрони “видавлюються” вакансією з центра кластера до поверхні і групуються, переважно, у сферичному шарі $r_0 < r < R_N$. А при інтегруванні (3) у сферичних координатах саме ця область дає основний внесок у енергію. Це підтверджується спектральними значеннями енергій, що відповідають точкам (кружечкам) на рис. 2. Як приклад наводимо значення (n_r та l – радіальне та орбітальне квантові числа) $\varepsilon_{n_r=0, l=0} = -4,925, (-4,577)$ еВ, $\varepsilon_{0,1} = -3,871, (-3,831)$ еВ, $\varepsilon_{0,2}^{\text{HO,LU}} = -2,595, (-2,708)$ еВ для Na_{12} ; а також $\varepsilon_{0,0} = -5,073, (-4,755)$ еВ, $\varepsilon_{0,1} = -4,177, (-4,135)$ еВ, $\varepsilon_{0,2}^{\text{HO}} = -3,119, (-3,189)$ еВ, $\varepsilon_{1,0}^{\text{LU}} = -2,787, (-2,048)$ еВ для Na_{18} .

Зі зростанням N , внесок від об’єму кластера стає більш істотним і в асимптотиці на рис. 2 точки і кружечки міняються місцями, тобто різниця $\Delta(\text{IP}_{N \rightarrow \infty})$ стає від’ємною.

Розраховані за формулами (10) самоузгоджені значення IP , EA , ε^{HO} та ε^{LU} дозволяють, скориставшись виразами (10), розрахувати ємності

$$C_{N,v}^+ = \frac{e^2}{2(\text{IP}_{N,v} + \varepsilon_{N,v}^{\text{HO}})},$$

$$C_{N,v}^- = \frac{-e^2}{2(\text{EA}_{N,v} + \varepsilon_{N,v}^{\text{LU}})},$$

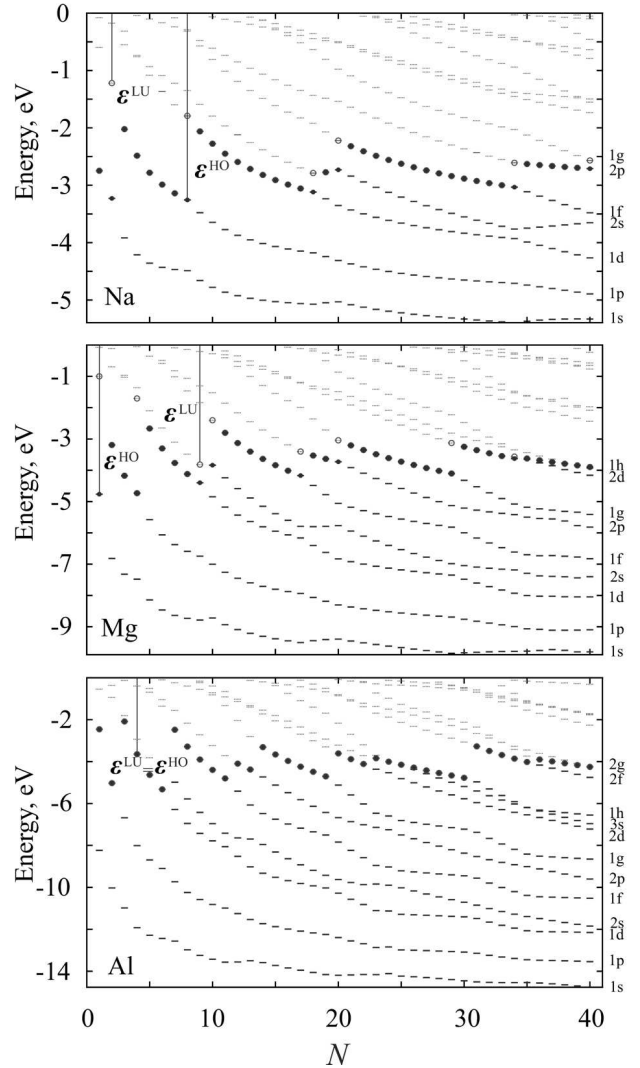


Рис. 3. Спектри суцільних кластерів. Позначення: верхній зайнятий $\varepsilon_N^{\text{HO}}$ (●) і нижній незайнятий $\varepsilon_N^{\text{LU}}$ (○) енергетичні рівні

$$C_{N,v}^{\text{eff}} = \frac{e^2}{\text{IP}_{N,v} + \varepsilon_{N,v}^{\text{HO}} - \text{EA}_{N,v} - \varepsilon_{N,v}^{\text{LU}}}. \quad (13)$$

Аналогічні формули для C_N відповідають бездефектним кластерам.

У класичній електростатиці ємності провідних сфер визначаються їх радіусами $R_{N,v}$. Шорсткістю поверхні на атомному масштабі (атоми мають обмежений об’єм) не дозволяє точно встановити границю [25]. У моделі желе границі іонного остову завжди відповідає координата $r = R_{N,v}$. Однак

