

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

РЕВА ВІТАЛІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 538.915

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ВАКАНСІЙ НА ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЕЛЕКТРОНІВ І ПОЗИТРОНІВ
У НЕПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛАХ ТА ЗАРЯДЖЕНИХ КЛАСТЕРАХ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 В. І. Рева

Науковий керівник: Погосов Валентин Вальтерович доктор фізико-математичних наук, професор

Запоріжжя - 2018

АНОТАЦІЯ

Рева В.І. Вплив вакансій на енергетичні характеристики електронів та позитронів у неперехідних металах і заряджених кластерах.— Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — “фізика твердого тіла”.— Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, 2018.

Дисертація присвячена вивченню впливу вакансій на кінетику та енергетику позитронів у 3D-металах, енергетичних характеристик металевих кластерів, таких як потенціал іонізації, спорідненість до електрона, енергія когезії, енергія дисоціації та енергія утворення вакансій та їх асимптотик.

У моделі Зоммерфельда електронного газу із використанням “золотого” правила переходів, вважаючи, що основний внесок дають ферміївські електрони, отримано вираз для ймовірності локалізації позитрона у вакансії металу. Це дозволило, використовуючи ефективний електрон-вакансійний потенціал моделі стабільного желе, розрахувати ймовірності в залежності від енергії квазівільних позитронів і температури металу.

Формула для ймовірності локалізації позитрона у вакансії металу отримана у припущенні, що енергія позитрона витрачається на збудження електронно-діркових пар. Енергообмін може проходити також і по каналу акустичних фононів у тому випадку, якщо енергія і імпульс передачі менші дебаївських.

Розрахунок енергетичної та температурної залежності ймовірності локалізації виконано з використанням розрахованих хвильових функцій і самоузгоджених профілів вакансійних потенціалів для електронів і позитронів в Al, Cu і Zn. У широкому інтервалі енергій значення ймовірності в одини-

цю часу на одиничну концентрацію вакансій $\sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$, а в потрібній точці після усереднення $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$, що за порядком величини збігається зі швидкістю анігіляції.

При інжекції позитронів у метали з від'ємною роботою виходу спостерігається інтенсивна зворотна емісія позитронів, що не встигли проанігілювати. Ймовірним є режим, коли вільні позитрони можуть розсіюватися на вакансіях з уже локалізованими позитронами. Така взаємодія дає істотний внесок в енергію основного стану позитронів (виникає зсув дна зони провідності).

Враховуючи, що поблизу поверхні металу: i) концентрація вакансій підвищена, ii) приповерхневі вакансії заряджені позитронами, створюється двовимірний “потенціальний бар’єр”, який частково блокує і відбиває вільні низько-енергетичні позитрони назад в об’єм, де вони й анігілюють. Розрахунки дозволяють пояснити зсув в енергетичному розподілі позитронів зворотної емісії, яка спостерігається в експериментах.

Запропоновано послідовну процедуру знаходження асимптотичної поведінки роботи виходу електрона та потенціалу іонізації великих металевих кластерів, що містять вакансії. Процедура базується на попередньо вирішеній задачі про розсіяння електронів на моновакансії в 3D-металі методом Кона-Шема в моделі “стабільного желе”.

Отримано аналітичні вирази для роботи виходу напівнескінченного металу, справедливі в лінійному наближенні за відносною концентрацією вакансій c_v . Встановлено межі застосування даного виразу з умови розкладання хімічного потенціалу за ступенями зворотного радіуса R^{-1} : $R > 4.5$ нм і $R > 6$ нм для Na і Al відповідно.

Запропонований підхід є перспективним для експериментального визначення концентрацій точкових дефектів або домішок в кластерах металів з використанням попередньо розрахованих довжин розсіювання електронів на відповідних дефектах в 3D-металі. Отримані аналітичні вирази є зручни-

ми для аналізу результатів фотоіонізаційних експериментів. З їх допомогою, зокрема, може бути визначена концентрація вакансій в кластері поблизу температури плавлення. При потраплянні експериментального значення потенціалу іонізації IP (або спорідненості до електрону EA) на одну з розрахованих розмірних і концентраційних залежностей $IP(c_v, R)$ автоматично фіксуються розмір кластера і концентрація вакансій при заданій температурі.

Методом Кона-Шема, виконані самоузгоджені обчислення повних енергій, електронних розподілів, потенціальних профілів та власних значень електронних енергетичних рівнів для нейтральних, позитивно та негативно заряджених дефектних та суцільних кластерів. Це дозволило провести прямі обчислення енергій дисоціації, когезії, утворення вакансії, спорідненості до електронів і потенціалу іонізації, а також електричної ємності кластерів Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N і Al_N ($N \leq 270$) та кластерів ($N > 270$), що містять моновакансію. Позитивний заряд кластера призводить до зменшення радіусу електронної хмари та зменшення електричної ємності, негативний заряд призводить до протилежного ефекту. Результати обчислень порівняно з асимптотиками для бездефектних кластерів.

Розраховано квантово-розмірні залежності енергії утворення вакансії за механізмами Шотткі і “видування пухирця”, визначено їх асимптотичну поведінку. Розмірні асимптотики цих двох механізмів відмінні один від одного і слабо залежать від числа атомів в кластері. Відзначено сильні розмірні флуктуації енергії утворення вакансії для малих кластерів. Характер розмірної залежності енергії утворення вакансії від надлишкового заряду у кластері визначається поведінкою потенціалу іонізації кластера та його спорідненості електронів.

Ключові слова: Позитрон, вакансія, кластер, надгратка, модель “стабільного желе”, потенціал іонізації, спорідненість до електрона, енергія когезії, енергія дисоціації, енергія утворення вакансії.

Список публікацій за темою дисертації

I. Праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Бабич А. В. О локализации позитронов в вакансиях металла / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФТТ. — 2015. — Т. 57, № 11. — С. 2081 – 2089.
2. Бабич А. В. Расчет вероятности захвата позитрона вакансией металла и оценка вакансионного вклада в работы выхода электронов и позитронов / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФММ. — 2016. — Т. 117, № 3. — С. 215 – 223.
3. Бабич А. В. Оценка вакансионного вклада в работу выхода электронов и позитронов из металлов / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Письма в ЖТФ. — 2016. — Т. 42, № 20. — С. 11 – 17.
4. Погосов В. В. Робота виходу електронів з металу та потенціал іонізації металевого кластеру, що містить вакансії / В. В. Погосов, **В. І. Рева** // Металлофизика и новейшие технологии. — 2017. — Т. 39, № 3. — С. 285 – 308.
5. Погосов В. В. Потенциал ионизации металлического кластера, содержащего вакансии / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФТТ. — 2017. — Т. 59, № 6. — С. 1043 – 1050.
6. Погосов В. В. К расчету энергий диссоциации, когезии, образования вакансии, прилипания электронов и потенциала ионизации малых металлических кластеров, содержащих моновакансию / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФММ. — 2017. — Т. 118, № 09. — С. 871 – 882.
7. Погосов В. В. Розмірні залежності енергетичних характеристик заряджених металевих кластерів, що містять моновакансію / В. В. Погосов, **В. І. Рева** // УФЖ. — 2017. — Т. 62, № 9. — С. 786 – 801.
8. Pogosov V. Energetics of charged metal clusters containing vacancies / V. Pogosov, **V. Reva** // J. Chem. Phys. — 2018. — Vol. 148, no. 4. — Pp. 044105–1

– 044105–17.

9. **Рева В. И.** Энергетические характеристики малых металлических кластеров, содержащих вакансию / **В. И. Рева**, В. В. Погосов // ЖТФ. — 2018. — Т. 88, № 2. — С. 183 – 193.

II. Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

10. Погосов В. В. Локализация позитронов в вакансиях металлов / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2015”. Запоріжжя, 13–17 квітня 2015. — Т. 1. — С. 325–326.

11. **Рева В. И.** Влияние вакансии металла на энергетику позитронов / **В. И. Рева**, В. В. Погосов // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2016”. Запоріжжя, 18–22 квітня 2016. — Т. 1. — С. 274–275.

12. Погосов В. В. Вакансионный вклад в работу выхода электронов и позитронов из металла / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. — С. 257–259.

13. Погосов В. В. Расчет вероятности захвата и скорости аннигиляции позитрона в вакансии металла / В. В. Погосов, А. В. Бабич, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. — С. 259–260.

14. Погосов В. В. Энергетика металлического кластера, содержащего вакансии / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя,

21–23 вересня 2016. — С. 261–263.

15. **Рева В. І.** Розмірні залежності енергетичних характеристик заряджених металевих кластерів, що містять моновакансію / **В. І. Рева** // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2017”. Запоріжжя, 18–21 квітня 2017. — Т. 1. — С. 547–549.

ABSTRACT

Reva V.I. The influence of vacancies on the energy characteristics of electrons and positrons in non-transition metals and charged clusters.— Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.07 — Solid State Physics. — G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to research of the influence of vacancies on the positrons kinetics and energy in 3D - metals, the energetic characteristics of metal clusters, such as the ionization potential, electron affinity, cohesive energy, dissociation energy, and the energy of vacancy formation and their asymptotic behavior.

In the Sommerfeld model of electron gas using the “golden” transfer rule, assuming that the main contribution is given by Fermi electrons, an expression for the probability of positron localization in the metal vacancy are obtained. This allowed to calculate the probability, depending on the energy of the free positrons and metal temperature using the effective electron-vacancy potential of a “stable jelly” model.

The formula for positioning probability of positron in the metal vacancy is based on the assumption that the positron energy is spent on the excitation of electron-hole pairs. Power exchange can also take place on the channel of acoustic phonons in the case when energy and transmission momentum are less than Debye ones.

The calculation of the energy and temperature dependence of the localization probability is done using calculated wave functions and self-consistent profiles of the vacancy potentials for electrons and positrons in Al, Cu and Zn.

In a wide range of energies, the value of the probability per unit time and defect concentration is $\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$, and in the triple point after the averaging $\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$, which coincides by the order of magnitude with the rate of annihilation.

When positrons are injected into metals with negative output work, there is an intense reverse emission of positrons that had not been annihilated. It is probable that a free positron can dissipate in vacancies with already localized positrons. Such interaction gives a significant contribution to the energy of the ground state of positrons (there is a shift in the bottom of the conduction band).

Taking into account that near the surface of the metal: i) the concentration of vacancies is elevated; ii) near-surface vacancies are charged with positrons; a two-dimensional “potential barrier” is created, and partially blocks and reflects free low energy positrons back to the volume where then they are annihilate. The calculations allows us to explain the observed shift in the energy distribution of reemitted positrons.

The sequential procedure for finding the asymptotic behavior of electron exit operation and the ionization potential of large metal clusters containing vacancies is proposed. The procedure is based on the previously solved problem of electron scattering on monovacance in a 3D metal by the Kon-Shem method in a “stable jelly” model.

The analytical expressions obtained for the operation of the half-infinite metal yield are valid in the linear approximation with the relative concentration of vacancies c_v . The limits of the application of this expression are determined from the condition of decomposition of the chemical potential by degrees of the reciprocal radius R^{-1} : $R > 4.5 \text{ nm}$ and $R > 6 \text{ nm}$ for Na and Al, respectively.

The proposed approach is promising for the experimental determination of concentrations of point defects or impurities in metal clusters using pre-calculated scattering lengths of electrons in corresponding defects in 3D-metal. Obtained analytical expressions are convenient for the analysis of the results of photoionization experiments. With their help, in particular, the concentrati-

on of vacancies in the cluster can be determined near the melting point. When the experimental value of the ionization potential IP (or electron affinity for EA) falls into one of the calculated dimensional and concentration dependences of $IP(c_v, R)$, the cluster size and the concentration of vacancies at a given temperature are automatically captured.

Self-consistent calculations by the Kon-Shem method of total energies, electronic distributions, potential profiles and eigenvalues of electronic energy levels for neutral, positively and negatively charged defective and continuous clusters are performed. It allowed to perform direct calculation of the energy of dissociation, cohesion, energy of vacancy formation, affinity to electrons and ionization potential, electrical capacitance of clusters for Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N and Al_N ($N \leq 270$) and clusters ($N > 270$) which containing monovacancy. The positive charge of the cluster leads to decreasing of electronic cloud radius and to decreasing in the electric capacity; the negative charge leads to the opposite effect. The results of computations are compared with the asymptotics for non-defect clusters.

The quantum-dimensional dependences of the energy of the vacancy formation according both the Schottky mechanisms and the blowing of the bubble are calculated, their asymptotic behavior is determined. The dimensional asymptotics of these two mechanisms are different from each other and weakly dependent on the number of atoms in the cluster. Strong dimensional fluctuations of the vacancy formation energy for small clusters were noted. Character of size dependence for energy of vacancy formation vs excess charge in the cluster determined by behavior of cluster ionization potential and electron affinity.

Keywords: Positron, vacancy, cluster, superlattice, “stable jelly” model, ionization potential, electron affinity, cohesive energy, dissociation energy, energy of vacancy formation

The publication list of the applicant of PhD thesis

I. The scientific works containing the main published scientific results

1. Babich A. V. On the Localization of Positrons in Metal Vacancies / A. V. Babich, V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // Physics of the Solid State. — 2015. — T. 57, № 11. — C. 2081 – 2089.
2. Babich A. V. Calculations of the Probability of Positron Trapping by a Vacancy in a Metal and the Estimation of the Vacancy Contribution to the Work Function of Electrons and Positrons / A. V. Babich, V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // The Physics of Metals and Metallography. — 2016. — T. 117, № 3. — C. 205 – 213.
3. Babich A. V. Estimation of the Vacancy Contribution to the Work Functions of Electrons and Positrons Released from Metals / A. V. Babich, V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // Technical Physics Letters. — 2016. — T. 42, № 10. — C. 1027 – 1030.
4. Pogosov V. V. Work Function of Electrons of Metal and Ionization Potential of the Metal Cluster Containing Vacancies / V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. — 2017. — T. 39, № 3. — C. 285 – 308.
5. Pogosov V. V. Ionization Potential of a Metal Cluster Containing Vacancies / V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // Physics of the Solid State. — 2017. — T. 59, № 6. — C. 1043 – 1050.
6. Pogosov V. V. On the Calculation of the Energies of Dissociation, Cohesion, Vacancy Formation, Electron Attachment, and the Ionization Potential of Small Metallic Clusters Containing a Monovacancy / V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // Physics of Metals and Metallography. — 2017. — T. 118, № 09. — C. 871 – 882.
7. Pogosov V. V. Size dependences of the energy parameters of charged metal clusters with a monovacancy / V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // Ukr. J. Phys. — 2017. — T. 62, № 9. — C. 790 – 805.
8. Pogosov V. Energetics of charged metal clusters containing vacancies /

V. Pogosov, **V. Reva** // J. Chem. Phys. — 2018. — Vol. 148, no. 4. — Pp. 044105–1 – 044105–17.

9. **Reva V. I.** Energy Characteristics of Small Metal Clusters Containing Vacancies / **V. I. Reva**, B. B. Порогов // Technical Physics. — 2018. — T. 63, № 2. — C. 175 – 185.

II. The scientific works of an approbatory character

10. Pogosov V. V. Localization of positrons in metal vacancies / V. V. Pogosov, **B. I. Reva** // The abstract of abstracts of reports of the annual scientific-practical conference among teachers, scientists, young scientists, post-graduates and students of ZNTU “Week of science — 2015”. Zaporizhzhya, 13–17 april 2015. — T. 1. — C. 325–326.

11. **Reva V. I.** Influence of metal vacancy on positron energy / **V. I. Рева**, V. V. Pogosov // The abstract of abstracts of reports of the annual scientific-practical conference among teachers, scientists, young scientists, post-graduates and students of ZNTU “Week of science — 2016”. Zaporizhzhya, 18–22 april 2016. — T. 1. — C. 274–275.

12. Pogosov V. V. Vacancy contribution to the work function of electrons and positrons from metal / V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // Abstracts of the reports of the VIII international scientific-practical conference “Modern problems and achievements in the field of radio engineering, telecommunication and information technologies”. Zaporizhzhya, 21–23 september 2016. — C. 257–259.

13. Pogosov V. V. Calculation of the capture probability and the annihilation velocity of a positron in a metal vacancy / V. V. Pogosov, A. V. Babich, **V. I. Reva** // Abstracts of the reports of the VIII international scientific-practical conference “Modern problems and achievements in the field of radio engineering, telecommunication and information technologies”. Zaporizhzhya, 21–23 september 2016. — C. 259–260.

14. Pogosov V. V. Energy of a metal cluster containing vacancies / V. V. Pogosov, **V. I. Reva** // Abstracts of the reports of the VIII international

scientific-practical conference “Modern problems and achievements in the field of radio engineering, telecommunication and information technologies”. Zaporizhzhya, 21–23 september 2016. — C. 261–263.

15. **Reva V. I.** Dimensional dependences of energy characteristics of charged metallic clusters containing monovalency / **V. I. Reva** // The abstract of abstracts of reports of the annual scientific-practical conference among teachers, scientists, young scientists, post-graduates and students of ZNTU “Week of science — 2017”. Zaporizhzhya, 18–21 april 2017. — T. 1. — C. 547–549.

ЗМІСТ

ВСТУП	17
1 ДЕЯКІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛІВ	24
1.1 Методи позитронної анігіляційної спектроскопії	24
1.1.1 Метод кутового розподілу анігіляційних фотонів	27
1.1.2 Метод доплерівського уширення	28
1.1.3 Метод виміру часу життя	29
1.1.4 Зворотна емісія позитронів. Вимір роботи виходу	31
1.2 Мас-спектрометричні та калориметричні методи дослідження вільних кластерів	34
1.3 Вплив розміру на температуру плавлення кластерів	46
1.4 Метод функціонала густини	49
1.4.1 Модель 3D-металу: стабільне желе	50
1.5 Загальні співвідношення для потенціалу іонізації бездефектного кластера та спорідненості до електрону	51
1.5.1 Особливості розрахунку кінетичної енергії електронів кластера	53
1.6 Загальні висновки та формулювання завдань досліджень	54
2 КІНЕТИКА ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЗИТРОНІВ У 3D-МЕТАЛІ, ЯКИЙ МІСТИТЬ ВАКАНСІЇ.	56
2.1 Швидкість локалізації позитрона у вакансії металу	56
2.1.1 Модель локалізації	57
2.1.2 Результати розрахунків швидкості захоплення позитрона вакансією та енергетичних характеристик локалізованого позитрона	68

2.2	Оцінка ролі вакансій в енергетичних характеристиках позитрона. Аналіз зворотної емісії	72
2.2.1	Оцінка вакансійного внеску в роботу виходу електронів і позитронів з металів та кластерів.	72
2.2.2	Аналіз зворотної емісії	77
2.3	Короткі висновки	83
3	РОЗМІРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОТЕНЦІАЛУ ІОНІЗАЦІЇ МЕТАЛЕВОГО КЛАСТЕРА, ЩО МІСТИТЬ ВАКАНСІЇ	84
3.1	Надгратка вакансій у металі	85
3.2	Вакансійний зсув дна зони провідності електронів	86
3.3	Робота виходу електронів з 3D-металу, що містить вакансії	90
3.3.1	c_V -розкладання	92
3.3.2	Розрахунок вакансійного внеску у роботу виходу	94
3.4	Розмірний вакансійний внесок у потенціал іонізації та спорідненість до електрону	95
3.5	Аналіз асимптотичних наближень та розрахунки	100
3.6	Короткі висновки	103
4	ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛИХ МЕТАЛЕВИХ КЛАСТЕРІВ, ЩО МІСТЯТЬ МОНОВАКАНСІЮ	105
4.1	Формулювання задачі	105
4.2	Модель металевої сфери з вакансією в центрі	107
4.3	Потенціал іонізації та спорідненість до електрона. Магічні та немагічні кластери	109
4.4	Енергії дисоціації та когезії	122
4.5	Вплив квантування спектру електронів на енергію утворення вакансії	128
4.6	Короткі висновки	135
	ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ	138

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	140
А Список публікацій за темою дисертації	159
Б Діелектрична функція	162
В Примітки до програми.	163

ВСТУП

Актуальність теми. Теорія плавлення Френкеля для твердих тіл передбачає стрибкоподібне збільшення концентрації вакансій у потрійній точці, а також зменшення енергії утворення вакансій зі зростанням їхньої концентрації [1–3]. Рівноважна концентрація вакансій розраховується, виходячи з термодинамічних міркувань за наявності даних щодо енергії утворення вакансії, величина якої може бути отримана з даних позитронної анігіляційної спектроскопії [4–12].

У точці плавлення відносна концентрація вакансій c_v у металах складає частки відсотка. Незважаючи на такі малі концентрації, вакансії мають істотний вплив на властивості твердих тіл. Перш за все це стосується процесів самодифузії, дифузії домішок, рухливості іонів тощо. Вакансії також впливають на питому теплоємність і об'єм при тепловому розширенні кристалів.

Молекулярно-динамічні дослідження плавлення показують, що ідеальний кристал плавиться за температур значно вищих, ніж такі для кристалу, який містить вакансії. Енергія утворення вакансій є найбільш важливою характеристикою вакансій. Експериментальні значення енергії утворення вакансії поблизу потрійної точки відомі для багатьох речовин, у тому числі для низки металів.

Надпровідний стан малих нанокластерів безпосередньо пов'язаний із явищем парної кореляції. Спарювання електронів призводить до сильної модифікації енергетичного спектру. Існує гіпотеза, що переходи у надпровідний стан відбуваються у кластерах, електронні оболонки яких повністю заповненні [13, 14]. У заповнених сферичних оболонках, верхні заповнені електронні енергетичні рівні є сильно виродженими ("магічні числа атомів"). Наявність у кластері навіть однієї вакансії, як показано в дисертації, може привести до зміни магічних чисел атомів.

Якщо рівноважна концентрація вакансій у металах є малою величиною, то при радіаційних пошкодженнях її значення можуть складати десятки відсотків.

У сучасних технологіях, де використовуються наноматеріали, атомні кластери, або острівцеві плівки, існує необхідність діагностики, контролю дефектів та визначення їх енергетичних характеристик. Розрахунки таких характеристик, як потенціал іонізації, спорідненість до електрона, енергія когезії, енергія дисоціації та енергія утворення вакансій можуть бути використані для контролю дефектів і температури плавлення малих металевих частинок. Вони необхідні також при моделюванні композиційних інструментальних матеріалів, при розробці металізованих і клейових покриттів тощо.

За своєю природою позитрони чутливі до дефектів в об'ємі середовища і можуть використовуватися для визначення як їх типу, так і їх концентрації [4–11]. Крім того, позитрони взаємодіють із поверхнею твердого тіла різним чином, внаслідок чого стають цінним інструментом дослідження фізики поверхні [15–24]. Позитронна анігіляційна спектроскопія, яка базується на використанні пучків моноенергетичних позитронів [19–21, 25–28], на сьогодні є одним із кращих методів роз'язання цієї задачі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи пов'язана з тематикою наукових робіт, що виконувалися на кафедрі мікро- та наноелектроніки Запорізького національного технічного університету: “Розмірні електронні ефекти в металевих наноструктурах і нанодефектах металу” (затверджено наказом МОНУ № 1193 від 25.10.12 р., номер державної реєстрації 0113U001097), а також кафедральних держбюджетних тем “Теоретичне та експериментальне дослідження електронних ефектів в мікро- та наноструктурних матеріалах” (затверджено наказом ЗНТУ № 81 від 2.3.2012 р., номер реєстрації 04312), “Моделювання пристроїв, структур і матеріалів мікро- та наноелектроніки” (за-

тверджено наказом ЗНТУ № 220 від 14.04.2015 р., номер реєстрації 04315), в яких здобувач був одним із відповідальних виконавців.

Мета і завдання дослідження. Встановити закономірності впливу розподілу та концентрації вакансій на поведінку позитронів зворотної емісії. Визначити вплив вакансій на енергетичні характеристики малих металевих кластерів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні **завдання:**

- дослідити кінетику локалізації інжектованого позитрона у вакансіях металу за різних температур;
- дати інтерпретацію особливостей енергетичного розподілу позитронів зворотної емісії з металів із від'ємною роботою виходу, які спостерігаються в експериментах;
- провести розкладання потенціалу іонізації та спорідненості до електрона для кластера у функціональний ряд за малою величиною відносної концентрації вакансій c_v ;
- створити комп'ютерний код та провести самоузгоджені розрахунки енергетичних характеристик кластерів із моновакансією та суцільних металевих кластерів, порівняти та проаналізувати розмірні залежності відповідних величин;
- дослідити розмірну залежність енергії утворення вакансій у малих металевих кластерах.

Об'єкт досліджень – металеві системи, що містять вакансії.

Предмет досліджень – енергетичні характеристики металевих систем з вакансіями.

Методи досліджень вибиралися відповідно до поставлених завдань. Для розрахунку електронних і позитронних характеристик металів використано формалізм функціонала електронної та позитронної густини та його реалізації – самоузгодженого методу Кона-Шема [29]. В якості моделі мета-

лу використано модель “стабільного желе” [30], в якій електрон-електронна, іон-іонна та електрон-іонна взаємодії усереднюються за об’ємом комірки Вігнера-Зейтца, тому енергетичні характеристики металу описуються “в середньому”.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

- У моделі стабільного желе розглянуто непружне розсіяння позитронів на вакансіях металу, в результаті чого одержано вираз для залежності ймовірності локалізації позитрона у вакансії від його енергії до локалізації та температури металу. Після усереднення по енергіях термалізованих позитронів значення швидкості локалізації позитрона у вакансії за температури топлення є меншим за швидкість анігіляції, але за порядком величини збігається з нею;
- На основі аналізу концентрацій вакансій та інжекттованих у *3D*-метал позитронів вперше дано інтерпретацію зсуву енергетичного розподілу позитронів зворотньої емісії, що спостерігається в експериментах. З урахуванням приповерхневого шару вакансій, заряджених локалізованими позитронами, який створює двовимірний бар’єр для позитронів зворотньої емісії, самоузгоджено обчислено величини бар’єру та відносної концентрації вакансій у такому двовимірному шарі;
- Розроблено аналітичну теорію вакансійного впливу на роботу виходу електронів з неперехідних *3D*-металів і потенціал йонізації великих кластерів, які містять вакансії, що дозволяє поліпшити якість інтерпретації експериментальних даних по електронних властивостях металевих кластерів. Розраховано зумовлений вакансіями зсув енергії основного стану електронів у сферичному металевому кластері, представлений серією розмірних поправок, та визначено межі застосовності відповідного розвинення за степенями оберненого радіуса кластера;
- Методом Кона-Шема вперше розраховано квантово-розмірні залежності потенціалу йонізації, спорідненості з електроном, електричної єм-

ності, енергій когезії, дисоціації та утворення вакансії для заряджених малих кластерів із моновакансією та без неї (для порівняння). Розмірні залежності цих величин “осцилюють” із наближенням до їхніх асимптот, що визначаються відповідними характеристиками нескінченних 3D-зразків. Магічні числа атомів для бездефектних кластерів і кластерів з вакансією відрізняються, особливо для магнію й алюмінію. Наявність навіть однієї вакансії й одиничного заряду у кластері приводить до помітних змін всіх характеристик останнього. Характер розмірної залежності енергії утворення вакансії від надлишкового заряду у кластері цілком визначається розмірними залежностями потенціалу йонізації кластера та спорідненості з електроном.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані у науковій, виробничій та освітній сферах.

У науковій сфері. Виконані в дисертаційній роботі модельні розрахунки дозволяють передбачати зміни енергетичних характеристик металевих кластерів за наявності вакансій; дають змогу оцінити вигідність утворення вакансій і стабільність металевих кластерів різного розміру та структури. Теорія локалізації дає можливість визначити температурну залежність швидкості локалізації позитронів у вакансіях металу та дати інтерпретацію енергетичного зсуву позитронів зворотної емісії з металу з від’ємною роботою виходу відносно дна зони провідності позитронів.

У виробничій сфері. Розраховані швидкості локалізації позитронів у вакансіях металів можуть бути використані у позитронній діагностиці, яка базується на методі вимірювання часу життя для визначення концентрації дефектів у досліджуваному зразку. Величина енергетичного зсуву позитронів зворотної емісії може бути використана для визначення приповерхневої концентрації дефектів. Розмірна залежність енергетичних характеристик металевих кластерів від концентрації вакансій може бути використана для контролю дефектності металевих кластерів.

В освітній сфері. Результати досліджень доповнюють розділи курсів “Фізика твердого тіла”, “Фізика низьковимірних систем”, “Хімія наноструктурованих матеріалів” і “Фізика нанокластерів і тонких плівок”, які викладаються бакалаврам і магістрам кафедри мікро- та наноелектроніки Запорізького національного технічного університету.

Особистий внесок дисертанта полягає у проведенні самостійного пошуку та аналізі літературних джерел за темою дисертації. З матеріалів досліджень, виконаних за співпраці з науковим керівником – д-ром фіз.-мат. наук, професором Погосовим В.В. та канд. фіз.-мат. наук, доцентом Бабічем А.В, до результатів та висновків дисертації включено лише ті, що одержані автором особисто. Постановка задач, мети дослідження, вибір теоретичних і числових методів їх аналізу, а також обговорення отриманих результатів проводилися разом із науковим керівником.

Здобувач брав повноцінну участь на всіх етапах дослідження в усіх опублікованих роботах: під час проведення аналітичних розрахунків, розробки комп’ютерних програм, інтерпретації отриманих результатів, оформлення та публікації наукових робіт. У роботах [12, 31–38] дисертант брав безпосередню участь у вивченні літературних джерел, отриманні базових співвідношень, розробці програмного коду, в одержанні та обговоренні результатів.

У роботах [12, 31] дисертантом було проведено розрахунок швидкості захоплення вакансією у металі позитрона, в залежності від його енергії, а також температурної залежності швидкості локалізації термалізованих позитронів у вакансіях Al, Cu та Zn.

У роботі [32] здобувач провів розрахунок температурної залежності роботи виходу електронів та позитронів з Al.

У роботах [33, 34, 37] автор дисертації провів обчислення потенціалу іонізації та спорідненості до електрону великих металевих кластерів Na та Al, що містять вакансії. Визначено межі застосування даної моделі.

У роботах [35–38] дисертантом проведені самоузгоджені розрахунки повних енергій, потенційних профілів та власних значень енергетичних рівнів кластерів із моновакансією та без неї, для порівняння. На основі чого були проведені прямі обчислення квантово-розмірних залежностей потенціалу іонізації, спорідненості до електрона, електричної ємності, енергій когезії, дисоціації та утворення вакансії для кластерів Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N і Al_N ($N \leq 270$). Визначено межі застосовності даного підходу.

Основну частину отриманих наукових результатів представлено дисертантом на місцевих та міжнародних конференціях [39–44].

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідалися і обговорювалися під час: щорічні науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки” (Запоріжжя, 2015, 2016, 2017); міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій” (Запоріжжя, 2016).

Публікації. Результати дисертаційної роботи представлено у 15 публікаціях [12, 31–44], з яких 9 – статті у фахових періодичних наукових журналах України і зарубіжжя, які входять до наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus, 6 – публікації у матеріалах і тезах наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел, що містить 169 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 165 сторінок, включаючи 4 таблиці та 41 рисунок.

РОЗДІЛ 1

ДЕЯКІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛІВ

Перший розділ дисертації присвячений огляду методів позитронної анігіляційної спектроскопії, а також методів формування і дослідження металевих кластерів. Ці питання отримають подальший розвиток у дисертаційній роботі.

1.1 Методи позитронної анігіляційної спектроскопії

Інтерес науковців та технологів до позитронної променевої анігіляційної спектроскопії (ППАС) при дослідженні кластерів [4, 5] поверхневих шарів, плівок [15], меж розділу та прихованих шарів у твердих тілах постійно зростає [16–24]. Існує багато інших методів, що, як і ППАС, чутливі до низьких концентрацій дефектів (рис. 1.1).

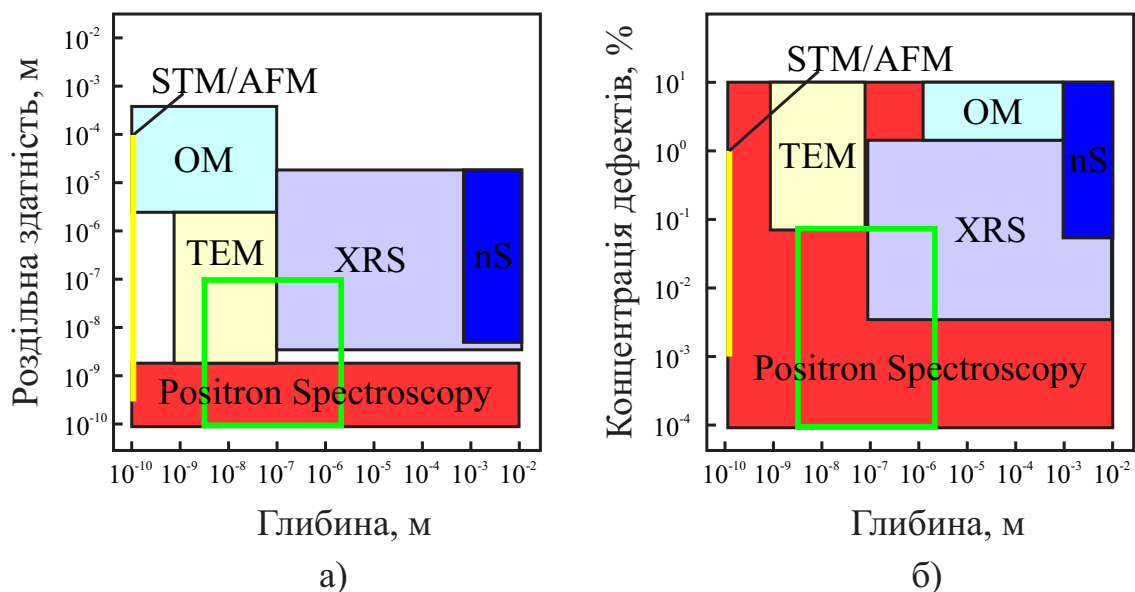
Анігіляційні характеристики γ -квантів сильно залежать від локального оточення місць анігіляції та використовуються для дослідження концентрації дефектів, там де використання інших методів неможливе.

Метод позитронної пучкової анагіляційної спектроскопії заснований на: використанні променів повільних позитронів [19–21, 25–28], що можуть бути імплантовані на різну глибину [45] у мікронному діапазоні, із зупинкою у зразку; спорідненості позитронів до ділянок твердих тіл з низькою густиною, таких як пори та вакансії [8, 28, 46–51]; на анігіляції позитронів та електронів з випусканням γ -квантів, що несуть інформацію про електронне оточення [19–21, 26, 52, 53].

Анігіляція електронно-позитронних пар супроводжується випромінюванням пари фотонів із загальною енергією $2mc^2$ ($mc^2 = 511$ кеВ – енергія маси спокою електрона). Без третього тіла, що взаємодіє з анігілюючою па-

рою, закони збереження енергії і імпульсу вимагають випромінювання двох або більшої кількості фотонів. Високоенергетичний позитрон дуже швидко термалізується (за $\sim 1 - 10$ пс) та дифундує (або захоплюється дефектами), поки не проанігілює з електроном (рис. 1.2 (а)). Дефектні стани утворюють потенціальні ями для позитронів, як наслідок, вони можуть бути захоплені дефектами (рис. 1.2 (б)). Положення дефекту визначається встановленням енергії та розмірів пучка, при цьому позитрони концентруються в об'ємі $\sim r^2 d$, де $r \sim 1$ мм та $d \sim 10$ нм (рис. 1.2 (а)).

Джерела позитронів. Ідея моноенергетичних позитронів була запропонована в [54]. Однак позитронні промені, з достатньою для практичного застосування інтенсивністю, з'явилися лише після 1950 р. із появою високо-ефективних сповільнювачів, що конвертують швидкі позитрони у повільні



XRS – рентгеноструктурний аналіз на основі синхронного випромінювання; nS – нейтронне розсіювання; TEM – просвітлюючий електронний мікроскоп; OM – оптичний мікроскоп; STM – скануючий тунельний мікроскоп; AFM – атомний силовий мікроскоп; Positron Spectroscopy – позитронна анігіляційна спектроскопія

Рис. 1.1. Порівняння різних методів діагностики за можливостями дослідження розміру (а) та концентрації (б) дефектів у наноматеріалах

моноенергетичні позитрони.

Найбільш часто для утворення позитронів низьких енергій використовується виробництво електронно-позитронних пар у прискорювачах високих енергій [55] або радіоактивний розпад ядер [56]. Перший метод базується на електронах високої енергії, що сповільнюючись у речовині, випромінюють фотони, у процесі гальмівного випромінювання. Якщо енергія фотона вдвічі більша за енергію маси спокою електрона, то продукуються позитрони. У методі ППАС з використанням радіоактивних ізотопів можуть використовуватися ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F , ^{19}Ne , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{44}Ti , ^{57}Ni , ^{58}Co , ^{64}Cu та ^{68}Ge . Частіше за все використовують ізотоп ^{22}Na .

Сповільнення досягається шляхом використання відпаленого кристалічного матеріалу на передній частині або поряд з радіоактивним джерелом. Матеріалом, придатним для використання у якості сповільнювача, є

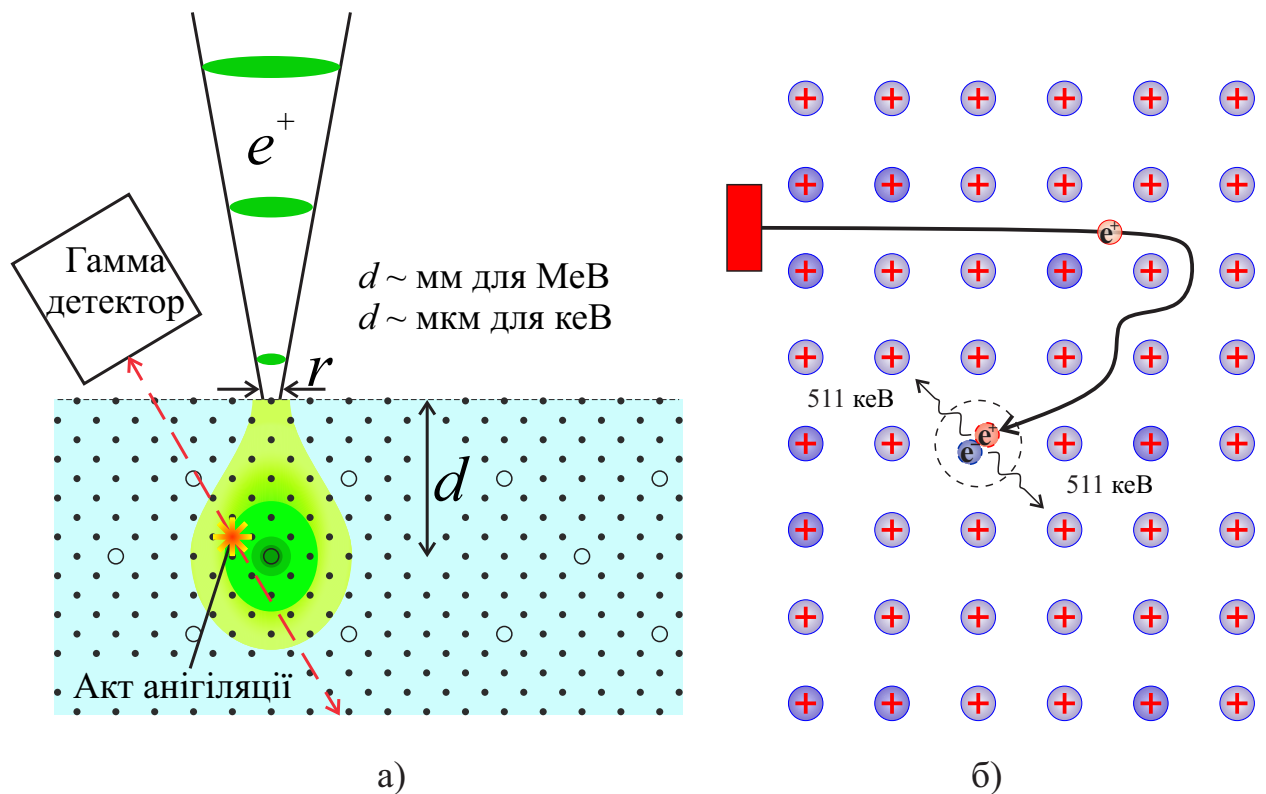


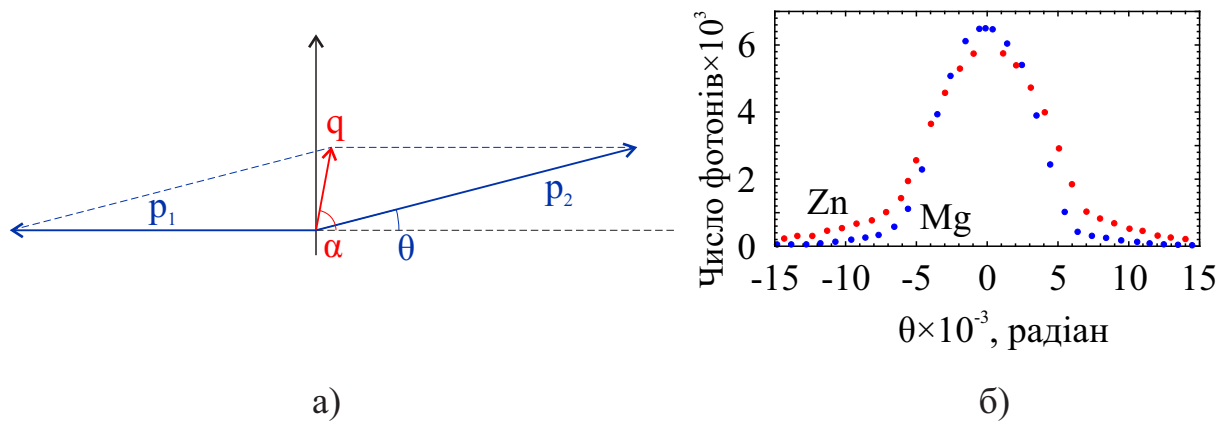
Рис. 1.2. Імплантація позитрона у зразок, що містить вакансії на різну глибину (а) з можливістю його локалізації у вакансії та подальшої анігіляції в ній (б)

матеріал з від'ємною роботою виходу позитрона [57]. При використанні інтенсивних позитронних променів можна досягнути точкового променя діаметром ~ 1 мкм.

1.1.1 Метод кутового розподілу анігіляційних фотонів

При анігіляції позитрон-електронної пари спостерігається відхилення кутів $\theta \approx p/(mc)$ γ -квантів з енергією 511 кеВ від антиколлінеарності (рис. 1.3 (а)).