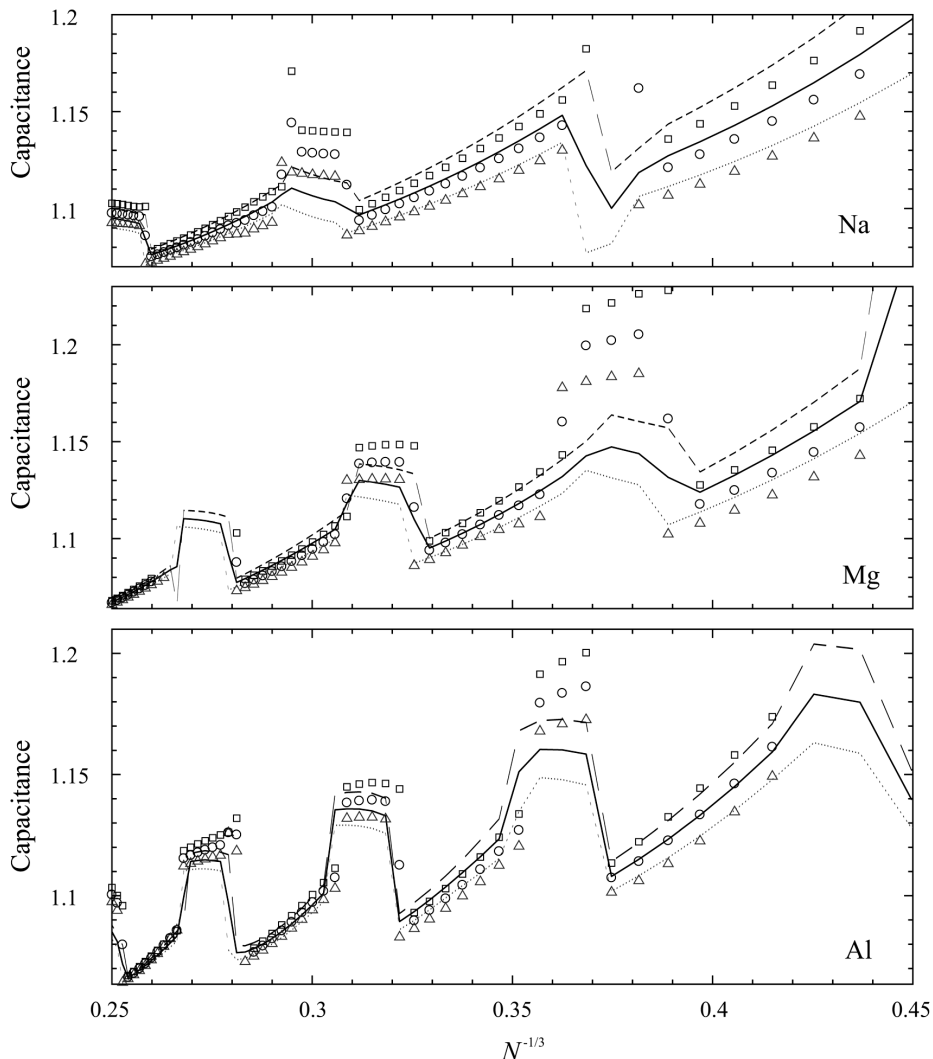


Рис. 4. Результати розрахунку за формулами (13) нормованих ємностей суцільних кластерів (точкова, суцільна та штрихова лінії позначають позитивно заряджені, нейтральні та негативно заряджені кластери, відповідно) та кластерів з моновакансією (позитивно заряджені (Δ), нейтральні (\circ) та негативно заряджені (\square) кластери)

електронна хмара все більш і більш “виплюскується” за межі остову зі зменшення його радіуса $R_{N,v}$. Більш того, таке “виплюскування” залежить від знака надлишкового заряду кластера (рис. 1). У зв’язку з цим, величини $C_{N,v}^{eff}$, $C_{N,v}^+$ та $C_{N,v}^-$ дорівнюють одна одній лише в асимптотиці при $N \rightarrow \infty$.

На рис. 4 для Na, Mg та Al наведено результати розрахунків ємностей C_N та $C_{N,v}$, нормованих на свій радіус R_N або $R_{N,v}$ (атомні одиниці), відповідно. Найбільша відмінність спостерігається для

інтервалів N , в яких відбувається заповнення s - та p -електронних оболонок. Знакозмінна різниця

$$C_{N,v}/R_{N,v} - C_N/R_N$$

визначається переважно співвідношенням величин ϵ^{HO} та ϵ^{LU} для різних l у суцільних і дефектних кластерах, яке може змінюватися залежно від головного квантового числа. Ємність дефектних кластерів при заповненні оболонок з малим l більша, ніж у суцільних, а для великих l – навпаки.

Використовуючи експериментальні дані для $N = 1$ (атома) Na ($IP_1 = 5,14$ eВ, $EA_1 = 0,55$ eВ, $R_1 = r_0$), а також умову $\varepsilon_1^{\text{HO}} = \varepsilon_1^{\text{LU}}$ для незаповнених оболонок, в ролі тесту отримуємо величину $C_1^{\text{eff}}/r_0 = 1,8$. Ці значення добре узгоджуються з розрахованими величинами для найменших кластерів. Для незамкнених електронних оболонок кластер може мати нижчу симетрію, наприклад, сфероїдальну.

Ефект зарядки виражається в тому, що електрична ємність кластерних аніонів та катіонів залежить від знака надлишкового заряду. Нормування ємностей дозволяє дати просту інтерпретацію результатам розрахунків: надлишковий негативний заряд призводить до ефективного збільшення електронної хмари (радіуса) кластера, а менша кількість електронів (надлишковий позитивний заряд) – до зменшення радіуса та ємності. Це якісно підтверджується поведінкою електронних профілів на рис. 1.

У роботі [26] окрім вимірювання теплової ємності кластерних аніонів та катіонів Al_{35-70} розраховано потенціали іонізації та спорідненість до електрона. Розрахунки проведено методом функціонала густини з урахуванням умови глобального мінімуму повної енергії для різних конфігурацій атомів. Результати, наведені на рис. 9 у [26], апроксимовані нами у вигляді

$$IP_N = (4,17 + 3,97 N^{-1/3}) \text{ eВ},$$

$$EA_N = (3,88 - 3,05 N^{-1/3}) \text{ eВ}.$$

На жаль, незважаючи на складність обчислень, у цих виразах не відтворюється величина роботи виходу та величина μ_1 у коефіцієнтах α і β у формулі (11). З IP_N знаходимо у атомних одиницях $\mu_1 \approx +0,067$, а з EA_N $\mu_1 \approx -0,165$. Нагадаємо, що $\mu_1 \approx +0,1$ а.у. для Na [27, 28].

4. Енергії дисоціації, когезії та утворення вакансій

Енергія дисоціації нейтрального металевого (Me) кластера у відповідності з реакцією $Me_N \rightarrow Me_{N-1} + Me_{\text{at}}$ визначається різницею повних енергій

$$\varepsilon_N^{\text{dis}} = [E_{N-1} + E_{\text{at}}] - E_N = N\varepsilon_N^{\text{coh}} - (N-1)\varepsilon_{N-1}^{\text{coh}}. \quad (14)$$

У моделі стабільного желе енергія атома E_{at} являє собою повну енергію металеві сфери радіуса r_0 .

Вимірювання енергії дисоціації кластерних іонів металів і потенціалу іонізації кластерів проводилися неодноразово і детально коментувалися [15, 22, 23, 29, 30]. Традиційно за цими даними розраховується енергія когезії нейтральних кластерів.

За визначенням енергія когезії $\varepsilon_N^{\text{coh}}$ – це енергія зв'язку (атомів у кластері), що припадає на один атом. Енергія когезії $\varepsilon_N^{\text{coh}}$ визначається різницею сукупної енергії N вільних атомів та енергії кластера, що складається з N атомів:

$$\varepsilon_N^{\text{coh}} = (NE_{\text{at}} - E_N)/N = E_{\text{at}} - E_N/N. \quad (15)$$

При $N \rightarrow \infty$ $\varepsilon_N^{\text{coh}} \rightarrow \varepsilon_{\infty}^{\text{coh}} \equiv \varepsilon^{\text{coh}}(r_0)$. Розраховані нами значення $\varepsilon^{\text{coh}}(r_0) = 3,97$ eВ та 1,16 eВ, для Al та Na, відповідно, добре узгоджуються з експериментальними значеннями $\varepsilon_{\infty}^{\text{coh}} = 3,39$ eВ та 1,11 eВ (див. роботу [31] та посилання у ній).

Рівняння зв'язку має вигляд

$$\varepsilon_N^{\text{coh}} = \frac{1}{N} \sum_{n=2}^N \varepsilon_n^{\text{dis}}. \quad (16)$$

Асимптотика розмірної залежності енергії когезії (15) являє собою відомий результат [1]:

$$\varepsilon_N^{\text{coh}} = \varepsilon^{\text{coh}}(r_0) - \frac{2\sigma_0}{n_{\text{at}} R_N}, \quad (17)$$

де останній доданок можна записати як $-Z\mu_1/R_N$.

Зазначимо, що ще в роботах Френкеля і Ленгмюра було відзначено, що для деяких речовин за низьких температур справедливе універсальне співвідношення

$$4\pi r_0^2 \sigma / q \approx 2/3,$$

в яке входять спостережувані величини: середня відстань між атомами r_0 , питома поверхнева енергія σ і теплота випаровування q (див. таблицю в [25]). Використовуючи це співвідношення, асимптотику (17) можна переписати у вигляді, зручному для оцінок:

$$\varepsilon_N^{\text{coh}} \approx \varepsilon^{\text{coh}}(r_0) \left[1 - (4/9)N^{-1/3} \right].$$

Далі, використовуючи формули (17) і (14), легко виявити збіг асимптотик $\varepsilon_N^{\text{coh}}$ і $\varepsilon_N^{\text{dis}}$.

Цікавим є визначення впливу зарядки на енергію когезії кластерів. Використовуючи визначення (15), позначення $E_N^+ \equiv E_N^{N_e-1}$, $E_N^- \equiv E_N^{N_e+1}$,

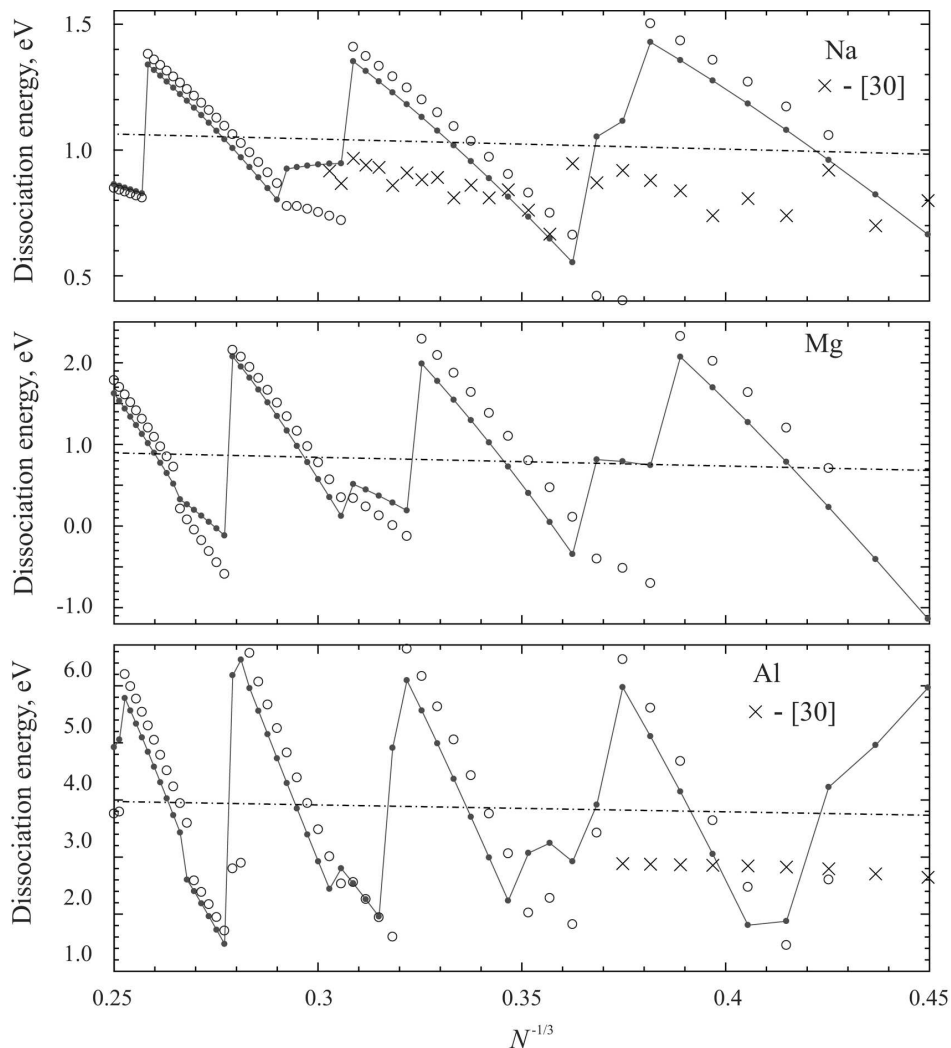


Рис. 5. Розраховані значення енергії дисоціації ϵ^{dis} нейтральних суцільних (●) та дефектних (○) кластерів; експериментальні значення – (×); штрих-пунктирні лінії – асимптотика (17)

$\epsilon_N^{\text{coh},\pm} = E_{\text{at}} - E_N^{\pm}/N$ та формулу (10), різницю енергій когезії зарядженого та нейтрального кластера можна визначити як

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_N^{\text{coh},+} &\equiv \epsilon_N^{\text{coh},+} - \epsilon_N^{\text{coh}} = -\frac{1}{N}IP_N, \\ \Delta\epsilon_N^{\text{coh},-} &= \frac{1}{N}EA_N. \end{aligned} \tag{18}$$

На рис. 5 і 6 зіставлені залежності енергій дисоціації і когезії для суцільних та дефектних (нейтральних та заряджених) кластерів. Слід відзначити, що надлишковий позитивний/негативний за-

ряд приводить до зменшення/збільшення енергій дисоціації та когезії.