Таким чином, прецезійні виміри $\delta\theta$ вздовж різних напрямків можуть бути використані для реконструкції імпульсного розподілу електрон-позитронних пар. Техніка, що використовується у цих вимірах, відома як кутовий розподіл анігіляційних фотонів, або Angular Correlation of Annihilation Radiation (ACAR). В ACAR вимірах записуються кількості співпадінь з енергіями (≈ 511 кеВ). Кількість співпадань пов'язана з імпульсною густиною. Техніка визначення імпульсного розподілу за допомогою ACAR



а – схема анігіляції позитрона; б – експериментально отримана [58] залежність кількості анігіляційних γ -квантів від θ для Mg (●) та Zn (●)

Рис. 1.3. Метод кутового розподілу анігіляційних фотонів: θ – кут відхилення хвильових векторів анігіляційних γ -квантів p_1 та p_2 від антиколлінеарності; α – кут між хвильовим вектором позитрона q та лінією антиколлінеарності p_1 та p_2

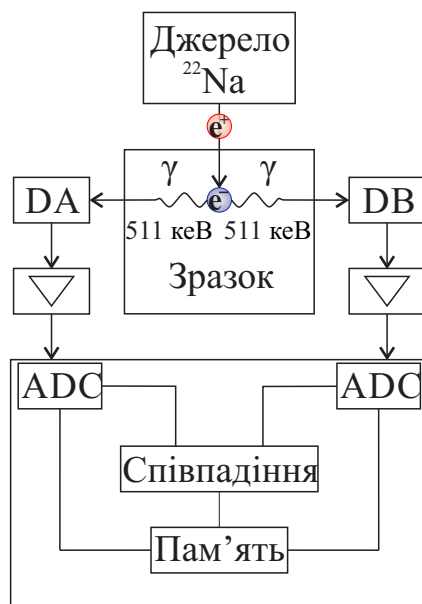
описана в [59].

1.1.2 Метод доплерівського уширення

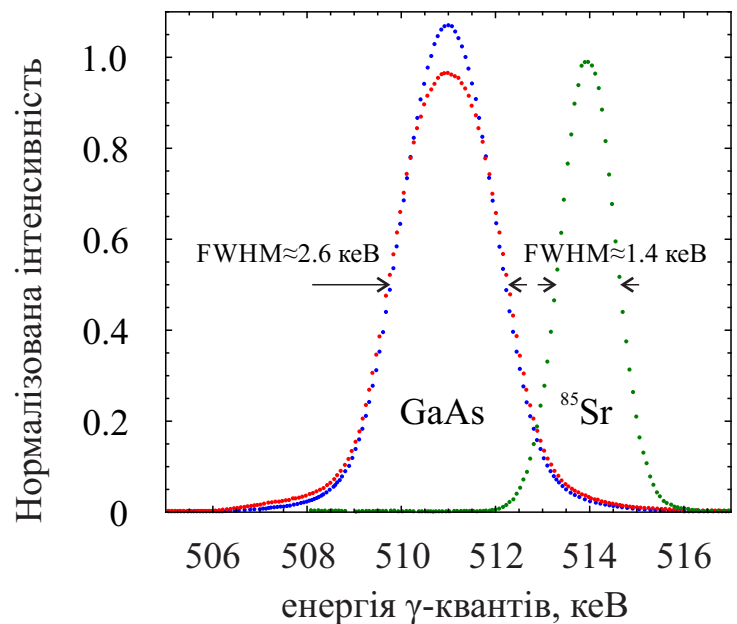
Доплерівський зсув буде визначатися особливістю електронного оточення навколо місця анігіляції позитрона. Для нерелятивістських електронів доплерівський зсув анігіляційних γ -квантів дається виразом

$$\delta E = cp/2,$$

де p – компонента імпульсу пари у напрямі розповсюдження γ -квантів. Доплерівський зсув індивідуальної анігіляційної лінії буде призводити до уширення анігіляційного фотомаксимуму, що зазвичай називається доплерів-



а)



б)

а – схема позитронної анігіляційної спектроскопії методом доплерівського уширення; б – залежність інтенсивності анігіляційних γ -квантів від їх енергії [19] (монокристалічний AsGa (●) та AsGa після пластичної деформації (●) та ізоотопу ^{85}Sr (●))

Рис. 1.4. Метод доплерівського уширення

ським уширенням.

Можливе розкладання анігіляційного фотомаксимуму з метою визначення імпульсного розподілу. Для цього зазвичай використовують простий параметр форми, що характеризує фотомаксимум. Зазвичай використовують два параметри: S (для форми) та W (для хвостів кривих) [26]. Параметр S визначається як співвідношення нарахованого числа співпадань (тобто площі) у центральній області спектрального піку до загального нарахованого числа співпадань(площі) у максимумі, а W визначається як відношення нарахованого числа у області хвостів, до загального нарахованого числа співпадань. Параметри S та W визначають форму одновимірного імпульсного розподілу.

Використання простих параметрів, таких як S та W , дає вичерпну інформацію про дефекти типу об'ємів відкритого типу та внутрішні електричні поля. Абсолютні величини S та W параметрів мають малу фізичну значимість, тому що вони визначаються положенням вікон, вибраних за визначенням. Відношення зміни цих параметрів дозволяє отримувати інформацію про області анігіляції. Внаслідок цього, параметри S та W зазвичай нормуються відносно величин, що властиві бездефектним зразкам. Нормовані величини можуть бути порівняні для різних зразків та різних експериментальних установок. Оскільки параметри доплерівського уширення вимірюються дуже швидко, то вони часто використовуються для визначення порівняльної дефектності об'єктів.

1.1.3 Метод виміру часу життя

Тривалість життя позитрона дає інформацію про електронну густину середовища, у якому відбувається процес анагіляції. У данному методі (рис. 1.5 (а)) аналізується часовий розподіл анігіляційних фотонів $N(t)$ (рис. 1.5 (б)). Спектр складається з набору компонент з відповідними інтенсивностями.

ми I_n і характерними часами τ_n , $n = 1, 2, 3 \dots$ – число каналів анігіляції. Аналіз зареєстрованих фотонів заснований на рівнянні

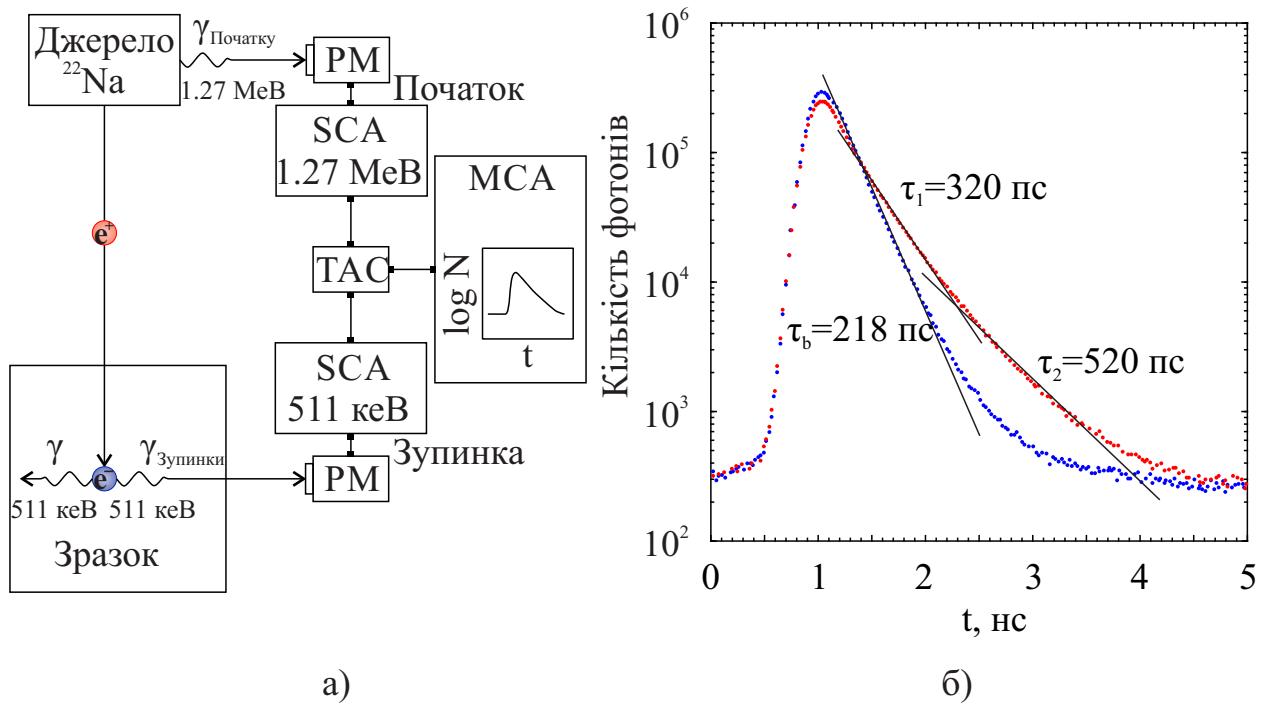
$$\frac{\dot{N}(t)}{N_0} = - \sum_n \frac{I_n}{\tau_n} e^{-t/\tau_n}. \quad (1.1)$$

При $n = 2$ мається на увазі, що одна частина позитронів анігілює в об'ємі зразка поза вакансіями, інша – локалізується у вакансіях, а потім анігілює в них. Такому двокомпонентному наближенню відповідають наступні керуючі рівняння

$$\dot{N}_b = (-\lambda_b - \nu_v c_v) N_b + \nu^i, \quad (1.2)$$

$$\dot{N}_v = -\lambda_v N_v + \nu_v c_v N_b, \quad (1.3)$$

де N_b і N_v – число вільних позитронів в об'ємі Ω металу і локалізованих у



а – схема позитронної анігіляційної спектроскопії виміру часу життя; б – залежність інтенсивності анігіляційних γ -квантів від часу життя позитронів [19] у зразках монокристалічного Si (●) та Si після пластичної деформації (●)

Рис. 1.5. Метод виміру часу життя

вакансіях в момент часу t відповідно; ν^i – кількість інжекттованих у метал позитронів в одиницю часу; $c_v = n_v/n_a$ – відносна концентрація вакансій по відношенню до атомної концентрації; λ_b і λ_v – відповідні швидкості анігіляції ($\lambda_{b,v} = 1/\tau_{b,v}$, τ - час життя) ; ν_v – швидкість локалізації на одиничну концентрацію вакансій.

В результаті рішення системи рівнянь (1.2) і (1.3) даному наближенню в виразі (1.1) відповідають співвідношення

$$N_0 = N_b(t = 0), \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_b} + \nu_v c_v, \quad \tau_2 = \tau_v, \quad (1.4)$$

$$I_2 = 1 - I_1 = \frac{\nu_v c_v}{\nu_v c_v + \tau_b^{-1} - \tau_v^{-1}}. \quad (1.5)$$

Експериментальні значення I_2 , I_1 , τ_b , τ_v визначаються із співвідношення (1.1), а потім, використовуючи вирази (1.4) і (1.5), знаходиться добуток $\nu_v c_v$. Одну з величин ν_v , або c_v доводиться розраховувати теоретично. Прийнято вважати, що в експерименті можна фіксувати величини c_v в діапазоні (10^{-7} , 10^{-4}).

1.1.4 Зворотна емісія позитронів. Вимір роботи виходу

Позитрони інжектуються у зразок, і, розсіюючись на фононах, швидко термалізуються.

Важливою характеристикою стану позитронів у металі є їх робота виходу позитронів W_p [60, 61]. Робота виходу електронів W_e з металу завжди позитивна (метал для електронів є потенціальною ямою). Роботи виходу електрона і позитрона визначаються своїми об'ємними складовими і поверхневим дипольним бар'єром. Для одних металів (Na, Li, Au, Ag) робота виходу позитронів $W_p > 0$, а для ряду інших (Al, Ti, Cr, Fe, Ni) $W_p < 0$. Останньому випадку відповідає спостережувана в експериментах інтенсивна зворотна емісія інжекттованих позитронів. Метали, у яких $W_p < 0$, є потенціальним бар'єром для налітаючих позитронів (рис. 1.6).

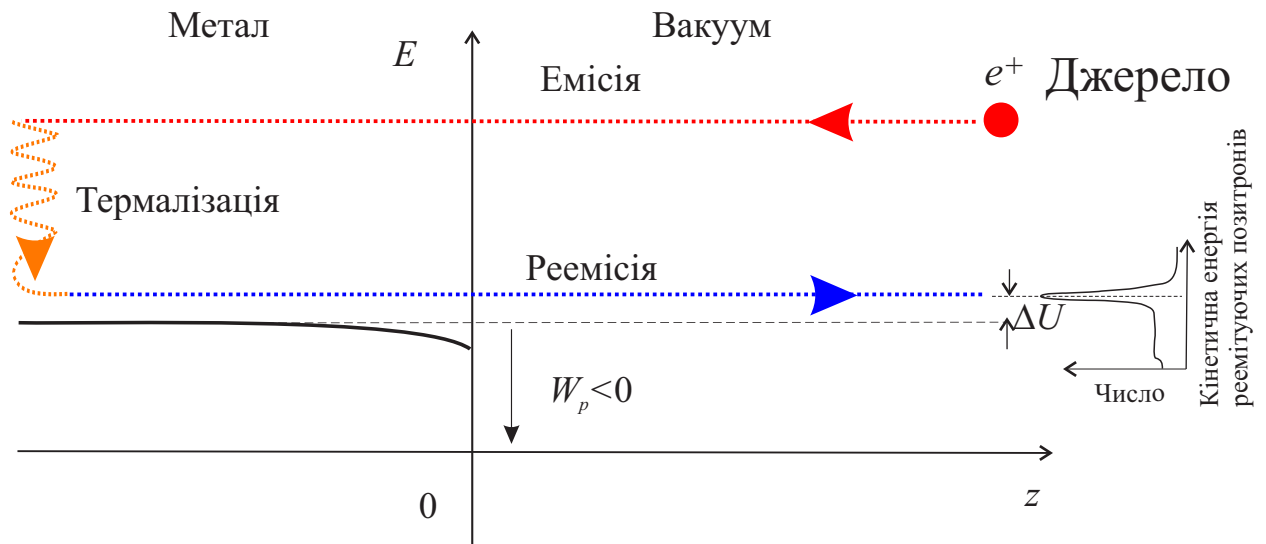


Рис. 1.6. Енергетична діаграма для позитрона, інжектowanego у метал, у якого $W_p < 0$

Позитрон, введений в тверде тіло з енергією в 1 кеВ має високу ймовірність досягнення теплової рівноваги і повернення до поверхні, де він може спонтанно емітувати з мінімальною кінетичною енергією (рис. 1.6). Ця енергія дорівнює за величиною негативній за знаком роботі виходу позитрона з матеріалу. У такому випадку можливе вимірювання роботи виходу позитрона на основі аналізу енергії позитронів зворотної емісії.

Кутовий та енергетичний розподіли реємітованих позитронів можуть бути отримані з використанням модифікованих методів стандартної електронної спектроскопії. Подібний інструмент був використаний для отримання енергетичного розподілу позитронів зворотної емісії з чистих металевих поверхонь. У керованому магнітним полем позитронному промені неможливе використання звичайних напівсферичних та циліндричних аналізаторів, тому якісні вимірювання енергетичного розподілу виконані за допомогою аналізатора “гальмуючого електричного поля”. Гальмуюче електричне поле завертає позитрони зворотної емісії знову у зразок, де вони анігілюють у поверхневих станах, тим самим сигналізуючи про величину поля (при цьому порівнюються часи життя в об’ємі, на поверхні та на де-

фектах).

Типовий спектр позитронів зворотної емісії, “проінтегрований” за енергією, показаний на рис. 1.6. Його отримано відносним зсувом зразка та уповільнюючих сіток аналізатора. В цілому, цей тип аналізаторів вимірює лише один компонент – енергію. У [62] автори показали, що використання сильних фокусуєчих полів може зменшити сумарну енергію реімітованих позитронів (під будь-яким кутом) крім одного напрямку, у якому проводиться вимірювання. Через сильне магнітне фокусування цей метод вимагає позитронів з енергією 1 кеВ і більше, але автори показують, що ці дані можуть бути скомбіновані з багатьма технічними прийомами, і таким чином отримаємо таку ж інформацію про кути та енергію, як і за допомогою напівсферичного аналізатору у електростатичній системі.

Одним з обмежень електростатичних аналізаторів є те, що вони не можуть легко виміряти абсолютні інтенсивності, або потужності зворотної емісії. З аналізатором гальмуючого поля це досить просто, бо детектується лише та частина позитронів зворотної емісії із зразка, енергії яких лежать нижче енергії гальмуючого поля, та вище роботи виходу $W_p < 0$. Хвіст високоенергетичного розподілу формують всього декілька відсотків позитронів зворотної емісії.

Такі характеристики, як кутовий розподіл фотонів анігіляції, час життя та робота виходу позитрона, є джерелом інформації, зокрема, про дефектний стан зразка.

Ще в роботі [63] було помічено, що на гранях кристалів Al і Cu, починаючи з кімнатних температур і вище, пік енергетичного розподілу позитронів зворотної емісії (рис. 1.6) зміщується вгору за шкалою енергії щодо основного стану в металі на величину $\Delta U \approx 1$ еВ (аналогічна ситуація з характерними значеннями ΔU для різних металів спостерігалася в роботі [64]). Схожий результат мав місце після обробки поверхні іонами аргону (що прямо вказує на роль дефектів), а також після окислення поверхні

АІ. Однак, незважаючи на, здавалося б, очевидну роль вакансій, величина їх рівноважної концентрації виявилася недостатньою для пояснення зсуву розподілу позитронів по енергії при зворотній емісії [64].

У початкових спробах пояснення даного явища, цей зсув розподілу по енергіях пояснювався швидким захопленням нетермалізованих позитронів віртуальними резонансами, які реалізуються позитрон-вакансійним потенціалом (див., наприклад, [65, 66] і посилання в них). У наступних роботах ця версія була піддана критичному аналізу та відзначено незначний внесок такого механізму в кінетику позитронів [67]. Досі експериментально спостережуваний зсув у розподілі позитронів зворотної емісії так і не дістав адекватної інтерпретації, що робить неоднозначними вимірювані значення роботи виходу позитрона.

ППАС дає досить детальну інформацію про стан 3D-зразка, однак для дослідження низьковимірних систем, таких як кластери, на даний момент, більш доцільними є мас-спектрометричні та калориметричні методи.

1.2 Мас-спектрометричні та калориметричні методи дослідження вільних кластерів

Експериментальні методи формування і дослідження кластерів

На сьогодні фізика кластерів є одним із перспективних напрямів сучасної фізики. Під терміном “кластер” розуміють атомну агрегацію, яка містить від декількох одиниць до десятків і сотень тисяч атомів. Кластери часто називають “ новою фазою речовини”, оскільки завдяки дискретній структурі енергетичних рівнів і великому значенню відношення поверхня/об’єм, вони виявляють нові властивості, відмінні від властивостей як окремих атомів, з яких вони складаються, так і властивостей 3D-речовини. Фізичні властивості кластерів залежать від типу та кількості атомів з яких вони складаються [68]. Розмірні залежності властивостей свідчать про наявність пере-

ходу матеріалу з кластерного стану в масивний. Розуміння закономірностей цих залежностей дає можливість отримувати фундаментальні знання та використовувати їх у практичних цілях.

Серед кластерів простих речовин особливе місце займають кластери металів, що пояснюється особливостями їхньої електронної структури і відносною простотою утворення. Металеві кластери є важливим прикладом скінченної Фермі-системи і за своїми властивостями багато в чому аналогічні атомним ядрам [69]. Металеві кластери мають перспективи використання, в якості ключових елементів в приладах нано- й оптоелектроніки. Масиви розмірно-селективних кластерів становлять інтерес для біотехнологій та гетерогенного каталізу. З погляду практичного використання цікавими також є кластерні пучки, та їх застосування в процесах напилення тонких плівок, оброблення поверхонь, утворення нових матеріалів, зокрема композитів з упровадженою кластерною фазою.

Методи утворення кластерних пучків. За умов термодинамічної рівноваги газ або пара завжди містить певну кількість кластерів. Здебільшого, це кластери малого розміру, переважно димери. Частка кластерів більшого розміру експоненційно зменшується зі зростанням розміру кластера, якщо енергія зв'язку в кластері є функцією його розміру.

Агрегація газу. Суть методу агрегації газу така: твердий або рідкий матеріал випаровують у середовище, що являє собою холодний інертний газ. Речовину випаровують за допомогою спеціальних печей або дугового розряду, використовують також імпульсні розряди. Атоми або молекули випаровуваної речовини, стикаючись з частинками холодного газу, охолоджуються, внаслідок чого відбувається конденсація випаровуваних частинок і утворення кластерів. Методом агрегації газу формують кластери великого розміру ($N \leq 10000$), де N – кількість атомів, з яких складається кластер. Кластер металу позначимо як Me_N (Me – від слова Metal).

Ерозія поверхні. В цьому методі застосовують видалення атомів чи мо-

лекул з поверхні твердого тіла або рідини завдяки зіткненню з поверхнею важких іонів, впливу інтенсивного лазерного випромінення, імпульсного дугового розряду або електричного поля високої напруги.