Розмірна залежність енергії дисоціації на рис. 5 являє собою квантові осциляції навколо своєї асимптотики. У дефектного кластера при великих l значення $\epsilon_{N,v}^{\text{dis}}$ розташовуються вище, ніж у суцільного кластера, а для малих l – вони міняються місцями. Для суцільних і дефектних кластерів, крім зміни порядку заповнення електронних рівнів, слід відзначити також істотну різницю у поведінці енергії дисоціації з однаковою кількістю атомів N : для малих l енергія дисоціації суцільних

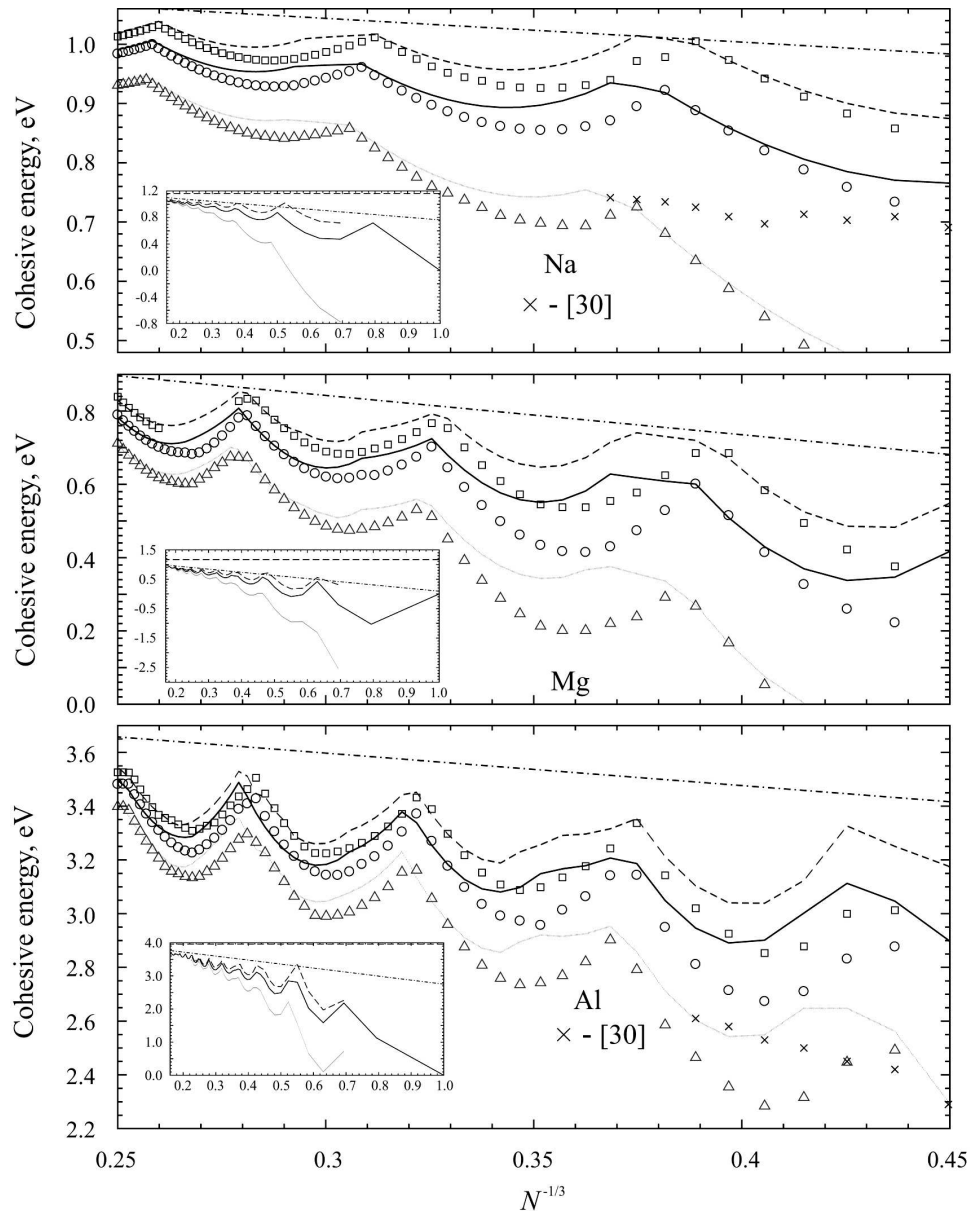


Рис. 6. Результати розрахунку енергії когезії ϵ^{coh} (точкова, суцільна та штрихова лінії позначають позитивно заряджені, нейтральні та негативно заряджені кластери, відповідно) та кластерів з моновакансією (позитивно заряджені (Δ), нейтральні (\circ) та негативно заряджені (\square) кластери); експериментальні значення – (\times); штрих-пунктирні лінії – асимптотика (17). На вставках наведено результати для бездефектних кластерів у всьому розрахованому діапазоні N

кластерів зменшується зі зростанням N , а для дефектних – збільшується. Порівняння даних рис. 5 і 6, підтверджує точність формули (16), а також пояснює відмінність у розташуванні локаль-

них максимумів на рис. 5 і 6. Розрахункові залежності $\epsilon_{N,v}^{\text{coh}}$ розташовуються ближче до експериментальних значень, отриманих при $T = 150$ K [30], ніж ϵ_N^{coh} . Крім того, поблизу фазового пере-

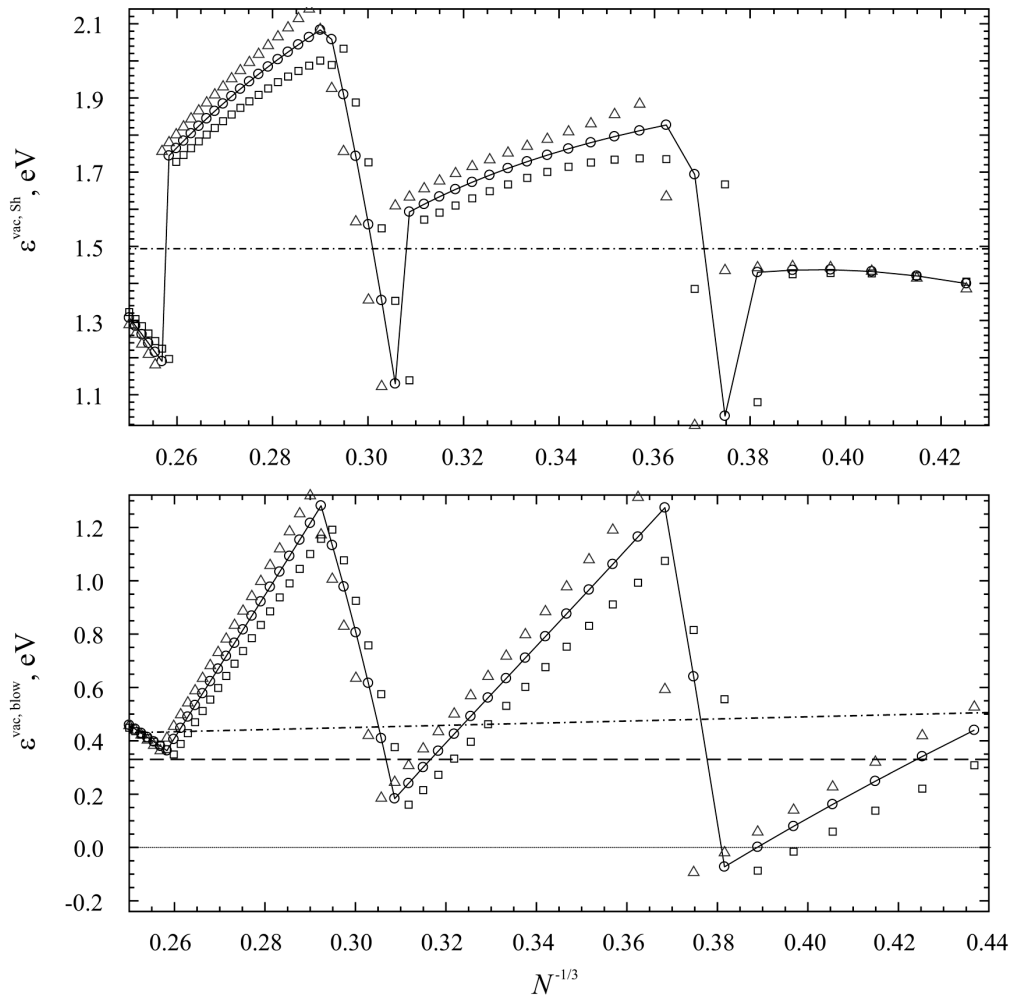


Рис. 7. Розраховані значення енергії утворення моновакансій $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}}$ (21) та $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}}$ (22) для Na (позитивно заряджені (Δ), нейтральні (\circ) та негативно заряджені (\square) кластери); штрих-пунктирні лінії – асимптотики (24) та (23); горизонтальна пунктирна лінія – $\varepsilon_{\infty}^{\text{vac}} \equiv \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) = 0,33$ eV

ходу величини $\varepsilon_N^{\text{dis}}$, визначені з вимірювань температури плавлення і прихованої теплоти переходу, можуть бути від’ємними [10].

Отже, можна зробити висновок, що найбільш стабільними бездефектними кластерами є ті, у яких останніми заповненими є рівні з малим l , а для дефектних – навпаки. В експериментах розмірні осциляції $\varepsilon_N^{\text{dis}}$, скоріше за все, пригнічені температурними ефектами (див. рис. 9 в [29]).

Як показано на рис. 6, енергія когезії заряджених кластерних аніонів і катіонів відрізняється від енергії когезії нейтральних кластерів. Найявністю надлишкового позитивного заряду приводить до зменшення енергії когезії внаслідок збільшення

сил електростатичного відштовхування, а наявність надлишкового негативного заряду – до протилежного ефекту. Поведінка енергії когезії іонізованих кластерів цілком описується формулою (18).

Логічним є припущення, що температура плавлення кластера “слідкує” за енергією когезії (а точніше за енергією дисоціації), тобто зарядкою можна керувати температурою плавлення кластера. Зіставлення рис. 5 з експериментальною розмірною залежністю теплоти плавлення аніонів та катіонів Al_{35-70} (рис. 4 в [26]) вказує на їх кореляцію.

Розрахункам з перших принципів (ab initio) енергії утворення вакансії у металах присвячено значну кількість робіт [32]. У моделі стабільного

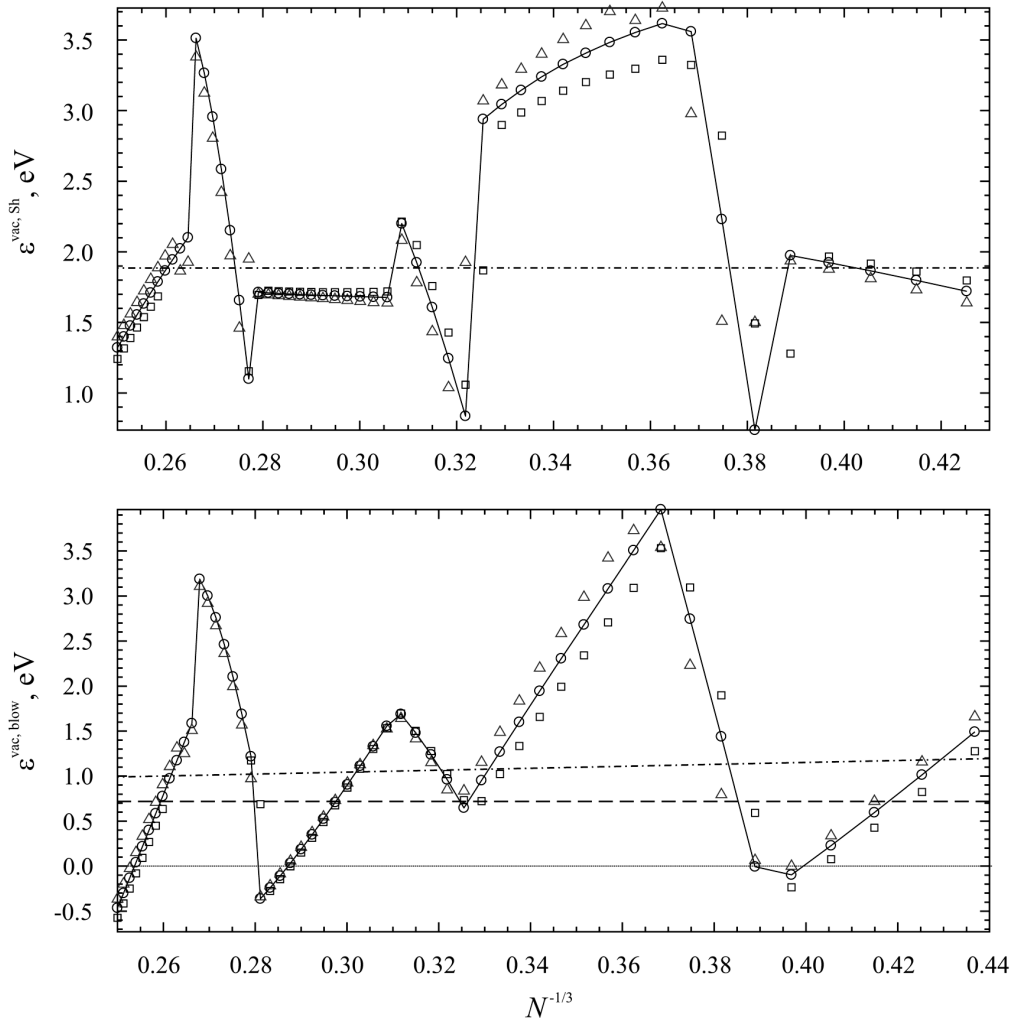


Рис. 8. Розраховані значення енергії утворення моновакансії для Mg. Горизонтальна пунктирна лінія – $\epsilon_{\infty}^{\text{vac}} = 0,72$ eV

желе та liquid drop model енергію когезії атома і енергію утворення вакансії представлено у вигляді Padé розкладання [31] (див. також [25]). У позначеннях роботи [25] результати [31] виглядають таким чином:

$$\epsilon^{\text{coh}}(r_0) = 4\pi r_0^2 \sigma_0 (1 + \delta_1/r_0 + \delta_2/r_0^2), \quad (19)$$

$$\epsilon^{\text{vac}}(r_0) = 4\pi r_0^2 \sigma_0 (1 - \delta_1/r_0 + \delta_2/r_0^2). \quad (20)$$

Розраховані у [33] за допомогою фаз розсіювання електронних хвиль на вакансійному потенціалі значення $\epsilon_{\infty}^{\text{vac}} \equiv \epsilon^{\text{vac}}(r_0) = 0,33$ eV, 0,73 та 1,00 eV,

відповідно для Na, Mg та Al, узгоджуються з експериментальними значеннями 0,335 eV, 0,84 eV та 0,73 eV [31].