Іонне розпилення. В основі методу розпилення лежать процеси, які відбуваються при зіткненні важких високоенергетичних іонів з твердою мішенню. Як мішень використовують твердий (заморожений) газ або рідину. Від зіткнення високоенергетичного йона з поверхнею мішень розпилюється. Потік розпиленої речовини разом з атомами і молекулами містить деяку частину нейтральних або йонізованих кластерів. Методом розпилення отримують переважно кластери невеликого розміру, які характеризуються досить широким розкидом за енергією (приблизно до 10 eV).

Утворення кластерних пучків у соплових джерелах. Однорідна конденсація газу при розширенні в процесі витікання із сопла є одним із найпоширеніших методів утворення кластерів. Газ спочатку перебуває над соплом у рівноважному стані за температури T_0 і тиску p_0 . Через отвір у соплі цей газ витікає у вакуумну камеру, при цьому він розширюється, прискорюється та адіабатично охолоджується. Коли внаслідок охолодження газ стає пересиченим, починають утворюватися кластери. Отже, у потоці речовини буде суміш кластерів і газу. Для того щоб отримати заряджені кластери надзвуківий потік газу, що містить нейтральні кластери різного розміру, опромінюють потоком електронів або ультрафіолетовим випроміненням, внаслідок чого відбувається фотодисоціація нейтральних кластерів. Кластери різного розміру і заряду, які утворюються при цьому, детектують за допомогою мас-спектрометра.

Лазерний метод утворення металевих кластерів. Цей метод використовують для отримання кластерів металів, напівпровідникових матеріалів, фулеренів, а також кластерних і атомних пучків тугоплавких елементів. На рис. 1.7 наведено поперечний переріз імпульсного джерела для формування кластерних пучків.

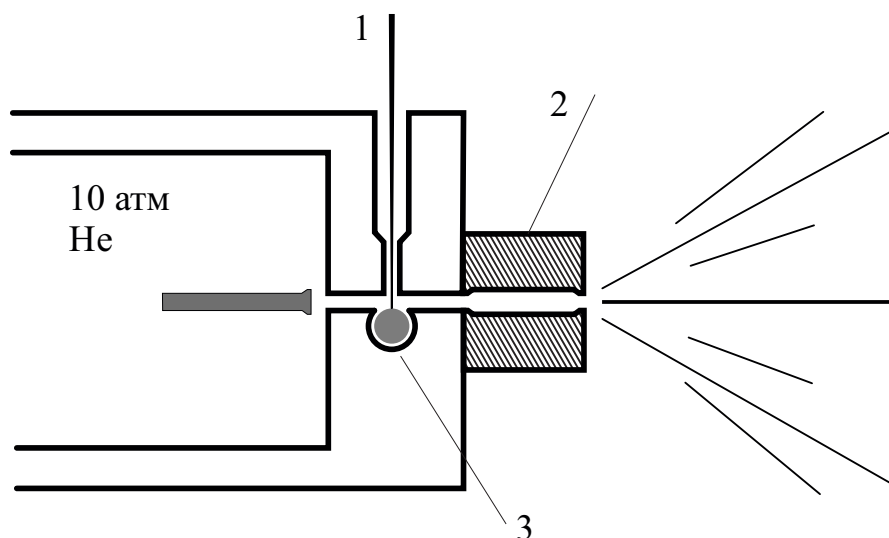


Рис. 1.7. Імпульсне джерело для отримання кластерних пучків металів: 1 – лазер, 2 – зона формування та охолодження кластерів, 3 – зразок, стрижень (метал, напівпровідник, вуглець)

Методи дослідження і детектування кластерів. Усі розглянуті вище методи дають змогу формувати пучки кластерів різного розміру, що пов'язано з суто статистичним характером відповідних процесів. Найпоширенішим методом діагностики кластерних пучків є мас-спектрометричний аналіз.

За цим методом кластерний пучок пропускають через іонне джерело, де кластери іонізуються електронним ударом або фотонами. Мас-аналіз продуктів іонізації дає можливість отримати розподіл кластерів за розмірами. Важливо враховувати, що внаслідок фрагментації, яка відбувається в іонному джерелі, в мас-спектрі спостерігаються не тільки піки, що відповідають первинному кластеру, а й піки, які відповідають його фрагментам. Фрагментація кластерів відбувається внаслідок двох причин: структурної релаксації і надлишку енергії, яка передається кластеру в процесі іонізації. Перехід в основний стан іонізованого кластера, що потребує мінімальної енергії збудження, є адіабатичним (форма кластера не змінюється). Вертикальний потенціал іонізації реалізує принцип Франка-Кондона (тобто викид

електрона здійснюється без супутньої зміни геометрії) і завжди перевищує адіабатичний, що пов'язано зі збудженням коливальних ступенів вільності.

Мас-спектрометричний метод. Для розділення кластерів за масами та наступного детектування використовують мас-спектрометри переважно у двох варіантах: статичному і динамічному. Статичний варіант використовують із застосуванням постійних магнітних або електричних полів. Сепарація кластерів відбувається за відношенням маси до заряду. Прилад має надзвукове сопло, як джерело кластерів, систему прискорювальних лінз та два сектори – магнітний і електричний (конденсатор). До динамічних спектрометрів зі змінними полями належать часопролітні та циклотронно-резонансні мас-спектрометри. Часопролітні мас-спектрометри застосовують завдяки широкому діапазону мас, які розділяються. Джерелом кластерів є надзвукове сопло або лазерна абляція, проте розділення кластерів ґрунтується на різній швидкості (а отже, і часі), яку набирає частинка в електричному потенціалі пролітної бази спектрометра.

У циклотронно-резонансному мас-спектрометрі заряджена частинка рухається по колу в однорідному магнітному полі, причому циклотронна частота не залежить від швидкості зарядженої частинки. Прикладаючи радіочастотний імпульс, частота якого збігається з циклотронною, домагаються поглинання на цій частоті, що відповідає заданій масі та заряду, і одержують мас-спектр (рис. 1.8).

Наступна важлива операція на шляху утворення і дослідження кластерів – це детектування кластерних іонів. Зазначимо, що, з одного боку, детектування повільних нейтральних кластерів малоефективне. З другого боку, ефективність реєстрації кластерного іона близька до одиниці, якщо він прискорюється до кінетичної енергії в декілька кілоелектронвольт.

Метод дифракції електронів. В методі дифракції електронів потрібні добре колімовані електронні пучки (діаметром біля 100 мкм у площині розсіювання) з енергією приблизно 50 кеВ та струмом електронів у декілька

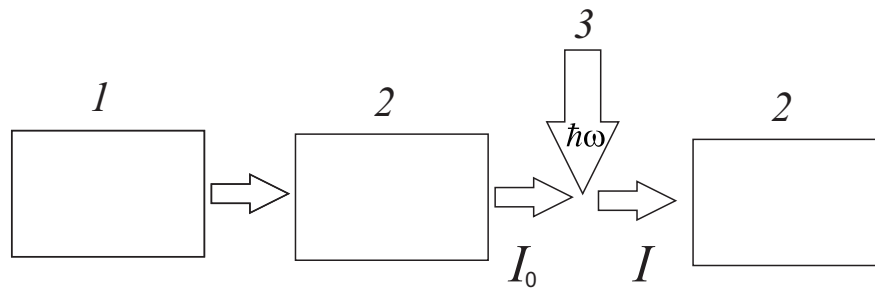


Рис. 1.8. Схема приладу спектроскопії для детектування кластерних іонів: 1 – джерело кластерів; 2 – мас-спектрометри; 3 – пучок фотонів потужного лазера

мікроампер. Електрони, що перетинають кластерний пучок під прямим кутом, дають дифракційну картину, що записується на фотоплівку. Отриману дифракційну картину можна розшифрувати на основі добре відомих положень теорії явища дифракції, що спостерігається від кристалів та порошків.

Метод розсіювання світла. Релєєвське розсіювання давно вже використовується для визначення середнього радіуса кластерів з розмірами у декілька десятків ангстремів. В основі методу лежить теорія Мі для розсіювання електромагнітних хвиль на однорідних сферичних частинках, що мають коефіцієнт заломлення n та магнітну сприйнятливість $\mu = 1$. Джерелом інформації про розміри кластерів у досліджуваному пучку є картина розсіювання світла, яка стає явно характерною, коли радіус кластерів стає порівняним із довжиною хвилі випромінювання.

Зупинімося коротко на експериментах з вимірювання $IP(R)$ металів. У нагріту піч поміщали метал, наприклад, натрій, і нагнітали буферний газ (Ne, Ar, Xe), тиск якого підтримували постійним ($\sim 10^5$ Па). В стінці печі робили малий отвір (сопло), який з'єднував піч з камерою, тиск газу в якій був набагато нижчим. Так досягали надзвукового витікання пари натрію і буферного газу в камеру. В процесі фотоіонізації нейтральні комплекси Na_N втрачали електрони і, будучи позитивно зарядженими, потрапляли в квадрупольний мас-аналізатор, де одночасно вимірювалися відношення $M/(e\Delta N)$

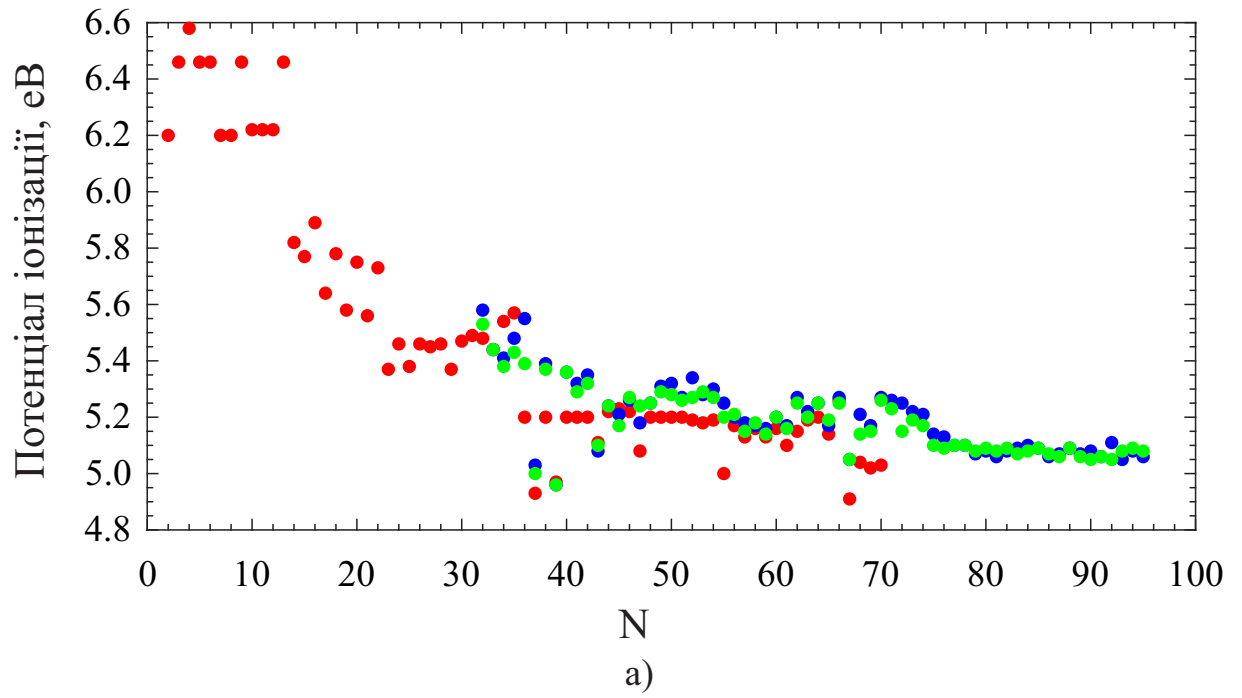
і сила струму (M – маса кластера, $Q = e\Delta N$ – його заряд). Типові розмірні залежності *потенціалу іонізації* наведено на рис. 1.9.

Калориметрія – вимірювання теплових ефектів (кількості теплоти), що супроводжують фізичні, хімічні або біологічні процеси [72–74]. Калориметрія використовується для визначення питомої теплоємності (кількості тепла, необхідного для підвищення температури одиниці маси або об’єму речовини на один градус), теплоти плавлення або випаровування (кількості тепла, необхідного для плавлення або випаровування одиниці маси або об’єму речовини) і теплоти реакцій (кількості тепла, що виділяється або поглинається в хімічних реакціях). Існує багато різних типів калориметрів [74]. Вони можуть бути, досить мініатюрними, щоб виміряти теплофізичні властивості декількох міліграмів речовини. Калориметри застосовуються для вимірювання теплофізичних властивостей матеріалів в широкому діапазоні температур – майже від абсолютного нуля ($-273,16^\circ \text{C}$) [72], до температур, що перевищують 1000°C .

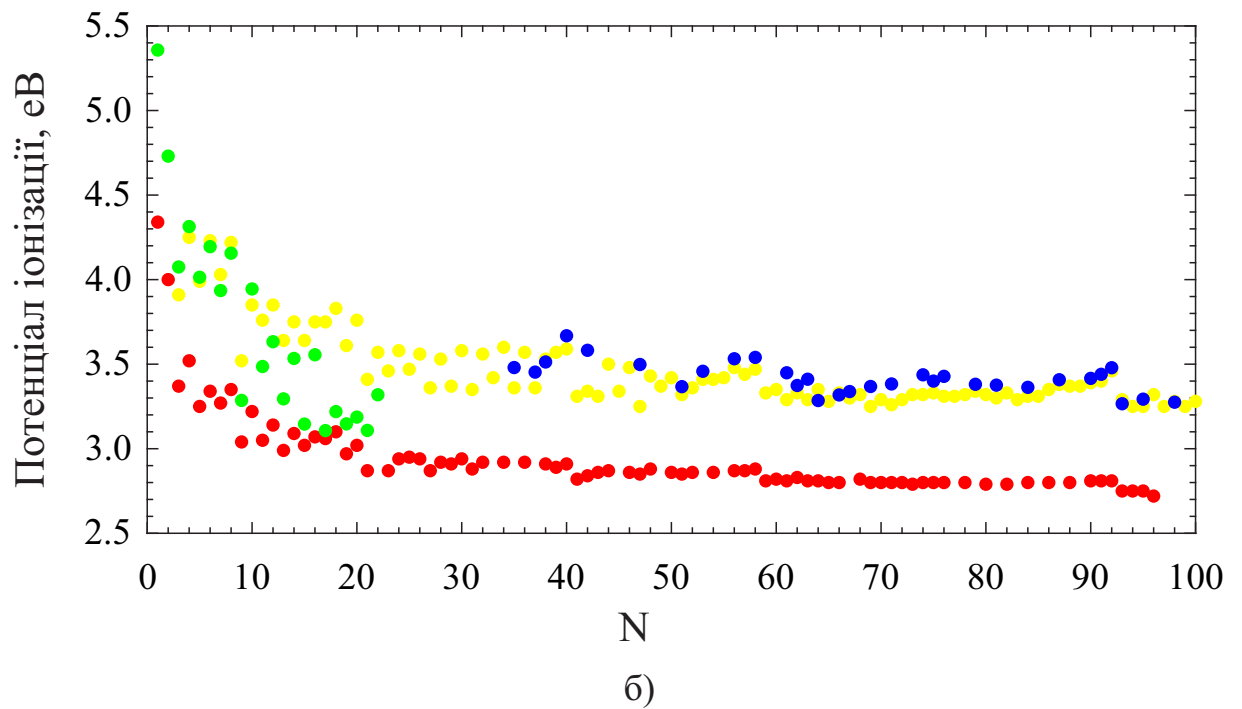
Калориметрія кластерів. Найпоширенішим методом калориметричних вимірювань кластерів є фотофрагментація. Вона використовується для вимірювання внутрішньої енергії кластерів з відомою температурою. Експериментальна процедура розділялась на два етапи:

1. Кластерні іони утворювались у джерелі газу, термалізувались у газоподібному гелії з контрольованою температурою (ідеальна тепла ванна); мас-спектрометр використовувався для відбору кластерів одного розміру. Таким чином отримують кластери відомого розміру і відомої температури T ;
2. Далі кластери опромінювались лазером і поглинали фотони певної енергії, що призводило до ступінчастого збільшення внутрішньої енергії кластера і в решті до випаровування кількох атомів.

За допомогою другого мас-спектрометру отримано розмірний розподіл фрагментів. Цей розподіл добре розділяється на групи піків, що відповіда-



Al: (•) – [68], (•) – [70](65K), (•) – [70](230K)



K: (•) – [68]; Na: (•) – [71], (•) – [68]; Li: (•) – [68]

Рис. 1.9. Експериментальні розмірні залежності потенціалу іонізації кластерів металів: а – Al; б – K, Na та Li

ють різній кількості поглинених фотонів, як показано на рис. 1.10.

Кількість атомів, що випарувалися, залежить від загальної внутрішньої енергії кластера, яка є сумою початкової теплової енергії плюс енергія поглинених фотонів. Якщо температура теплової ванни змінюється, то зміниться також і внутрішня енергія обраних кластерів і, таким чином, кількість атомів, що випаровуються. Групи фрагментів змішуються по шкалі мас, як показано на рис. 1.11, що дозволяє побудувати калорійну (теплову) криву і знайти її похідну (теплоємність).

Ця форма оцінки даних є удосконаленням методики [75–77], де для визначення калорійних кривих використовувалися лише позиції груп фрагментів. У модернізованій методиці додаткова інформація отримується з вимірювань розподілів фрагментів, тому що атоми згруповані у фрагменти

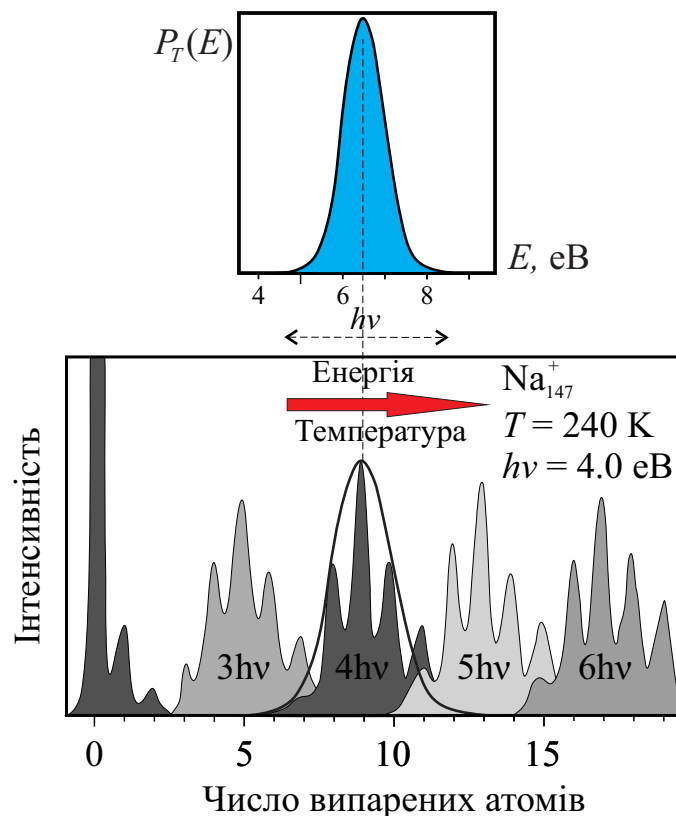


Рис. 1.10. Фотофрагментаційний мас-спектр кластерів Na_{147}^+ з температурою T , $h\nu$ – квант лазерного випромінювання. Енергетичний розподіл $P_T(E)$ отримується з цього спектра

на енергетичному розподілі (рис. 1.10). У міру того як кластери термалізуються в термостаті, вони набувають канонічного розподілу внутрішніх енергій $P_T(E)$, який пропорційний числу доступних станів $N(E)$ (фактор Больцмана [78]):

$$P_T(E) \propto N(E) \exp(-E/k_B T) = \exp(S/k_B - E/k_B T), \quad (1.6)$$

де $S = k_B \ln N$ – ентропія системи. Функція $P_T(E)$ несе в собі повну термодинамічну інформацію. Обидва канонічний і мікроканонічний розподіли можуть бути отримані з $P_T(E)$. Канонічна крива калорійності являє собою монотонно зростаючу залежність середньої енергії

$$\langle E \rangle = \int E P_T(E) dE,$$

від температури T теплової бані. Теплоємність кластера, таким чином, завжди позитивна, що доведено аналітично [78–81].

Канонічна крива калорійності визначається по-різному. Цю криву можна було б отримати, якщо вимірювати температуру ізолюваного класте-

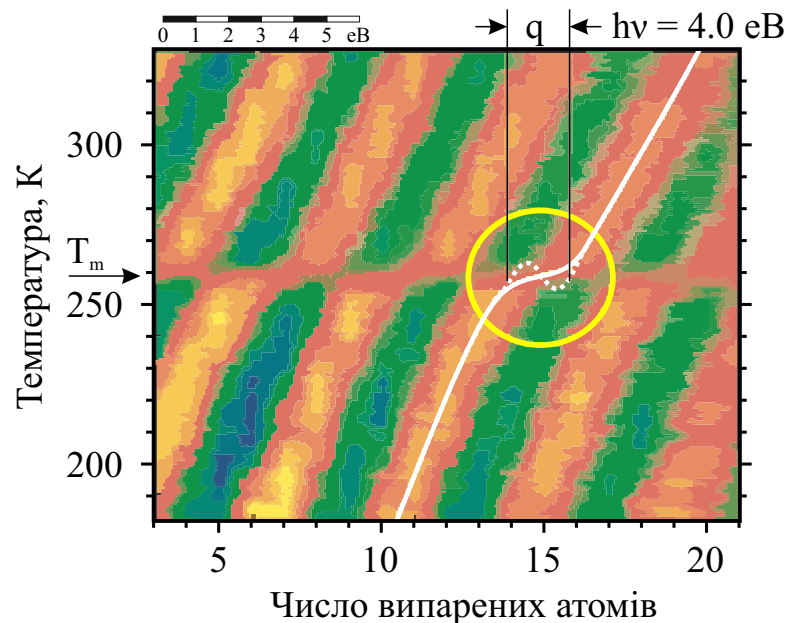


Рис. 1.11. Фотофрагментаційний мас-спектр кластерів Na_{147}^+ як функція температури, T_m – температура плавлення цього кластера, q – латентна теплота фазового переходу

ра (використовуючи нескінченно малий термометр), як залежність від його енергії. Коли кластери з розподілом за енергіями залишають джерело, вони також мають розподіл за температурами T_μ . Диференціюючи (1.6) за енергією отримаємо вираз [78]:

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} \equiv T_\mu \quad (1.7)$$

Таким чином, якщо канонічний енергетичний розподіл $P_T(E)$ має екстремум при енергії E_{ext} , то відповідна T_μ дорівнює T . Іншими словами, кластер з енергією E_{ext} має канонічну температуру, рівну T . Таким чином, можна отримати канонічну криву калорійності шляхом побудови E_{ext} в залежності від температури бані T з даних, наведених на рис. 1.11. Зазвичай різниця між канонічною і мікроканонічною кривою калорійності незначна. Далеко від фазового переходу крива розподілу близька до гауссової і, таким чином, середня енергія $\langle E \rangle$ і найбільш ймовірна енергія E_{ext} майже ідентичні. Це правило не діє, поблизу фазового переходу, де ентропія S кластеру (малої системи) може демонструвати особливість – прогин зі зворотною кривизною, як показано на рис. 1.12.

Ця особливість була передбачена і розрахована неодноразово у роботах [82–86]. Два цікавих наслідки зворотної кривизни залежності ентропії від енергії:

1. мікроканонічна крива калорійності $T_\mu(E)$ має негативний нахил, тобто відповідна теплоємність стає негативною;
 2. канонічний розподіл енергії $P_T(E)$ має бімодальну структуру [86].
- Тому спостереження бімодальності є прямим доказом негативної теплоємності [76, 86, 87].

Використовуючи формули (1.6) і (1.7), можна обчислити відповідні розподіли енергії $P_T(E)$ при температурі плавлення T_m , які показані на рис. 1.12. У разі сходінко-подібних кривих розподіл є гауссовим. Ширина заштрихованого прямокутника, який має таку ж площу, як $P_T(E)$, задається

формулою

$$\Gamma = T \sqrt{2\pi k_B c} + q, \quad (1.8)$$

де $c = \partial E / \partial T$ – теплова ємність поблизу фазового переходу. Латентна теплота q дорівнює горизонтальній частині кривої калорійності, як показано на рис. 1.12. Перший член у (1.8) обумовлений канонічним розподілом енергії за температури T [78]. Для моделювання спектрів фотофрагментації враховується розподіл для різного числа поглинених фотонів, а потім вони згладжуються, щоб врахувати розширення, спричинене процесом фрагментації.

Для того щоб провести це вимірювання, потрібно знати Γ . Спершу вимірюється температура плавлення T_m аналогічно рис. 1.11, для фотонів з різною енергією, а потім теплова ємність c та латентна теплота q .

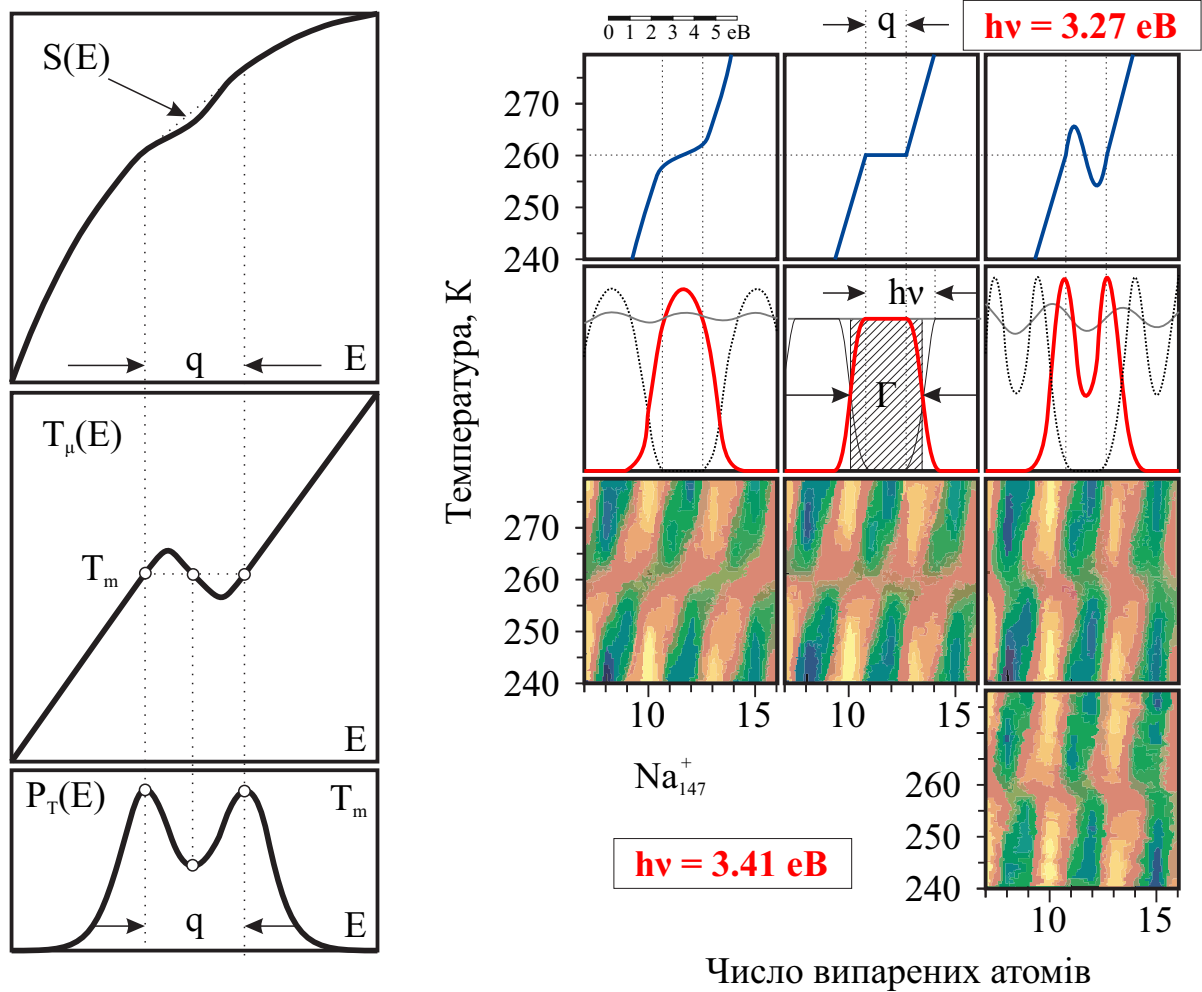


Рис. 1.12. Характерні криві для кластера поблизу фазового переходу

Як і більшість характеристик низьковимірних систем, температура плавлення кластера сильно залежить від його розміру. Оскільки флуктуації температури плавлення досить значні, знаходження закономірності між цими величинами є актуальною задачею.

1.3 Вплив розміру на температуру плавлення кластерів

У роботах [88,89] розглянуто термодинаміку кластера, який плавиться. Запишемо хімічний потенціал атомів металу у вигляді розкладу

$$\begin{aligned} \mu(T_m, P) = \mu(T_0, P_0) + \frac{\partial \mu}{\partial T}(T_m - T_0) + \frac{\partial \mu}{\partial P}(P - P_0) + \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \frac{(T_m - T_0)^2}{2} \\ + \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \frac{(P - P_0)^2}{2} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T}(P - P_0)(T_m - T_0) + \dots \end{aligned}$$

за умови $T_0 - T_m \ll T_0$, T_0 – температура плавлення 3D-металу.

Використовуючи співвідношення Гіббса-Дюйма

$$-V dp + S dT + m d\mu = 0$$

для розрахунку коефіцієнтів розкладання, ми можемо записати наступні рівняння:

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{S}{m} = -s, \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial P} = -\frac{\chi}{\rho},$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = -\frac{\partial s}{\partial T} = -\frac{C_p}{T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} \cong \frac{3\alpha}{\rho},$$

де s – ентропія на одиницю маси, ρ – густина атомів, χ – коефіцієнт ізо-термічного стискання, C_p – питома теплоємність при постійному тиску, α – коефіцієнт лінійного розширення.

Якщо ми будемо позначати рідку та тверду частину кластера, використовуючи індекси l та s , то рівняння рівноваги рідкої та кристалічної частини кластеру $\mu_l = \mu_s$ тепер можна записати як

$$\begin{aligned}
0 = & \mu_l(T_0, P_0) - \mu_s(T_0, P_0) + (s_l - s_s)(T_m - T_0) + \frac{P_l - P_0}{\rho_l} - \frac{P_s - P_0}{\rho_s} \\
& - \frac{C_{pl} - C_{ps}}{2T_0}(T_m - T_0)^2 - \frac{\chi_l}{2\rho_l}(P_l - P_0)^2 + \frac{\chi_s}{2\rho_s}(P_s - P_0)^2 \\
& + 3 \left(\frac{\alpha_l}{\rho_l}(P_l - P_0) - \frac{\alpha_s}{\rho_s}(P_s - P_0) \right) (T_m - T_0).
\end{aligned}$$

Величини s , ρ , α , C_p , і χ беруться при температурі T_0 та тиску P_0 . Обидва параметри T_0 та P_0 можуть бути обрані таким чином, щоб вони відповідали, відповідно, температурі та тиску пов'язаних з потрійною точкою об'ємних фаз. Тепер ми можемо записати вираз $\mu_l(T_0, P_0) = \mu_s(T_0, P_0)$ і використовувати рівняння рівноваги для розрахунку величини $\Theta = T_m/T_0$, що є мірою відносного зниження температури плавлення.

Тиск P_l у краплі виражається рівнянням Лапласа,

$$P_l = P_{\text{ext}} + \frac{2\sigma_l}{R},$$

де σ – поверхневий натяг, R – радіус краплі (рідкого кластеру), P_{ext} – тиск у газовій фазі. Для малих систем величиною P_{ext} можна знехтувати, так як $P_l \gg P_{\text{ext}}$. Тиск P_l може бути пов'язаний співвідношенням σ_l/R з температурою T_0 , як записано у рівнянні

$$\left. \frac{\sigma_l}{R} \right|_T = \frac{\sigma_l}{R} [1 - (\eta_l + \alpha_l)(T_m - T_0)],$$

де $\eta_l = -(1/\sigma_l)\partial\sigma_l/\partial T$ визначає відносний нахил так званої прямої лінії Етвеш.

У випадку кристалу Кюрі-Вульфа (с. 286 у [90]) показано, що формально можна ввести еквівалентний тиск P_s , який задається співвідношенням:

$$P_s = P_{\text{ext}} + \frac{2\gamma_i}{h_i}.$$

Далі використовуються прихована теплота плавлення $L = (s_l - s_s)T_0$ та геометричне співвідношення

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{\rho_l}{\rho_s}} r_l,$$

справедливе для малих частинок сферичної форми.

Умова рівноваги між рідкою та твердою частиною кластеру може бути записана у вигляді:

$$0 = L(1 - \Theta) - \frac{2}{\rho_s r_s} \left[\gamma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] + \frac{C_{ps} - C_{pl}}{2} T_0 (1 - \Theta)^2 - \frac{2}{\rho_s r_s} \left[\sigma_s (\eta_s - 2\alpha_s) - \sigma_l (\eta_l - 2\alpha_l) \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] T_0 (1 - \Theta) + \frac{2}{\rho_s r_s^2} \left[\chi_s \sigma_s^2 - \chi_l \sigma_l^2 \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (1.9)$$

де σ_s – поверхневий натяг твердого тіла.

Нехтуючи членами другого порядку у (1.9), маємо відомий вираз

$$1 - \theta = \frac{2}{\rho_s L r_s} \left[\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right].$$

Наближення першого порядку призводить до співвідношень Гіббса-Томсона.

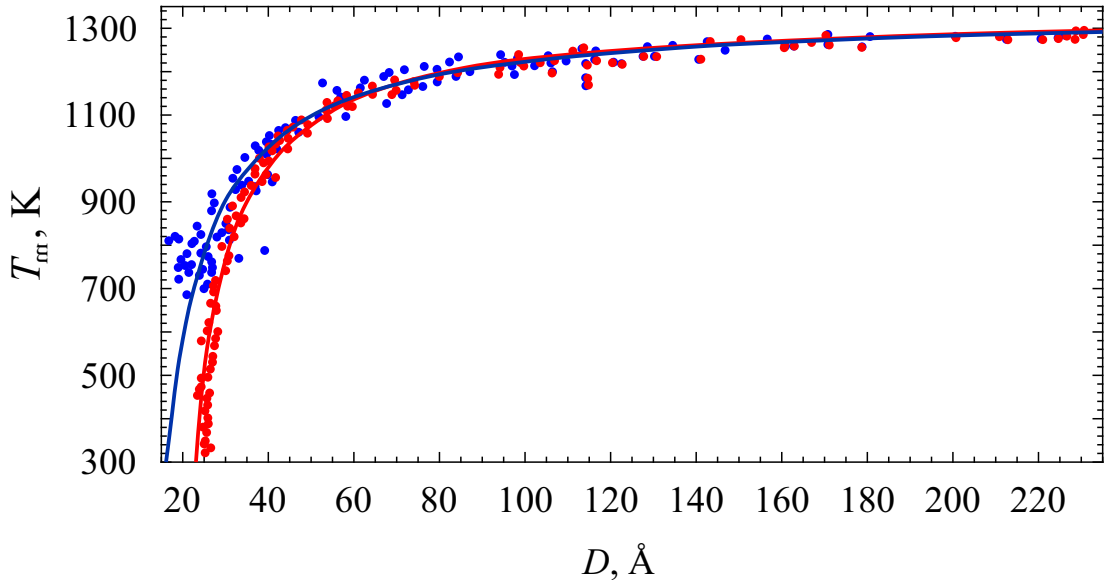


Рис. 1.13. Залежність температури плавлення частинок золота від їх розміру ($D = 2R$), експеримент – точки [89] та теоретичні криві (1.9) для різних значень параметрів

Друга умова рівноваги $\mu_s = \mu_g$ дозволяє отримати вираз для тиску у газовій фазі (тиск насиченої пари). На рис. 1.13 приведено результати розрахунків у порівнянні з вимірюваннями.

1.4 Метод функціонала густини

Успішний розвиток теорії поверхневих властивостей металів визначає самоузгоджена теорія рівноважного стану неоднорідного електронного газу – метод функціонала густини [30, 91–96]. Відправною точкою для визначення профілів електронної густини та потенціалу є **варіаційний принцип Хоенберга-Кона-Мерміна**.

Хоенберг і Кон показали [97], що енергія основного стану системи з N_e електронів в зовнішньому полі іонів є функціоналом неоднорідної концентрації електронів $n(\mathbf{r})$. Цей функціонал може бути представлений у вигляді

$$E[n_e] = - \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n], \quad (1.10)$$

де $G[n]$ є універсальним функціоналом від $n(\mathbf{r})$. Умовою мінімуму функціонала (1.10) при фіксованій кількості електронів

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N_e$$

є рівняння Ейлера-Лагранжа:

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (1.11)$$

яке визначає істинну концентрацію $n(\mathbf{r})$ в системі. μ – множник Лагранжа, який співпадає з хімічним потенціалом електронів при $N_e \gg 1$. Електростатичний потенціал $\phi(\mathbf{r})$ системи визначається рівнянням Пуассона

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi e[n(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})], \quad (1.12)$$

де $n_i(\mathbf{r})$ – концентрація іонів (концентрація позитивного заряду дорівнює концентрації іонів, помноженій на валентність Z), які створюють потенціал

$v(\mathbf{r})$, e – елементарний позитивний заряд. Тоді (1.11) можна представити у вигляді

$$\mu = e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.13)$$

Рівняння (1.12) і (1.13) дозволяють визначити рівноважний розподіл густини $n(\mathbf{r})$ і забезпечують самоузгодження для кулонівського потенціалу $\phi(\mathbf{r})$.

Узагальнення теореми Хоенберга-Кона для ненульових температур проведено Д. Мермінім [98].

1.4.1 Модель 3D-металу: стабільне желе

Для системи 3D метал-вакуум з тиском P та об'ємом V записується великий термодинамічний потенціал $\Omega[n]$ у вигляді функціоналу неоднорідної електронної концентрації $n(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \Omega[n] = G[n] - \mu \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) + \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r})[n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] - \Delta\bar{\varepsilon} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \\ + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \int d\mathbf{r} \theta(\mathbf{r} - \mathbf{R})[n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] = PV. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Перший доданок у (1.14) – $G[n]$ – універсальний функціонал, що відповідає моделі звичайного желе з енергією $\varepsilon_{\text{J}} = \varepsilon_{\text{t}} + \varepsilon_{\text{xc}}$, 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 іонної підсистеми [30]. Розподіл позитивного заряду $\rho(\mathbf{r})$ задається однорідним всередині металу і рівним нулю поза ним. Вектор \mathbf{R} відповідає межі метал-вакуум; θ – одинична ступінчаста функція.

Позначимо рислою зверху значення величин в обсязі однорідного металу. Енергія на один електрон в об'ємі складається з компоненти звичайного желе, енергії Маделунга і псевдопотенціальної поправки

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{\text{J}} + \Delta\bar{\varepsilon}, \quad \Delta\bar{\varepsilon} = \varepsilon_{\text{M}}(\bar{n}) + \bar{w}_{\text{R}}(\bar{n}, r_{\text{c}}),$$

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \bar{n} \frac{\partial \Delta \bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}} = \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{\text{M}} + \bar{w}_{\text{R}}, \quad \bar{w}_{\text{R}} = 2\pi e^2 \bar{n} r_c^2,$$

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

де \bar{w}_{R} – усереднена по комірці Вігнера-Зейтца (радіуса $r_0 = Z^{1/3}r_s$) різниця між псевдопотенціалом іона і електростатичним потенціалом однорідного позитивно зарядженого фону, r_c – радіус псевдопотенціалу Ашкрофта, $\varepsilon_{\text{M}}(\bar{n})$ – енергія Маделунга точкових іонів з валентністю Z , занурених у однорідний, негативно заряджений фон, $\tilde{\varepsilon}$ – власна електростатична енергія однорідного негативного фону всередині комірки. Концентрація електронів задовольняє умові $\frac{4}{3}\pi r_s^3 \bar{n} = 1$.

У даній роботі використовувався вираз для кореляційної енергії Perdew, Zunger [95], у вигляді параметризації результатів авторів Ceperley, Alder [99].

Ця модель вже продемонструвала свою здатність описувати межу розділу для плоских та кривих металевих поверхонь, тому в цій моделі в дисертаційній роботі розраховуються характеристики вакансій та кластерів.

1.5 Загальні співвідношення для потенціалу іонізації бездефектного кластера та спорідненості до електрону

Потенціал іонізації IP_N та спорідненість до електрона EA_N визначаються різницями повних енергій кластера, який містить N атомів,

$$\begin{aligned} \text{IP}_N &= E_N^+ - E_N, \\ \text{EA}_N &= E_N - E_N^-, \end{aligned} \tag{1.15}$$

де $E_N^+ = E_N^{N_e-1}$, $E_N^- = E_N^{N_e+1}$ – енергії сфери радіусом R_N з надлишковим зарядом $Q = +e$, $Q = -e$, $E_N = E_N^{N_e}$ – енергія нейтральної сфери ($Q = 0$). $N_e = ZN$ – повне число валентних електронів у нейтральному кластері.

Якщо кластер сферичний та суцільний (бездефектний), його радіус визначається як:

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

У квазикласичному наближенні успішним є підхід, у якому можливе розкладання хімічного потенціалу валентних електронів нейтрального кластера $\mu(R_N)$ за ступенями зворотного радіуса R_N^{-1} [100, 101], і відповідне розкладання питомої поверхневої енергії $\sigma(R_N)$ (liquid drop model):

$$\begin{aligned}\mu(R_N) &= \mu_0 + \frac{\mu_1}{R_N} + \frac{\mu_2}{R_N^2} + O(R_N^{-3}), \\ \sigma(R_N) &= \sigma_0 + \frac{\sigma_1}{R_N} + \frac{\sigma_2}{R_N^2} + O(R_N^{-3}),\end{aligned}\tag{1.16}$$

де величини μ_0 та σ_0 відповідають плоскій поверхні 3D-металу ($R_N \rightarrow \infty$).

З умови механічної рівноваги кластера в [102, 103] отримані правила сум, зокрема

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \frac{2\sigma_0}{\bar{n}}, \\ \mu_2 &= \frac{2\sigma_1}{\bar{n}} - \frac{\mu_1^2 \bar{n}}{2B_0} \equiv \mu_1 \left(\delta_1 - \frac{\sigma_0}{B_0} \right),\end{aligned}\tag{1.17}$$

де $\delta_1 = \sigma_1/\sigma_0$.