Використовуючи величини $\epsilon^{\text{coh}}(r_0)$ та $\epsilon^{\text{vac}}(r_0)$, а також значення $\delta_2/r_0^2 = -0,13$ (Na), $-0,015$ (Mg), $+0,22$ (Al) з [31], маємо $\delta_1/r_0 = 0,32$ (Na), $0,54$ (Mg), $0,57$ (Al). Величини δ_1 та δ_2 необхідні для побудови асимптотики енергії утворення вакансії.

Для кластерів самоузгоджені обчислення $\epsilon_{N,v}^{\text{vac}}$ не проводилися внаслідок необхідності деталізації процесу утворення вакансії. Тому важливим є з'ясування вигідності утворення вакансії за двома механізмами.

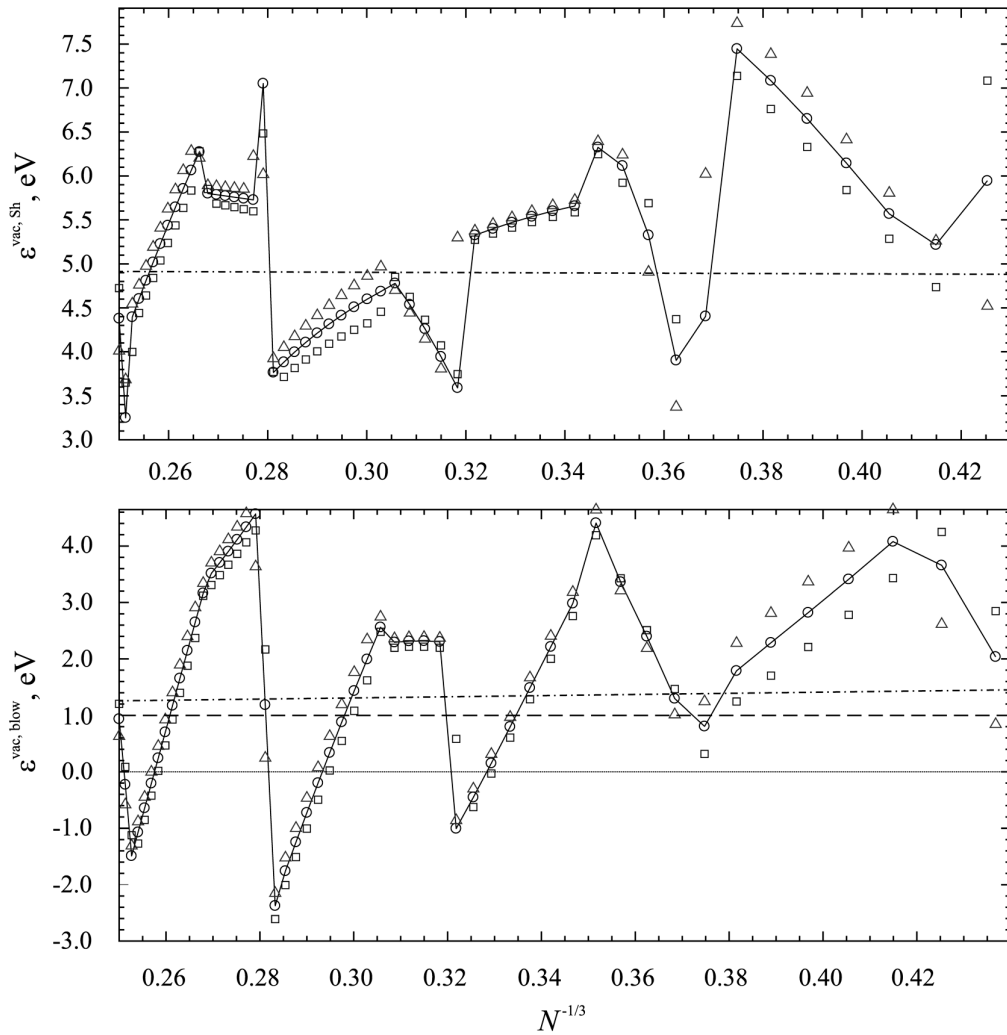


Рис. 9. Розраховані значення енергії утворення моновакансій для Al. Горизонтальна пунктирна лінія – $\epsilon_{\infty}^{\text{vac}} = 1,0$ eV

За механізмом Шоттки із суцільної сфери випаровується атом, а в кінцевому стані вакансія радіусом r_0 знаходиться у центрі сфери:

$$\begin{aligned} \epsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}} &= [E_{N-1,v} + E_{\text{at}}] - E_N = \\ &= N\epsilon_N^{\text{coh}} - (N-1)\epsilon_{N-1,v}^{\text{coh}}, \end{aligned} \quad (21)$$

де $E_{N-1,v}$ – енергія сфери з вакансією в центрі (шар між $r = r_0$ і $r = R_{N-1,v}$ містить $N-1$ атомів).

Сутність другого механізму [25], при якому число атомів в сфері не змінюється, полягає у “видуванні” пухирця-вакансії радіуса r_0 у центрі сфери:

$$\epsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} = E_{N,v} - E_N = N(\epsilon_N^{\text{coh}} - \epsilon_{N,v}^{\text{coh}}). \quad (22)$$

Порівняння (21) та (22) демонструє вигідність другого механізму співвідношенням

$$\epsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}} = \epsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} + \epsilon_{N,v}^{\text{dis}}. \quad (23)$$

Дослідимо асимптотику енергії утворення вакансії. Її розмірна залежність визначається різницею повних енергій сфер, розрахованих за формулами (21) та (22) при $N \rightarrow \infty$, і зводиться до різниці повних поверхневих енергій.