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

$$\begin{aligned}\text{IP}_N &= W_0 + \alpha \frac{e^2}{R_N}, \\ \text{EA}_N &= W_0 - \beta \frac{e^2}{R_N}.\end{aligned}\tag{1.18}$$

Величини $\alpha = 3/8$ та $\beta = 5/8$ були отримані 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 параметр μ_1 , характерний для кожного матеріалу, так само, як і W_0 [23].

Для малих кластерів такий підхід аналітичного розкладання є некоректним, і для них потрібно спочатку вміти розраховувати повну енергію, що є складною проблемою і потребує використання суперкомп'ютера.

1.5.1 Особливості розрахунку кінетичної енергії електронів кластера

Для суцільного (бездефектного) кластера

$$\rho(r) = \bar{n}\theta(R_N - r),$$

де $\bar{n} = 3Z/(4\pi r_0^3)$ – концентрація однорідного електронного газу, Z – валентність металу.

Повну енергію металевої сфери записують у вигляді функціоналу електронної густини $E_N[n(r)]$:

$$E_N = T_s + \frac{e}{2} \int d^3r \phi(r)[n(r) - \rho(r)] + \int d^3r n(r)\varepsilon_{xc}(r) - \Delta\bar{\varepsilon} \int d^3r \rho(r) + \langle \delta v \rangle_{WS} \int d^3r \theta(R_N - r)n(r), \quad (1.19)$$

де

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3r n(r)v_{\text{eff}}(r)$$

– кінетична енергія невзаємодіючих електронів кількістю $N_e = ZN$. Останні два члени у (1.19) враховують структуру іонної підсистеми, а також електрон-іонну взаємодію у вигляді псевдопотенціалу Ашкрофта (див. деталі у [104, 105]).

У версії Кона-Шема профіль електронного розподілу $n(r)$ бездефектного кластера виражається за допомогою одноелектронних хвильових функцій

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2. \quad (1.20)$$

Хвильові функції ψ_i та власні значення енергій ε_i знаходяться рішенням системи рівнянь Кона-Шема

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + v_{\text{eff}}(r)\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.21)$$

з ефективним одноелектронним потенціалом

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

що включає електростатичний $\phi(r)$ та обмінно-кореляційний потенціал $v_{\text{xc}}[n(r)]$ в LDA. Відлік енергії проводиться від вакуумного рівня, тобто енергії електрона з нульовою кінетичною енергією, розташованого на великій відстані від зразка (при $r \gg R_{N,v}$), де немає сторонніх зарядів.

Просторовий розподіл електростатичного потенціалу $\phi(r)$ знаходиться рішенням рівняння Пуассона

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi e[n(r) - \rho(r)] \quad (1.22)$$

при фіксованій умові

$$\int_0^\infty dr 4\pi r^2 [\rho(r) - n(r)] = Q/e, \quad (1.23)$$

де Q – сумарний заряд кластера.

1.6 Загальні висновки та формулювання завдань досліджень

Детальний аналіз літературних джерел дозволяє зробити наступні висновки:

1. Дослідження металів з вакансіями методами виміру часу життя, позитронної анігіляційної спектроскопії можливе лише за умови наявності даних про швидкість захоплення вакансією інжекттованих у метал позитронів. Ця задача розглядалася лише фінською групою (Puska, Manninen) [66] для Na при температурі “абсолютного нуля” в моделі “простого (нестабільного) желе” [106]. Вже після публікації [66] з’явилася робота [30], у якій запропонована модель “стабільного желе”, що дозволяє проводити обчислення для технологічно важливих металів, наприклад Al. Окрім цього представляє інтерес врахувати вплив температури на досліджувані характеристики.

2. В роботі [63] було помічено, що на гранях кристалів Al і Cu, починаючи з кімнатних температур і вище, пік енергетичного розподілу позитронів зворотної емісії (рис. 1.6) зміщується вгору за шкалою енергії щодо основного стану в металі на величину $\Delta U \approx 1$ еВ (аналогічна ситуація з характерними значеннями ΔU для різних металів спостерігалася в роботі [64]). Незважаючи на, здавалося б, очевидну роль вакансій, величина їх рівноважної концентрації виявилася недостатньою для пояснення зсуву розподілу позитронів по енергії при зворотній емісії [64]. Досі експериментально спостережуваний зсув у розподілі позитронів зворотної емісії так і не дістав адекватної інтерпретації, що робить неоднозначними вимірювані значення роботи виходу позитрона. Таким чином дослідження та пояснення данного явища представляє значний інтерес для позитронної діагностики.
3. Дослідження температурної залежності роботи виходу електронів з металів добре відомі. Однак дослідження залежності роботи виходу та потенціалу іонізації кластерів від концентрації дефектів ніколи не виконувалися. Цю задачу можливо вирішити аналітично. Такий результат може бути корисним для визначення характеристик металів, що містять вакансії, в т.ч. радіаційно пошкоджених металів.
4. Вплив вакансій на енергетичні характеристики кластерів за виключенням одиничних робіт [107, 108] фактично не досліджувався. Можна запропонувати просту модель однорідної сфери з моновакансією у центрі, яка дозволить провести самоузгоджені обчислення ряду характеристик, включаючи і енергію утворення вакансій. Ця задача є вельми актуальною.

РОЗДІЛ 2

КІНЕТИКА ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЗИТРОНІВ У 3D-МЕТАЛІ, ЯКИЙ МІСТИТЬ ВАКАНСІЇ

У даному розділі дисертації досліджено кінетику локалізації у вакансії інжектowanego у метал позитрона із врахуванням особливостей його розсіювання в області вакансії. Виконано розрахунок ймовірності локалізації позитронів у моновакансіях Al, Cu та Zn як функції температури. Вакансія моделювалася порожниною радіусу комірки Вігнера-Зейтца у моделі стабільного желе. Скориставшись “золотим” правилом переходів Фермі-Дірака, та вважаючи, що енергія позитрона витрачається на збудження електронно-діркових пар, отримана формула швидкості локалізації позитрона у вакансії металу як функція його енергії. Для термалізованих позитронів обчислена температурна залежність швидкості локалізації. Поблизу потрібної точки (плавлення), її значення виявилось за порядком величини, близьким до швидкості анігіляції.

На основі попередніх результатів з оцінки впливу вакансій на роботу виходу вільних позитронів, вперше розглянуто додатковий вплив поблизу поверхні металу заряджених позитронами вакансій. У наближенні 2D-надґратки, проведені оцінки величини приповерхневого вакансійного бар'єру. Показано, що причиною зсуву енергетичного розподілу при зворотній емісії позитронів, виявленого у експериментах, є блокада – “відбиття” низькоенергетичних позитронів вакансійним бар'єром назад у об'єм, де вони у подальшому і анігілюють.

2.1 Швидкість локалізації позитрона у вакансії металу

Електронно-позитронна анігіляція дає унікальну інформацію про об'ємну [6,8], поверхневу [7] електронну структуру точкових дефектів чистих

матеріалів та їх окислів [9, 10], а також керамік [109] та наноструктур [11]. Великий інтерес проявляється до питань локалізації позитронів на точкових дефектах та електромагнітних пастках [6, 110].

Як показано у підрозділі (1.1.3) із отриманого експериментально часового розподілу анігіляційних фотонів $N(t)$ (див. рис. 1.5) можна знайти добуток $\nu_\nu c_\nu$. Одну з величин ν_ν або c_ν доводиться розраховувати теоретично. Оскільки позитронна анігіляційна спектроскопія використовується як метод визначення концентрації дефектів теоретичний розрахунок швидкості локалізації ν_ν є актуальним.

2.1.1 Модель локалізації

Відповідно до “золотого” правила Фермі-Дірака, повну ймовірність переходу позитрона в локалізований стан в одиницю часу визначають у вигляді [66]

$$\nu = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} P_i P_f |M_{i,f}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (2.1)$$

де P_i і P_f – ймовірності початкового і кінцевого стану системи, $M_{i,f}$ – матричний елемент переходу, E_i і E_f – повні енергії системи. Умова збереження енергії фіксується дельта-функцією;

$$E_i - E_f = \frac{\hbar^2 g^2}{2m_p} + E^b + \frac{\hbar^2}{2m_e} (k^2 - k'^2), \quad (2.2)$$

де $\frac{\hbar^2 g^2}{2m_p}$ – кінетична енергія позитрона, E^b – енергія зв’язку позитрона у вакансії, $\frac{\hbar^2}{2m_e} (k^2 - k'^2)$ – енергія, що передається електрону, \mathbf{g} – хвильовий вектор позитрона до збудження, \mathbf{k} та \mathbf{k}' – хвильові вектори електрона до і після збудження, m_p і m_e – маси позитрона та електрона.

Далі використовуємо закон збереження енергії у вигляді

$$k'^2 - k^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p, \quad \Delta \varepsilon_p \equiv \frac{\hbar^2 g^2}{2m_p} + E^b. \quad (2.3)$$

та позначення

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'.$$

Виберемо систему координат (рис. 2.1) таким чином, щоб вектор \mathbf{q} лежав у горизонтальній площині $(k_x k_y)$. Тоді

$$q_z = 0, \quad k'_z = -k_z,$$

$$k'_x = k_x + q_x, \quad k'_y = k_y + q_y.$$

та

$$\begin{aligned} k'^2 - k^2 &= (k'^2_x + k'^2_y + k'^2_z) - (k^2_x + k^2_y + k^2_z) \\ &= q_x^2 + 2q_x k_x + q_y^2 + 2q_y k_y = 2(q_x k_x + q_y k_y) + q^2. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Прирівнюючи (2.3) та (2.4), отримаємо рівняння зв'язку

$$2kq \sin \theta \cos(\varphi - \varphi') + q^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p. \quad (2.5)$$

Далі вираз (2.5) підставляється в (2.2).

Тепер енергетична залежність ймовірності захоплення позитрона набуває вигляду:

$$\nu(\mathbf{g}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} 2P_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} |M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (2.6)$$

де $E_i - E_f = \frac{\hbar^2 k q}{m_e} \sin \theta \cos(\varphi - \varphi') + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} - \Delta \varepsilon_p$, а множник 2 характеризує заселеність стану \mathbf{k} . Матричний елемент записується як:

$$M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Psi_i^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.7)$$

де $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \psi_i^p(\mathbf{r}) \psi_i^e(\mathbf{r}')$, $\Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \psi_f^p(\mathbf{r}) \psi_f^e(\mathbf{r}')$; ψ_i^p , ψ_f^p і ψ_i^e , ψ_f^e – хвильові функції до і після збурення позитрона (в точці \mathbf{r}) і електрона (в точці \mathbf{r}'), відповідно; $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ – електрон-позитронний кулонівський потенціал. Використання першого порядку теорії збурення в формулах (2.1) – (2.7) вимагає проводити обчислення для незбуреної позитроном вакансії.

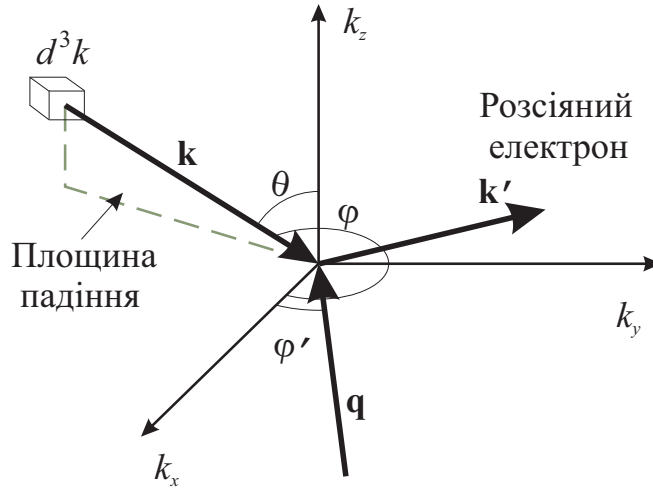


Рис. 2.1. Схема розсіювання електрона. $\theta = \widehat{\mathbf{k}\mathbf{k}_z}$, $\phi = \widehat{\mathbf{q}\mathbf{k}_z}$, ϕ – кут між проекцією вектора \mathbf{k} на площину $(k_x k_y)$ та віссю (k_x)

В силу сферичної симетрії задачі хвильові функції вільного позитрона, оберемо у вигляді хвилі, що розсіюється на сферичному потенціалі:

$$\psi_i^p(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l e^{i\delta_l^p(g)} [Y_l^m(\mathbf{g})]^* Y_l^m(\mathbf{r}) u_{g,l}^p(r), \quad (2.8)$$

де Ω – нормуючий об'єм, $i = \sqrt{-1}$, Y_l^m – сферичні гармоніки; фази $\delta_l^p(g)$, радіальна функція розсіяного позитрона, що розраховується для самоузгодженого профілю вакансії.

Для локалізованого позитрона хвильова функція приймає вигляд

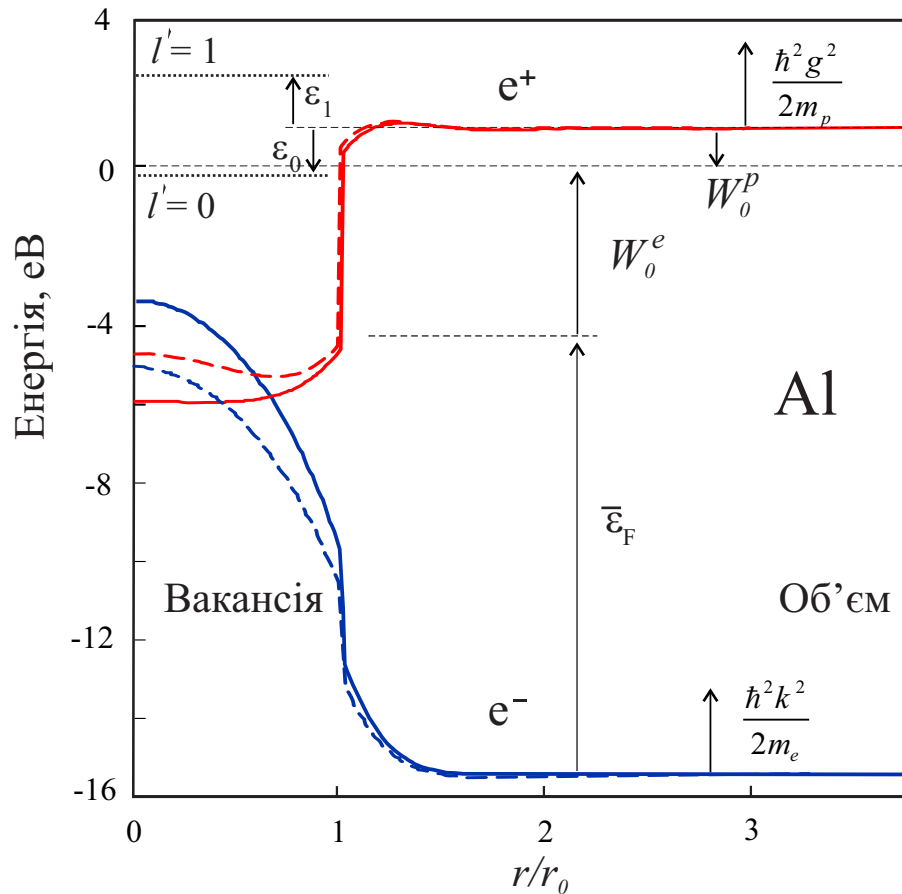
$$\psi_f^p(\mathbf{r}) = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{l'}^{m'}(\mathbf{r}) R_{l'}^p(r),$$

де $Y_{l'}^{m'}$ – сферичні гармоніки; радіальна функція локалізованого $R_{l'}^p$ позитрона, що розраховується для самоузгодженого профілю вакансії.

На рис. 2.2 наведені енергетичні діаграми електронів і позитрона в околі одиничної вакансії Al, побудовані за результатами самоузгоджених розрахунків робіт [111, 112] в моделі стабільного желе металу. Вакансія для електронів являє собою потенційний бугор, а для позитрона – яму, в якій реалізується лише один енергетичний рівень для позитрона, s -стан. У відповідності до умов застосовності виразу (2.1) для наших розрахунків слід

використовувати енергетичний спектр недеформованої локалізацією потенційної ями. Як випливає з рис. 2.2, форма ями для позитронів і бугра для електронів далекі від прямокутних, а верхівка бугра лежить вище ферміївського рівня електронів майже на 1 еВ.

При послідовному описі хвильові функції електрона у відповідності з енергетичною діаграмою для електронів на рис. 2.2, також мають бути



$v_{\text{eff}}^{e,p}(r)$ – профілі потенційних енергій електронів та позитронів для незбурених (суцільні лінії), та збурених (пунктирні лінії) вакансій; $\bar{\epsilon}_F$ – енергія Фермі, що відраховується від дна зони провідності електронів; $W_0^{e,p}$ – роботи виходу електронів та позитронів з металу в нехтуванні наявності вакансій; $\epsilon_{0,1}$ – енергії зв'язку позитрона у незбуреній вакансії для основного ($l' = 0$) та першого віртуального ($l' = 1$) рівнів енергій

Рис. 2.2. Об'єднана енергетична діаграма для вільних позитронів та електронів поблизу вакансії Al

записані у вигляді, аналогічному (2.8). Внаслідок цього в (2.6) необхідне виконання 14-кратного чисельного інтегрування і підсумовування.

Як вимушене спрощення, як і в роботах [65, 66], будемо нехтувати розсіюванням електронів на вакансії, тобто наявністю потенційного бугра для електронів на рис. 2.2. Це спрощення знижує точність моделі, по-перше, в найцікавішому діапазоні енергій, а по-друге, поблизу вакансії, де одночасно повинні знаходитися позитрон і електрон, обмінюючись енергією.

Відповідно до цього припущення хвильові функції мають вигляд плоских хвиль

$$\psi_i^e(\mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'}, \quad (2.9)$$

$$\psi_f^e(\mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}'}. \quad (2.10)$$

Підставляючи вирази (2.8) – (2.10) у (2.7), отримаємо

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int d\mathbf{r} [\psi_i^p(\mathbf{r})]^* \psi_f^p(\mathbf{r}) \cdot \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \int d\mathbf{r} [\psi_i^p(\mathbf{r})]^* \psi_f^p(\mathbf{r}) \cdot \int d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned}$$

Врахуємо, що $\int d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ – визначення Фур'є відображення.

Тоді,

$$M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} [\psi_i^p(\mathbf{r})]^* \psi_f^p(\mathbf{r}) \cdot V_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

використовуючи розкладання

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^{l''} i^{l''} [Y_{l''}^{m''}(\mathbf{q})]^* Y_{l''}^{m''}(\mathbf{r}) j_{l''}(qr),$$

отримаємо:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} &= \int d\mathbf{r} [\psi_i^p(\mathbf{r})]^* \psi_f^p(\mathbf{r}) \cdot V_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega^{3/2}} \int d\mathbf{r} \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l e^{i\delta_l^p(\mathbf{g})} [Y_l^m(\mathbf{g})]^* Y_l^m(\mathbf{r}) u_{g,l}^p(r) \right]^* \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{l'}^{m'}(\mathbf{r}) R_{l'}^p(r) \cdot V_q \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^{l''} i^{l''} [Y_{l''}^{m''}(\mathbf{q})]^* Y_{l''}^{m''}(\mathbf{r}) j_{l''}(qr) \\
& = \frac{(4\pi)^2}{\Omega^{3/2}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l e^{-i\delta_l^p(g)} Y_l^m(\mathbf{g}) \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^{l''} i^{l''} [Y_{l''}^{m''}(\mathbf{q})]^* \\
& \quad \times \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} I_{l,l',l''} \int d\sigma_{\mathbf{r}} [Y_l^m(\mathbf{r})]^* Y_{l'}^{m'}(\mathbf{r}) Y_{l''}^{m''}(\mathbf{r}) \quad (2.11)
\end{aligned}$$

$$I_{l,l',l''}(r) = \int_0^{\infty} dr r^2 V_q u_{g,l}^p(r) R_{l'}^p(r) j_{l''}(qr), \quad (2.12)$$

де V_q – Фур’є-відображення кулонівського потенціалу (отриманий як результат вибору спрощених функцій (2.9) та (2.10)), $j_{l''}$ – сферична функція Бесселя. Із структури підінтегрального виразу (2.12) видно, що використання реалістичних хвильових функцій електронів, а не плоских електронних хвиль, призведе до меншого значення $I_{l,l',l''}(r)$.

Надалі у формулі (2.12) ми уточнюємо V_q , враховуючи екранування заряду позитрона у вигляді:

$$V_q = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{1}{\epsilon(q, r)},$$

де $\epsilon(q, r)$ – діелектрична функція взаємодіючого неоднорідного електронного газу, що враховує електростатичну, кінетичну та обмінно-кореляційну взаємодію (див. Додаток Б), на відміну від потенціалу Томаса-Ферми, що використовувався авторами у [66].