Для механізму “видування” вакансії використовуючи співвідношення (10), формулу $R_{N,v} = R_N(1 + \frac{1}{3}\zeta^3)$, де $\zeta \equiv r_0/R_N \ll 1$, та утримуючи

потрібний порядок розкладання, маємо

$$\begin{aligned} \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} &= 4\pi R_{N,v}^2 \sigma_0 (1 + \delta_1/R_{N,v} + \delta_2/R_{N,v}^2) + \\ &+ \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) - 4\pi R_N^2 \sigma_0 (1 + \delta_1/R_N + \delta_2/R_N^2) = \\ &= \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) \left(1 + \frac{2}{3N^{1/3}(1 - \delta_1/r_0 + \delta_2/r_0^2)} \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Для механізму Шоттки, відповідно до виразу (23) та $R_{N-1,v} = R_N$, асимптотика визначається сумою виразів (24) і (17). Асимптотична залежність $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}}$ слабо залежить від N , а залежність (24) демонструє зменшення енергії утворення вакансії з ростом N . Така поведінка узгоджується з висновками роботи [34], але суперечить результатам робіт [12–14].

На рис. 7–9 наведені результати обчислень енергії утворення вакансій за двома механізмами. Ці обчислення підтверджують формулу (23), а саме, вигідність видування вакансії. Усі залежності сильно осцилюють. Для деяких N , особливо для Al, значення $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}}$ стають негативними у вузьких діапазонах N .

Різниця між енергією утворення вакансій у зарядженому і нейтральному кластері за обома механізмами ($E_N^\pm \rightarrow E_{N-1,v}^\pm + E_{\text{at}}$ та $E_N^\pm \rightarrow E_{N,v}^\pm$) може бути представлена у вигляді співвідношень

$$\begin{aligned} \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh,+}} &= \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}} + \text{IP}_{N-1,v} - \text{IP}_N, \\ \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow,+}} &= \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} + \text{IP}_{N,v} - \text{IP}_N, \\ \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh,-}} &= \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}} - \text{EA}_{N-1,v} + \text{EA}_N, \\ \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow,-}} &= \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} - \text{EA}_{N,v} + \text{EA}_N. \end{aligned} \quad (25)$$

Характер розмірної залежності енергії утворення вакансій від надлишкового заряду у кластері (25) повністю підтверджується прямими розрахунками (рис. 7 – 9) і визначається поведінкою IP та EA на рис. 2.

Наведені розрахунки у рамках LDA відповідають нульовій температурі. Можливо, при густині атомів, що відповідає кінцевим температурам, зниженій симетрії форми кластерів, а також використанні LSDA для обмінно-кореляційної енергії, сильні осциляції енергетичних характеристик будуть частково пригнічені.

У квазітермодинаміці вигідність появи вакансій у кластері при кінцевій температурі T , можна оцінити з умови зміни вільної енергії

$$\Delta F_{N,v}^{\text{vac,blow}} = \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} - T \Delta S_{N,v}^{\text{vac,blow}} \leq 0. \quad (26)$$

Внаслідок того, що при “видуванні” вакансії число іонів в кластері не змінюється, ентропійний внесок формується лише виродженим електронним газом. Відповідний вираз має вигляд

$$\begin{aligned} T \Delta S_{N,v}^{\text{vac,blow}} &= \frac{2\pi^{5/3}}{3^{2/3}} \left(\frac{k_B T}{e^2} \right)^2 \times \\ &\times \int_0^\infty dr r^2 \left[n_{N,v}^{1/3}(r) - n_N^{1/3}(r) \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Для розрахунків за формулою (27) використовуються рівноважні профілі розподілів електронів у моделі стабільного желе при заданих N та T . За нульової температури та $N = 12$ ці профілі наведено на рис. 1.

5. Висновок

Методом Кона–Шема у моделі стабільного желе виконано самоузгоджені розрахунки профілів радіальних розподілів електронів та потенціалів суцільних кластерів і кластерів з вакансією. Завдяки цьому вперше визначено повну енергію нейтрального і зарядженого дефектного кластера, на основі чого проведено прямі обчислення енергій дисоціації, когезії, утворення вакансії, спорідненості до електрона та потенціалу іонізації, а також електричної ємності. Результати розрахунків для Na, Mg і Al порівнювалися з асимптотиками і результатами для бездефектних кластерів. Комп’ютерний код обчислень авторами складено самостійно.

Потенціал іонізації для найменшого кластера з вакансією більше (приблизно на 0,5 eV для Al і на 0,1 eV для Na), ніж для суцільного кластера. Максимальна різниця має місце при переході від повністю заповненої оболонки до порожньої. Зі збільшенням N ця різниця зникає. Магічні числа атомів для суцільних кластерів і кластерів з вакансією відрізняються, особливо у випадку кластерів Al.

Нормовані електричні ємності кластерів завжди перевищують одиницю і містять квантові розмірні флуктуації. При цьому для дефектних кластерів із частково заповненими електронними оболонками ємність помітно більша, ніж для суцільних кластерів.

Розмірна залежність енергії когезії містить локальні максимуми. Кластери, що їм відповідають, є більш стійкими, тобто мають більші значення енергій зв’язку, дисоціації і утворення вакансії,

ніж їхні сусіди. Для маленьких кластерів такими максимумами з ростом N завершується заповнення чергової електронної оболонки. Положення максимумів для дефектних і бездефектних кластерів різне, що зумовлено не лише відмінністю їх розмірів, а й характером поведінки хвильових функцій електронів.

Енергії когезії заряджених кластерних аніонів і катіонів відрізняються від енергії когезії нейтральних кластерів. Надлишковий позитивний заряд приводить до зменшення енергії внаслідок збільшення сил електростатичного відштовхування, а надлишковий негативний заряд – до протилежного ефекту.

Вперше розраховано квантово-розмірні залежності енергії утворення вакансії за механізмами Шоттки і “видування пухирця” та визначено їх асимптотичну поведінку. Показано, що розмірні асимптотики цих двох механізмів відрізняються одна від одної і слабо залежать від числа атомів в кластері. Характер розмірної залежності енергії утворення вакансії від надлишкового заряду у кластері визначається поведінкою потенціалу іонізації кластера та енергією спорідненості до електронів.

Зі збільшенням N на ділянках між максимумами енергія дисоціації або постійно зростає, або має локальний мінімум, в той час як енергія утворення вакансії монотонно спадає.

У даній моделі релаксація об’єму кластера не враховувалася. Для великих кластерів вплив самостискання на потенціал іонізації аналітично описано у роботах [20, 21], а для малих кластерів чисельно досліджено в [16]. Релаксація іонного розподілу в кластері приведе до зниження повної енергії зразка. Більш послідовним, але і більш складним, є *ab initio* методи із підбиранням координат іонів під умову мінімуму повної енергії кластера. Така процедура реалізована у роботі [26] лише для кластерів Al_{30-70} , тобто кластерів з невеликою кількістю атомів.

Автори висловлюють подяку А.В. Коротуну за допомогу в підготовці рукопису статті.

1. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Изд-во АН СССР, 1959).
2. A. Safaei. Cohesive energy and physical properties of nanocrystals. *Phil. Mag.* **91**, 1509 (2011).

3. W. Luo, K. Su, K. Li, G. Liao, N. Hu, M. Jia. Substrate effect on the melting temperature of gold nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **136**, 234704 (2012).
4. J. Chandra, K. Kholiya. Diameter-dependent thermodynamic and elastic properties of metallic nanoparticles. *Mod. Phys. Lett. B* **29**, 1550025 (2015).
5. Л.А. Булавин, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта. Роль вакансий сильнодеформированного кристалла в процессе плавления. *ФТТ* **52**, 662 (2010).
6. М.Н. Магомедов. О размерной зависимости параметров плавления кремния. *ЖТФ* **86**, 92 (2016).
7. W. Qi. Nanoscopic thermodynamics. *Acc. Chem. Res.* **49**, 1587 (2016).
8. G.A. Breaux, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold. Melting, premelting, and structural transitions in size-selected aluminum clusters with around 55 atoms. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 173401 (2005).
9. C. Hock, C. Bartels, S. Straßburg, M. Schmidt, H. Haberland, B. von Issendorff, A. Aguado. Premelting and postmelting in clusters. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 043401 (2009).
10. A.K. Starace, B. Cao, O.H. Judd, I. Bhattacharyya, M.F. Jarrold. Melting of size-selected aluminum nanoclusters with 84–128 atoms. *J. Chem. Phys.* **132**, 034302 (2010).
11. S. Zamith, P. Labastie, F. Chirot, J.-M. L’Hermite. Two-step melting of Na_{41}^+ . *J. Chem. Phys.* **133**, 154501 (2010).
12. C.C. Yang, S. Li. Investigation of cohesive energy effects on size-dependent physical and chemical properties of nanocrystals. *Phys. Rev. B* **75**, 165413 (2007).
13. S.C. Hendy. A thermodynamic model for the melting of supported metal nanoparticles. *Nanotechnology* **18**, 175703 (2007).
14. G. Guisbiers. Size-dependent materials properties toward a universal equation. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1132 (2010).
15. W.A. de Heer. The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
16. A. Vieira, M.B. Torres, C. Fiolhais, L.C. Balbás. Comparison of the spherically averaged pseudopotential model with the stabilized jellium model. *J. Phys. B* **30**, 3583 (1997).
17. A. Aguado, J.M. López. Titanium embedded cage structure formation in Al_nTi^+ clusters and their interaction with Ar. *J. Chem. Phys.* **130**, 064704 (2009).
18. J.P. Perdew. Simple theories for simple metals: Face-dependent surface energies and work functions. *Prog. Surf. Sci.* **48**, 245 (1995).
19. A.V. Babich, V.V. Pogosov. Effects of electron levels broadening and electron temperature in tunnel structures based on metal nanoclusters. *Surf. Sci.* **640**, 210 (2010).
20. I.T. Iakubov, V.V. Pogosov. Towards a theory of self-compressed metallic clusters. Model of stabilized jellium. *Physica A* **214**, 287 (1995).
21. A. Kiejna, V.V. Pogosov. On the temperature dependence of the ionization potential of self-compressed solid- and liquid-metallic clusters. *J. Phys.: Cond. Matter.* **8**, 4245 (1996).

22. O. Kostko. *Photoelectron spectroscopy of mass-selected sodium, coinage metal and divalent metal cluster anions*. Ph.D. thesis (University of Freiburg, 2007).
23. A. Halder, V.V. Kresin. Nanocluster ionization energies and work function of aluminum, and their temperature dependence. *J. Chem. Phys.* **143**, 164313 (2015).
24. А.В. Бабич, В.В. Погосов, В.И. Рева. Оценка вакансионного вклада в работу выхода электронов и позитронов из металлов. *Письма в ЖТФ* **42**, Вып. 20, 11 (2016).
25. V.V. Pogosov. On the tension of curved metal surface. *Solid State Commun.* **89**, 1017 (1994).
26. A.K. Starace, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold, A. Aguado, J.M. López. Electronic effects on melting: Comparison of aluminum cluster anions and cations. *J. Chem. Phys.* **131**, 044307 (2009).
27. V.V. Pogosov. Sum-rules and energy characteristics of small metal particle. *Solid State Commun.* **75**, 469 (1990).
28. M. Seidl, J.P. Perdew, M. Brajczewska, C. Fiolhais. Ionization energy and electron affinity of a metal cluster in the stabilized jellium model: Size effect and charging limit. *J. Chem. Phys.* **108**, 8182 (1998).
29. C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner. Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions. *J. Chem. Phys.* **90**, 1492 (1989).
30. U. Ray, M.F. Jarrold, J.E. Bower, J.S. Kraus. Photodissociation kinetics of aluminum cluster ions: determination of cluster dissociation energies. *J. Chem. Phys.* **91**, 2912 (1989).
31. P. Ziesche, J.P. Perdew, C. Fiolhais. Spherical voids in the stabilized jellium model: Rigorous theorems and Pade representation of the void-formation energy. *Phys. Rev. B* **49**, 7916 (1994).
32. C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C.G. Van de Walle. First-principles calculations for point defects in solids. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 253 (2014).
33. А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. О вакансии в металле. *ФТТ* **56**, 841 (2014).
34. H. Delavari, H.R. Madaah Hosseinia, A. Simchia. Effects of particle size, shape and crystal structure on the formation energy of Schottky vacancies in free-standing metal nanoparticles: A model study. *Physica B* **406**, 3777 (2011).

Одержано 11.02.17

V.V. Pogosov, V.I. Reva

SIZE DEPENDENCES OF THE ENERGY
PARAMETERS OF CHARGED METAL CLUSTERS
WITH A MONOVACANCY

S u m m a r y

Radial distributions of electron concentration and electrostatic potential in perfect clusters and clusters with a centered monovacancy have been calculated self-consistently in the framework of the stabilized jellium model and using the Kohn-Sham method, which allowed the total energy of neutral and charged clusters containing a defect to be determined for the first time. On the basis of the results obtained, the dissociation, cohesive, and monovacancy formation energies, the electron affinity, the ionization potential, and the electric capacitance are directly calculated. The results of numerical calculations for Na, Mg, and Al are compared with asymptotic dependences and with the results obtained for defect-free clusters. The quantum-size dependences of the energy of monovacancy formation driven by either the Schottky or the “bubble blowing” mechanism, as well as their asymptotics, are determined. Strong fluctuations of this quantity as a function of the cluster size are revealed. The asymptotic dependences obtained for two indicated mechanisms are shown to differ from each other, but depend weakly on the number of atoms in a cluster.