У формулі (2.11) достатнім є використання значення $l' = 0$ (в вакансії реалізується тільки один зв’язаний стан). Тоді $Y_0^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$, так як при цьому значення $Y_{l'}^{m'}(\mathbf{r})$ не залежить від кутів.

$$\begin{aligned}
M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega^{3/2}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l e^{-i\delta_l^p(g)} Y_l^m(\mathbf{g}) \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^{l''} i^{l''} [Y_{l''}^{m''}(\mathbf{q})]^* \\
& \quad \times \frac{1}{2\sqrt{\pi}} I_{l,0,l''} \int d\sigma_{\mathbf{r}} [Y_l^m(\mathbf{r})]^* Y_{l''}^{m''}(\mathbf{r}) \quad (2.13)
\end{aligned}$$

Так як сферичні функції є власними функціями оператора Лапласа у сферичній системі координат, вони утворюють ортонормовану систему:

$$\int d\sigma_{\widehat{\mathbf{r}}} Y_l^m(\widehat{\mathbf{r}}) [Y_{l'}^{m'}(\widehat{\mathbf{r}})]^* = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

де $\delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$ – символ Кронекера

$$\delta_{l,l'} \delta_{m,m'} = \begin{cases} 1 & l = m \\ 0 & l \neq m \end{cases}$$

Тоді (2.13) прийме вигляд

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega^{3/2}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l (i)^l e^{-i\delta_l^p} [Y_l^m(\widehat{\mathbf{q}})]^* Y_l^m(\widehat{\mathbf{g}}) \frac{I_{l,0,l}}{2\sqrt{\pi}} \\ &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega^{3/2}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-i\delta_l^p} [Y_l^m(\widehat{\mathbf{q}})]^* Y_l^m(\widehat{\mathbf{g}}) \frac{I_{l,0,l}}{2\sqrt{\pi}} \end{aligned}$$

Для $|M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2$ отримаємо:

$$\begin{aligned} |M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2 &= M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} \cdot M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}^* = \frac{(4\pi)^2}{\Omega^{3/2}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-i\delta_l^p} [Y_l^m(\widehat{\mathbf{q}})]^* Y_l^m(\widehat{\mathbf{g}}) \frac{I_{l,0,l}}{2\sqrt{\pi}} \\ &\quad \times \frac{(4\pi)^2}{\Omega^{3/2}} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} e^{i\delta_{l'}^p} Y_{l'}^{m'}(\widehat{\mathbf{q}}) [Y_{l'}^{m'}(\widehat{\mathbf{g}})]^* \frac{I_{l',0,l'}}{2\sqrt{\pi}} \\ &= \frac{(4\pi)^3}{\Omega^3} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-i\delta_l^p} [Y_l^m(\widehat{\mathbf{q}})]^* Y_l^m(\widehat{\mathbf{g}}) I_{l,0,l} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} e^{i\delta_{l'}^p} Y_{l'}^{m'}(\widehat{\mathbf{q}}) [Y_{l'}^{m'}(\widehat{\mathbf{g}})]^* I_{l',0,l'} \end{aligned}$$

Далі проінтегруємо $|M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2$ за $d\sigma_{\widehat{\mathbf{q}}}$ враховуючи, що $\int d\sigma_{\widehat{\mathbf{q}}} Y_l^m(\widehat{\mathbf{q}}) [Y_{l'}^{m'}(\widehat{\mathbf{q}})]^* = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$:

$$\begin{aligned} \int d\sigma_{\widehat{\mathbf{q}}} |M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2 &= \frac{(4\pi)^3}{\Omega^3} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} e^{i(\delta_{l'}^p - \delta_l^p)} I_{l,0,l} I_{l',0,l'} \\ &\quad \times \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_l^m(\widehat{\mathbf{g}}) [Y_{l'}^{m'}(\widehat{\mathbf{g}})]^* \int d\sigma_{\widehat{\mathbf{q}}} Y_l^m(\widehat{\mathbf{q}}) [Y_{l'}^{m'}(\widehat{\mathbf{q}})]^* \\ &= \frac{(4\pi)^3}{\Omega^3} \sum_{l=0}^{\infty} I_{l,0,l}^2 \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\widehat{\mathbf{g}}) [Y_l^m(\widehat{\mathbf{g}})]^* \end{aligned}$$

Використовуючи теорему складання сферичних гармонік

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^m(\mathbf{g}) [Y_l^m(\mathbf{g})]^* = \frac{2l+1}{4\pi}$$

отримаємо

$$\int d\sigma_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2 = \frac{(4\pi)^2}{\Omega^3} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) I_{l,0,l}^2$$

Перейдемо в (2.6) від підсумовування до інтегрування за \mathbf{k} і \mathbf{q} :

$$\begin{aligned} \nu_{l'=0}(g) &= \frac{1}{\pi^3 \hbar \Omega} \int dq q^2 \sum_l (2l+1) I_{l,0,l}^2 \\ &\times \int d^3 k P_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta \left(\frac{\hbar^2 k q}{m_e} \sin \theta \cos(\varphi - \varphi') + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} - \Delta \varepsilon_p \right). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Розглянемо в (2.14) інтеграл за $d^3 k$. Використовуючи властивість дельта-функції

$$\delta(F(\zeta)) = \sum_n \frac{\delta(\zeta - \zeta_n)}{|dF/d\zeta|_{\zeta_n}}, \quad F(\zeta_n) = 0,$$

знаходимо похідну

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{\hbar^2 k q}{m_e} \sin \theta \cos(\varphi - \varphi') + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} - \Delta \varepsilon_p \right) = -\frac{\hbar^2 k q}{m_e} \sin \theta \sin(\varphi - \varphi')$$

і корені аргументу δ -функції відносно φ

$$\varphi_{1,2} = \varphi' \pm \arccos \frac{\frac{2m_e \Delta \varepsilon_p}{\hbar^2} - q^2}{2kq \sin \theta}. \quad (2.15)$$

Уведемо позначення $x = q/k_F$, $y = m_e \Delta \varepsilon_p / (\hbar^2 k_F^2)$, $k_F = (3\pi \bar{n}_e)^{1/3}$, \bar{n}_e – концентрація однорідного електронного газу в об'ємі металу. Тоді інтегрування δ -функції за φ дає

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\varphi \delta \left(\frac{\hbar^2 k q}{m_e} \sin \theta \cos(\varphi - \varphi') + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} - \Delta \varepsilon_p \right) = \\ \frac{m_e}{|\hbar^2 k q \sin \theta|} \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\frac{\delta(\varphi - \varphi_1)}{|\sin(\varphi_1 - \varphi')|} + \frac{\delta(\varphi - \varphi_2)}{|\sin(\varphi_2 - \varphi')|} \right) = \end{aligned}$$

$$\frac{2m_e}{|\hbar^2 k q \sin \theta| \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{\frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p - q^2}{2kq \sin \theta} \right)^2}} = \frac{2m_e}{\hbar^2 k_F x k \sqrt{\sin^2 \theta - \left[\left(\frac{y}{x} - \frac{x}{2} \right) \frac{k_F}{k} \right]^2}}. \quad (2.16)$$

з (2.15) та умови

$$1 \geq \sin \theta \geq \left| \frac{\frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p - q^2}{2kq \sin \theta} \right| = \left| \frac{y}{x} - \frac{x}{2} \right| \frac{k_F}{k}$$

знаходимо область визначення кута θ в інтервалі $[0, \pi]$:

$$\theta_1 = \arcsin \left(\frac{\frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p - q^2}{2kq} \right) = \arcsin \left[\left(\frac{y}{x} - \frac{x}{2} \right) \frac{k_F}{k} \right], \theta_2 = \pi - \theta_1, \quad (2.17)$$

і змінної k :

$$k \geq \left| \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{\Delta \varepsilon_p}{q} - \frac{q}{2} \right| = k_F \left| \frac{y}{x} - \frac{x}{2} \right|. \quad (2.18)$$

Інтегрування виразу (2.16) за кутом θ з урахуванням (2.17) дає

$$\begin{aligned} \frac{2m_e}{\hbar^2 k q} \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \frac{\sin \theta}{\sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{\frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p - q^2}{2kq} \right)^2}} = \\ \left[\begin{aligned} u = \cos \theta, \quad du = -\sin \theta d\theta, \quad a = 1 - \left(\frac{\frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p - q^2}{2kq} \right) \\ u_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{\frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p - q^2}{2kq} \right)^2}, \quad u_2 = -\sqrt{1 - \left(\frac{\frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p - q^2}{2kq} \right)^2} \end{aligned} \right] = \\ - \frac{2m_e}{\hbar^2 k q} \int_{u_1}^{u_2} \frac{du}{\sqrt{a^2 - u^2}} = - \frac{2m_e}{\hbar^2 k q} \arcsin \left(\frac{u}{a} \right) \Big|_{u_1}^{u_2} = \frac{2\pi m_e}{\hbar^2 k q}, \end{aligned}$$

що дозволяє перейти до остаточного інтегрування (2.14) за k .

При нульовій температурі ($T = 0$)

$$P_k = \Theta(k_F - k), \quad k \leq k_F;$$

$$P_{k'} = \Theta(|\mathbf{k}'| - k_F), \quad k \geq k_F \sqrt{1 - 2y}, \quad (2.19)$$

де Θ – одинична ступінчаста функція. Границі інтегрування за k вибираються з умов (2.18) – (2.19).

$$\text{Якщо } \left| \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{\Delta \varepsilon_p}{q} - \frac{q}{2} \right| \leq \sqrt{k_F^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p} \leq k_F, \text{ тобто } 0 \leq y \leq x - \frac{x^2}{2}$$

$$\int_{k_F \sqrt{1-2y}}^{k_F} dk \quad k = k_F^2 y.$$

Якщо $\sqrt{k_F^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p} \leq \left| \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{\Delta \varepsilon_p}{q} - \frac{q}{2} \right| \leq k_F$, тобто $\left| x - \frac{x^2}{2} \right| \leq y \leq x + \frac{x^2}{2}$, то

$$\int_{k_F \left| \frac{y}{x} - \frac{x}{2} \right|}^{k_F} dk \quad k = \frac{k_F^2}{2} \left[1 - \left(\frac{y}{x} - \frac{x}{2} \right)^2 \right].$$

Для $T > 0$

$$P_k = \frac{1}{\exp \left[\alpha(k^2 - k_F^2) \right] + 1},$$

$$P_{k'} = 1 - \frac{1}{\exp \left[\Delta \varepsilon_p + \alpha(k^2 - k_F^2) \right] + 1},$$

де $\alpha = \frac{\hbar^2}{2m_e k_B T}$. Нижня границя інтегрування за k визначається умовою (2.18).

Розв'язок має вигляд

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi m_e}{\hbar^2 q} \int_{\left| \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{\Delta \varepsilon_p}{q} - \frac{q}{2} \right|}^{\infty} dk \quad k \frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k^2 - k_F^2}{k_B T} \right) + 1} \cdot \left(1 - \frac{1}{\exp \left(\Delta \varepsilon_p + \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k^2 - k_F^2}{k_B T} \right) + 1} \right) = \\ & \frac{2\pi m_e}{\hbar^2 q} \int_{\left| \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{\Delta \varepsilon_p}{q} - \frac{q}{2} \right|}^{\infty} dk \frac{k \exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_p}{k_B T} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k^2 - k_F^2}{k_B T} \right)}{\left(\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_p}{k_B T} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k^2 - k_F^2}{k_B T} \right) + 1 \right) \cdot \left(\exp \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k^2 - k_F^2}{k_B T} \right) + 1 \right)} = \\ & \left[A = \exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_p}{k_B T} \right), \quad x = \exp \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k^2 - k_F^2}{k_B T} \right), \right] = \\ & \left[dx = \frac{\hbar^2 x}{m_e k_B T} k dk, \quad k_0 = \left| \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{\Delta \varepsilon_p}{q} - \frac{q}{2} \right| \right] = \\ & \frac{2\pi m_e^2 k_B T}{\hbar^4 q} \cdot \frac{A}{A - 1} \cdot \int dx \left(\frac{A}{Ax + 1} - \frac{1}{x + 1} \right) = \\ & \frac{2\pi m_e^2 k_B T}{\hbar^4 q} \left(1 + \frac{1}{\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_p}{k_B T} \right) - 1} \right) \ln \left| \frac{\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_p}{k_B T} \right) \exp \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k^2 - k_F^2}{k_B T} \right) + 1}{\exp \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k^2 - k_F^2}{k_B T} \right) + 1} \right|_{k_0}^{\infty} = \end{aligned}$$

$$\frac{2\pi m_e^2 k_B T}{\hbar^4 q} \left(1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_p}{k_B T}\right) - 1} \right) \ln \left| 1 + \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_p}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{k_0^2 - k_F^2}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_p}{k_B T}\right)} \right|,$$

$$\text{де } k_0 = \left| \frac{m_e \Delta \varepsilon_p}{\hbar^2 q} - \frac{q}{2} \right|.$$

Таким чином

$$\nu_0(g, T) = \frac{2m_e^2}{\pi^2 \hbar^5 \Omega} \int_0^\infty dq q \sum_{l=0}^\infty (2l+1) I_{l,0,l}^2 \times \begin{cases} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \begin{cases} 2y, & 0 \leq y \leq (x - x^2/2), \\ \left[1 - (y/x - x/2)^2 \right], & |x - x^2/2| \leq y \leq (x + x^2/2), \\ 0, & y \text{ в іншому випадку;} \end{cases} & T = 0; \\ k_B T \left[1 + (A - 1)^{-1} \right] \ln \left| 1 + (1 - A^{-1})/(B + A^{-1}) \right|, & T > 0. \end{cases} \quad (2.20)$$

де $A = \exp[\Delta \varepsilon_p / (k_B T)]$, $B = \exp[\alpha(k_0^2 - k_F^2)]$, $k_0 = k_F |y/x - x/2|$. У конкретних обчисленнях ми обмежилися значенням $l = 10$ в виразі (2.20).

У випадку коли Ω у (2.20) обрано як об'єм, що припадає на один атом ґрадки, швидкість локалізації буде отримана у розрахунку на одиничну концентрацію дефекту.

Якщо перед захопленням вакансіями позитрони термалізовані, то для інтерпретації експериментальних даних необхідно оперувати усередненою величиною ($\varepsilon_p = \hbar^2 g^2 / 2m_p$)

$$\nu_0(T) = \frac{2}{\pi^{1/2} (k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty d\varepsilon_p \sqrt{\varepsilon_p} \nu_0(\varepsilon_p, T) e^{-\varepsilon_p / k_B T}. \quad (2.21)$$

Уже для кімнатних температур час термалізації становить всього кілька пікосекунд [67].

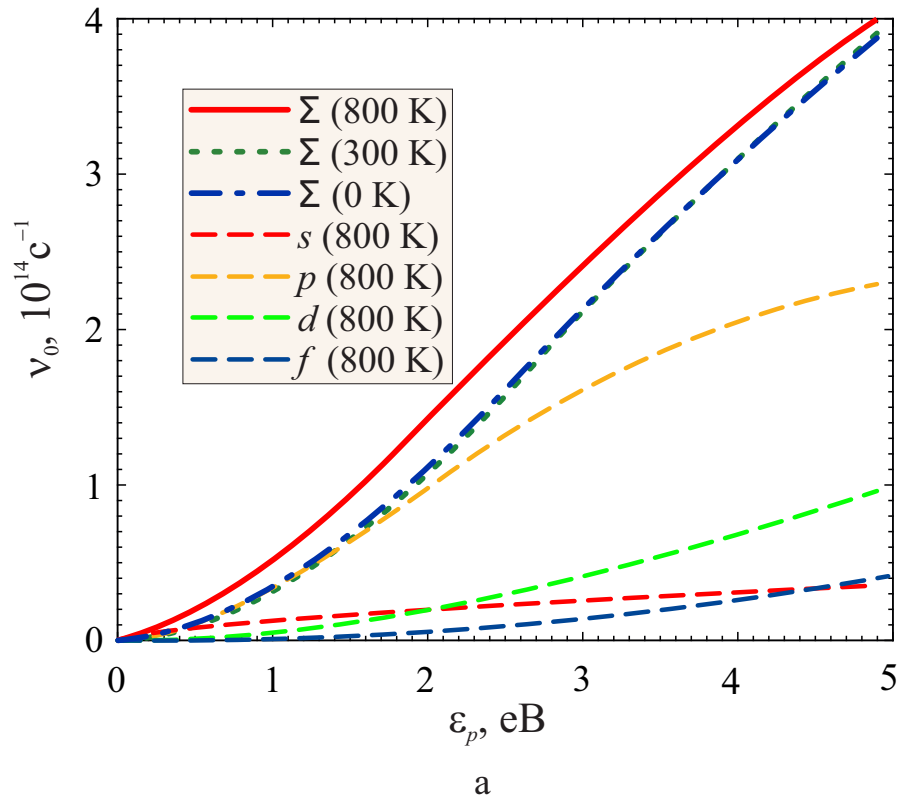
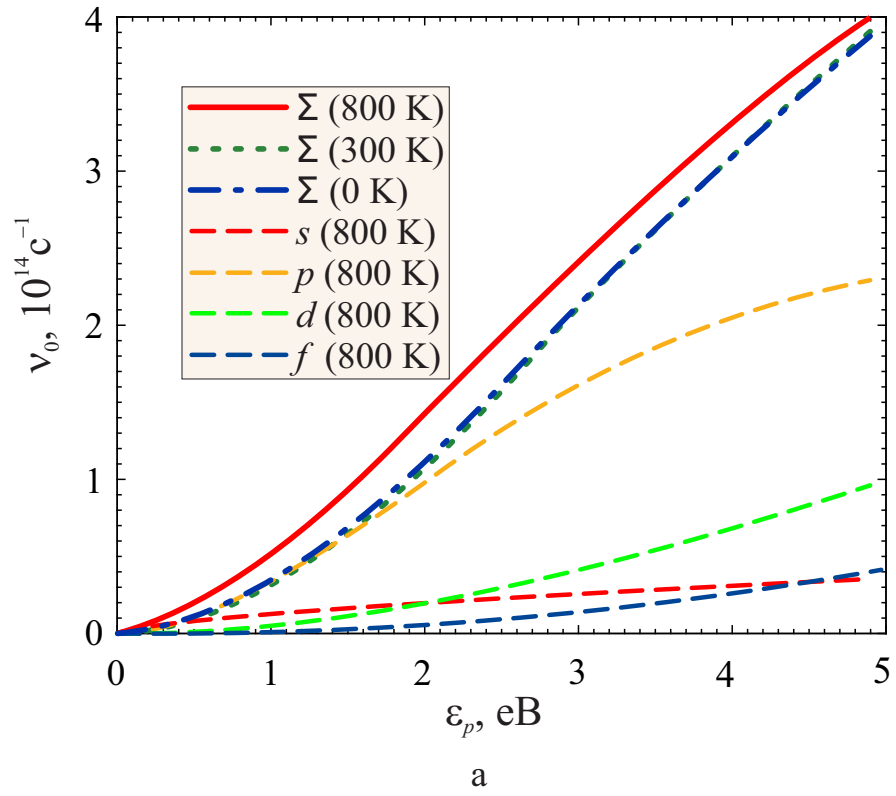
Формула швидкості захоплення позитрона (2.20) отримана для процесів, в яких енергія позитрона втрачається на збудження електрон-діркових пар. Енергообмін може проходити також і по каналу збудження акустичних фононів в тому випадку, якщо енергія і імпульс передачі менше дебаївських. Для Al енергія зв'язку E^b позитрона в вакансії більше, ніж температура Дебая $T_D = 394 \text{ K} \approx 30 \text{ меВ}$.

2.1.2 Результати розрахунків швидкості захоплення позитрона вакансією та енергетичних характеристик локалізованого позитрона

Ефективний потенціал для позитрона $v_{\text{eff}}^p(r)$ складається з компонент, одна з яких (E_0) описує неелектростатичну позитрон-іонну взаємодію в кожній з комірок Вігнера-Зейтца радіусу r_0 ($r_0 = 2.66, 2.99, 3.33 a_0$ для Cu, Al, Zn, відповідно). Енергетична діаграма для позитронів на рис. 2.2 побудована із значенням $E_0 = 4.77$ еВ, яке використовувалося нами раніше [112]. Величина енергії зв'язку позитрона в вакансії $E^b = -\varepsilon_0$ в даному наближенні визначається положенням енергії основного стану $\varepsilon_0 < 0$ позитрона в незбудженій вакансії, її значення наведено в табл. 2.1.

З методичних міркувань, для розрахунку швидкості захоплення позитрона в Al обчислення виконані також і зі значенням $E_0 = 10$ еВ. При такому великому значенні E_0 яма цілком може бути замінена прямокутною, що відповідає моделі роботи [65]. Незважаючи на те, що таке збільшення E_0 призведе до “катастрофічної” розбіжності з експериментальним значенням роботи виходу квазівільних позитронів W_0^p , представляється корисним порівняння з самоузгодженими результатами роботи [66], в якій автори використовували значення $E_0 = 7.2$ еВ.

На рис. 2.3 (а) та (б) наведені розраховані за формулою (2.20) швидкості захоплення вакансією Al вільного позитрона в залежності від його енергії при трьох значеннях температури і двох значень E_0 . Теплове розширення металу нами не враховувалося (середня відстань між атомами Al при зміні температури від 300 К до T_m змінюється приблизно на 1 %). Графіками на рис. 2.3 (а) відповідають значення $\varepsilon_0 = -4.16$ еВ та $\varepsilon_1 = +3.97$ еВ, а рис. 2.3 (б) – значення в табл. 2.1. Як випливає з рисунків, основний внесок дає p -компонента ($l = 1$ у формулі (2.20)), яка формує перший максимум залежності $\nu_0(\varepsilon_p)$ поблизу резонансної енергії. Зі зменшенням E_0 цей максимум



а – для глибини ями $E_0 = 4.77$ eV; б – для глибини ями $E_0 = 10$ eV

Рис. 2.3. Швидкість захоплення вакансією Al вільного позитрона в залежності від його енергії при трьох значеннях температури металу. Для $T = 800$ K приведені внески s, p, d, f -компонент

Табл. 2.1. Самоузгоджені значення енергій $\varepsilon_{l'}$ основного ($l' = 0$) і першого віртуального ($l' = 1$) станів позитрона в незбуреній вакансії деяких металів. Значення наведені згідно з відліком енергії на рис. 2.2.

Величини	Al	Cu	Zn
E_0 , eV	4.77	4.90	4.63
ε_0 , eV	-0.74	-0.30	-0.56
ε_1 , eV	1.86	1.22	1.71

зсувається в область високих енергій і розпливається. На рис. 2.3 (а) та (б) для $T = 800$ К наведені внески s, p, d, f -компонент. В цілому, форма кривих на рис. 2.3 (а) узгоджується з аналогічними в роботі [66] при $T = 0$, однак спостерігаються відмінності в числових значеннях $\nu_0(\varepsilon_p)$, зумовлені відмінностями моделей.

На рис. 2.4 приведена радіальна p -компонента хвильової функції для різних енергій розсіювання позитрона. З наближенням до резонансу хвильова функція все більш локалізується в околі вакансії.

На рис. 2.5 приведена розрахована за (2.21) температурна залежність швидкості захоплення термалізованих позитронів $\nu_0(T)$ вакансіями Al, Cu та Zn. З них найсильніша залежність для Cu на порядок перевищує значення для Al. Для порівняння наведено розрахунок також для $E_0 = 10$ eV (Al). Як ми бачимо на прикладі Al, незважаючи на значні відмінності кривих на рис. 2.4 та 2.5, при усередненні ці відмінності фактично стираються на рис. 2.5. Основний внесок як і раніше дає p -компонента.

За допомогою розрахованих величин $\nu_0(T)$ можна оцінити температурну залежність інтенсивності I_2 у (1.5). Для цього використовуємо термодинамічне визначення відносної рівноважної концентрації вакансій у вигляді

$$c_v(T) = 10^{-2} e^{S_v/k_B} e^{-\varepsilon_v/k_B T}, \quad (2.22)$$

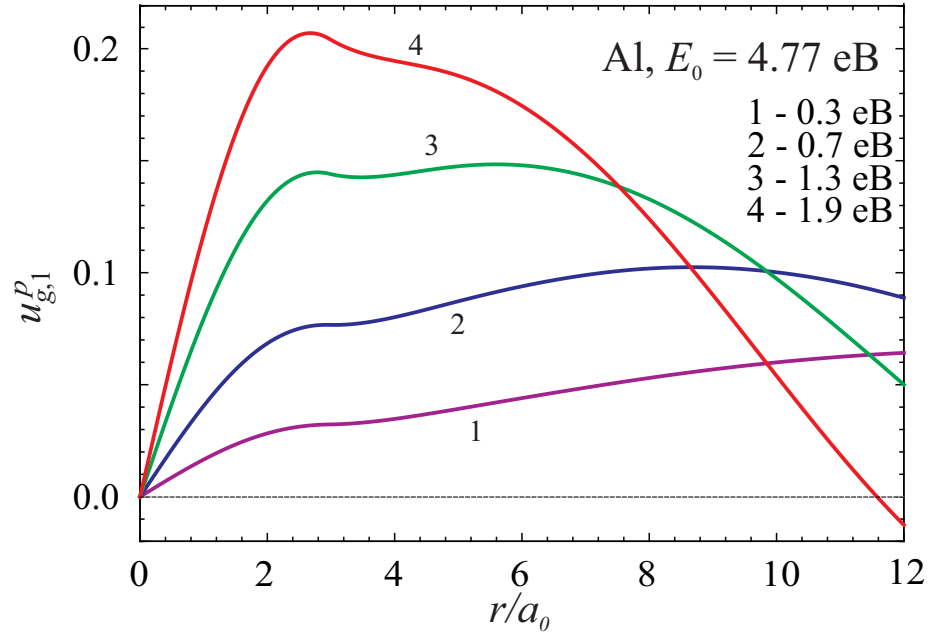


Рис. 2.4. Координатна залежність радіальної хвильової функції p -хвилі $u_{g,l=1}^p(r)$ для різних енергій ε_p розсіяного позитрона

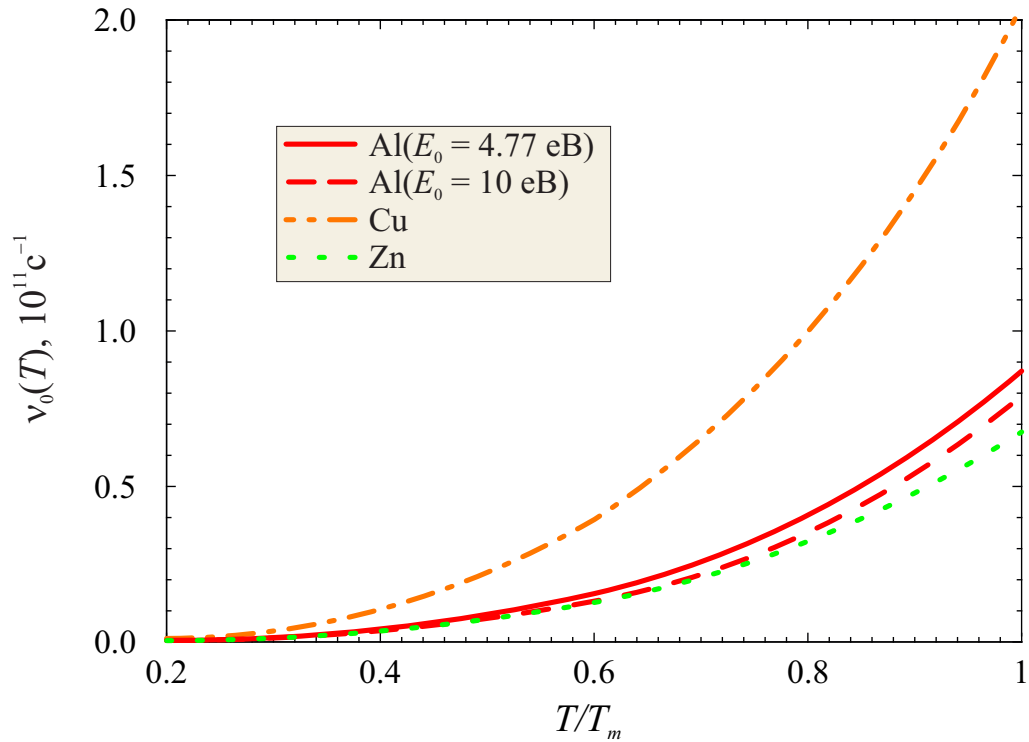


Рис. 2.5. Температурна залежність швидкості локалізації термалізованих позитронів, розрахована зі значеннями E_0 з табл. 2.1. $T_m = 933, 1358, 693$ К для Al, Cu, Zn, відповідно

де $S_v = 7k_B$ – величина ентропії, $\varepsilon_v = 0.66$ eV – ентальпія (або енергія) утворення вакансії в Al [64], $c_v(T_m) \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Формула (2.22) та значення параметрів дають приблизно в 7 разів більші значення концентрації, ніж використовувалися нами у [32]. Для Al $I_2(T) = 9 \cdot 10^{-5}$ та 0.11 при $T = 0.6 T_m$ і T_m , відповідно.

Наявність “порожніх” вакансій призводить до зміщення дна зони провідності вільних позитронів [112]. Виникає питання, за яких умов заряджені позитронами вакансії можуть вплинути на енергію основного стану вільних позитронів.

2.2 Оцінка ролі вакансій в енергетичних характеристиках позитрона. Аналіз зворотної емісії

2.2.1 Оцінка вакансійного внеску в роботу виходу електронів і позитронів з металів та кластерів

Потенціал іонізації IP вільного кластера атомів металу, або острівця на підкладці, може бути представлений у вигляді двох доданків:

$$IP = W^e + e^2/2C, \quad (2.23)$$

де W^e – робота виходу електронів, $e^2/2C$ – електростатична енергія зарядки, C – електрична ємність. Обидва доданки залежать від об’єму і форми кластера/острівця та характеристик підкладки. Кластерні експерименти демонструють наявність монотонної залежності і квантових осциляцій $IP(N)$, де N – число атомів у кластері. Внаслідок того, що класичні методи вимірювання роботи виходу електронів дають різні значення її величини, пропонується її вимірювати, лінійно екстраполюючи значення $IP(N)$ в координатах $N^{-1/3}$ в область $N \rightarrow \infty$ [68].

Роботи виходу електронів і позитронів з металу можуть бути пред-

ставлені у вигляді суми:

$$W^{e,p} = W_0^{e,p} + \delta W_v^{e,p}, \quad (2.24)$$

де $W_0^{e,p}$ – традиційно розраховується методом функціоналу густини характеристика, що складається з об'ємної компоненти і поверхневого дипольного бар'єру. У роботах [113, 114] були обчислені роботи виходу наноплівок простих металів (2D – електронний газ) в контакті з різними діелектричними підкладками. Наприклад, робота виходу електронів у вакуум W_0^e з наноплівок Al, нанесених на підкладку з діелектричної проникністю $\epsilon = 4$ та $\epsilon = 9$, зменшується на 1 та 1.3 еВ, відповідно [113]. Відносно цих значень внаслідок квантових розмірних осциляцій зміна роботи виходу змінюється на ± 0.2 або ± 0.25 еВ на підкладках SiO_2 ($\epsilon = 4$) або Al_2O_3 ($\epsilon = 9$) [114].

Величина $\delta W_v^{e,p}$ у (3.13) – це поправка до об'ємної компоненти роботи виходу, обумовлена наявністю вакансій в металі [111, 112]. За умови $|\delta W_v^{e,p}| \ll |W_0^{e,p}|$ передбачається слабка залежність дипольного бар'єру від концентрації вакансій. Виконані для Al результати обчислень в рамках підходу робіт [111, 112] можуть бути апроксимовані формулою

$$\delta W_v^{e,p} \approx -A^{e,p} c_v, \quad (2.25)$$

де $A^e = 12,9$ еВ, та $A^p = 5,5$ еВ.

Слід зазначити, що навіть при кімнатній температурі час захоплення позитронів вакансіями становить всього кілька пікосекунд, і всі вакансії виявляються зайнятими позитронами. Тому експоненційне температурне зростання концентрації рівноважних вакансій чітко простежується з ростом температури, аж до температури плавлення. Спектри анігіляції поділяються на піки, відповідні каналам анігіляції вільних електронів в однорідному металі і на неоднорідностях: вакансіях, домішках, дислокаціях, тріщинах і в поверхневих станах [115]. Наприклад, час життя в однорідному Al $\tau_b = 160$ пс і в вакансії $\tau_v = 240$ пс. У металах з від'ємною роботою виходу

позитрона (Al, Ti, Cr, Fe, Ni), в експериментах, спостерігається інтенсивна зворотна емісія позитронів, що не встигли анігілювати. Ця частина позитронів розсіюється не стільки на порожніх вакансіях (формула (2.25) відповідає саме цьому режиму), скільки на вакансіях, вже заряджених локалізованими позитронами. Тому і формулою (2.25) для позитронів з'являються додаткові складові.

Використовуючи для оцінки потенціал екранованого заряду позитрона, локалізованого в центрі вакансії, поправка до потенційної енергії *вільного* позитрона виглядає наступним чином

$$\langle e\delta\phi_+ \rangle_v^p = n_v \int_0^{R_v} dr 4\pi r^2 \left(\frac{e^2}{r} e^{-r/\lambda_{TF}} \right) \quad (2.26)$$

де λ_{TF} – довжина екранування в наближенні Томаса-Фермі. Відповідний додатковий внесок в роботу виходу позитрона δW_v^p (2.25) має вигляд:

$$-\langle e\delta\phi_+ \rangle_v^p \approx -F^p c_v, \quad (2.27)$$

де $F^p = 8,9$ еВ.

Відзначимо, що в (2.27) не враховується “розмитість” позитрона по області, що приблизно вдвічі перевищує об’єм вакансії, тому в подальшому і оцінка (2.27) повинна бути уточнена.

Концентрація вакансій, що утворюються в результаті радіаційних ушкоджень в металах, може становити десятки відсотків [115, 116]. Використовуючи формули (2.25) в якості оціночних при $c_v = 0.033$, зсув робіт виходу становлять значні величини: $\delta W^e \approx -0.5$ еВ та $\delta W^p \approx -1.5$ еВ, а з урахуванням (2.27) це -1.77 еВ. Як ми бачимо, вакансійний ефект дає значно більший внесок для позитронів, ніж для електронів.

В роботі [117] проведені вимірювання робіт виходу електронів і позитронів для деяких кристалографічних граней 3D-монокристалла Al. Зокрема, підтверджено нерівність $W_{(111)}^e > W_{(100)}^e > W_{(110)}^e$, тестуючи результати. Роботи виходу позитрона W^p і електрона W^e виміряні, відповідно, з точністю ± 30 меВ та ± 50 меВ при двох значеннях температур 20 К та 300 К

(див. рис. 2.6). Для Al(111) в межах точності вимірювань спостерігається знакозмінна поведінка роботи виходу позитрона. Оцінюючи концентрацію рівноважних вакансій у вигляді:

$$c_v(T) = Be^{-\varepsilon_v/k_B T}, \quad (2.28)$$

де $B = 1.67$ [115], $\varepsilon_v = 0.66$ eV [116], використовуючи формули (2.25), легко простежити залежності $W^{e,p}(T)$ аж до температури плавлення $T_m = 933$ К. Внаслідок того, що $c_v(T_m) = 5 \cdot 10^{-4}$, вакансійний внесок в роботи виходу практично непомітний для плоскої поверхні (значення температурних градієнтів dW^e/dT великого числа металів представлені в роботі [118]).

Оцінимо тепер наявність рівноважних вакансій в острівцях і плівках. Дотримуючись висновків роботи [119], концентрація вакансій в кластерах/острівцях металів підвищена в порівнянні з 3D-станом і може бути вра-

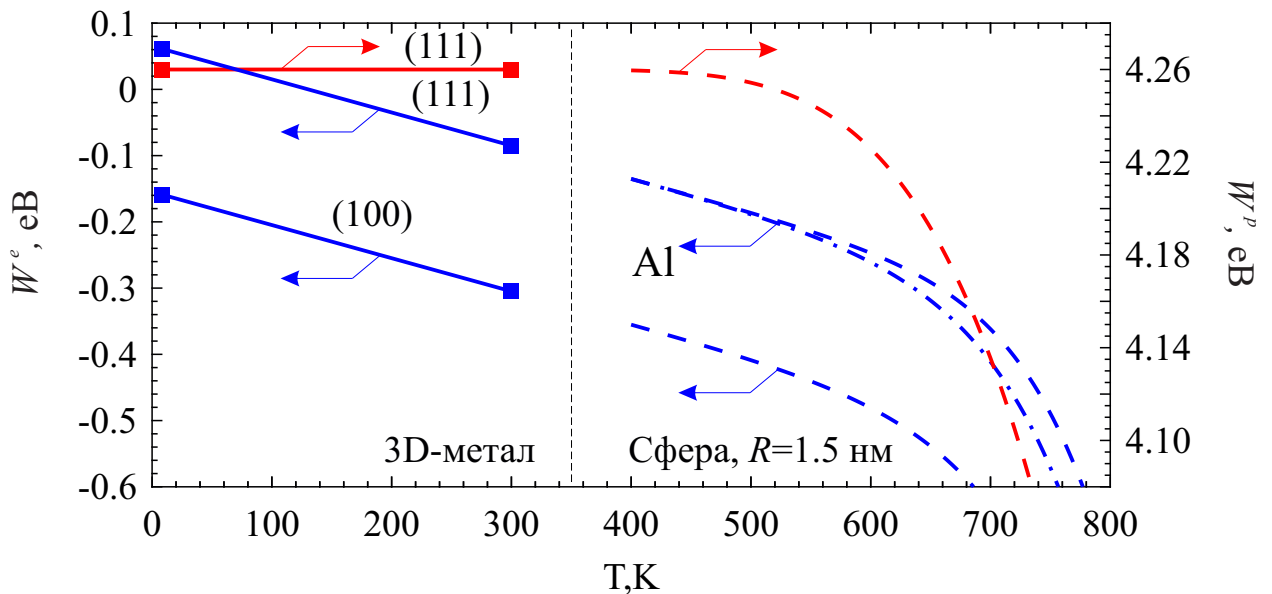


Рис. 2.6. Температурна залежність роботи виходу електронів і позитронів для граней 3D-алюмінію (суцільна лінія, точки – вимірювання в [117]); розрахунок для сфери радіуса $R = 1.5$ нм за формулами (2.25), (2.28), (2.29) (пунктирна лінія) і з урахуванням поправки (2.27) для позитронів (штрих-пунктирна лінія)

хована за допомогою розмірної залежності енергії утворення вакансії [120]

$$\varepsilon_v(R) = \varepsilon_v \left(1 - 3 \frac{r_0}{R} \right), \quad (2.29)$$

де r_0 – радіус комірки Вігнера-Зейтца (радіус вакансії), R – радіус кластера ($R = N^{1/3} r_0$). Для кластера, що складається з $N = 10^3$ атомів ($R = 1.5$ нм), енергія утворення вакансії зменшується приблизно на 30%. Використовуючи формули (2.25) – (2.29), на рис. 2.6 на фоні вимірювань 3D-Al (111) у [117] побудований відповідний внесок вакансій в роботу виходу електронів і позитронів для цього кластера.

В роботі [121] (див. також [15]) дані пояснення аномально високої емісії електронів з острівцевих металевих плівок, нанесених на різні підкладки, при протіканні через них електричного струму. Струм емісії:

$$I \sim e^{-IP/k_B T^e}, \quad (2.30)$$

де T^e – рівноважна температура перегрітого електронного газу. Наші оцінки в [105] вказують, що температура T^e може досягати тисяч кельвінів при рівноважній кімнатній температурі T . Якщо включити тепер в формулу (2.30) залежність W^e від n_v (2.28), то ефект емісії буде ще більш посилено в $e^{-\delta W_v^{e,p}/k_B T^e}$ раз. Деякого посилення емісії можна очікувати і від залежності ємності $C(n_v)$ для острівців або вільних кластерів металу у формулі (2.23) (для суцільних плівок $C = \infty$).

Наявність кластерів атомів, що містять кластери вакансій, можливо за аналогією з бульбашкою, що спостерігаються всередині мікрокрапельки гелію.

І нарешті, питання про вплив квантування спектра електронів в наноплівки металу на енергію утворення вакансій досі не досліджений. Цей вакансійний ефект повинен включати в себе квантові розмірні осциляції поряд з монотонною залежністю виду (2.30), і відповідно визначати концентрацію вакансій в плівках, кластерах, і їх температуру плавлення.

2.2.2 Аналіз зворотної емісії

Ще в роботі [63] було помічено, що на гранях Al (111), (100) і Cu (100) кристалів, починаючи з кімнатних температур і вище, пік енергетичного розподілу позитронів зворотної емісії зміщується вгору за шкалою енергії щодо основного стану в металі, на величину $\Delta U \approx 1$ eV (аналогічна ситуація з характерними значеннями ΔU для різних металів спостерігалася в роботі [64]). Схожий результат мав місце після обробки іонами аргону поверхні (що прямо вказує на роль дефектів), а також після окислення поверхні Al. Однак, незважаючи на, здавалося б, очевидну роль вакансій, величина їх рівноважної концентрації виявилася недостатньою для пояснення зсуву розподілу позитронів по енергії при зворотній емісії [64].

У початкових спробах пояснення явища, цей зсув розподілу по енергіях пояснювався швидким захопленням нетермалізованих позитронів віртуальними резонансами, що реалізуються позитрон-вакансійним потенціалом (див., наприклад, [65, 66] і посилання в них). У наступних роботах ця версія була піддана критичному аналізу і відзначений незначний вклад такого механізму в кінетику позитронів [67]. До сих пір зсув, що експериментально спостерігався у розподілі позитронів зворотної емісії, так і не отримав адекватної інтерпретації, що робить неоднозначними вимірювані значення роботи виходу позитрона.

Сучасні пакети програм для ab initio обчислень (див., наприклад, [10, 122]) дозволяють розраховувати лише енергії локалізованих позитронів, але не енергообмін високоенергетичних позитронів з неоднорідним електронним газом металу, тому розгляд цієї проблеми в рамках моделі желе буде актуальним.

У наших попередніх роботах [31, 111, 112], в результаті самоузгоджених обчислень в моделі стабільного желе, вперше знайдений зсув енергії основного стану електронів і позитронів в металах в залежності від кон-

центрацій вакансій. Розподіл вакансій моделювався однорідною 3D-надграткою. Цей підхід може бути використаний для інтерпретації експериментальних особливостей енергетичного розподілу позитронів при їх зворотній емісії.

При інжекції в зразок позитронів з енергією ~ 0.5 кеВ ними “замітається” об’єм $\Omega \sim x_0^2 d$, де $x_0 \sim 1$ мм – радіус пучка та $d \sim 5$ нм – глибина проникнення позитронів. Таким чином Ω і є тим ефективним об’ємом, в якому розігрується сценарій анігіляції.

Джерело дає $N_i = 10^8$ позитронів в імпульсі тривалістю $\Delta t_i = 300$ нс. Тоді число позитронів, “готових” до анігіляції, оцінюється як $N_p = N_i / (\Delta t_i / \tau_b) \approx 10^5$ (для Al $\tau_b = 163$ пс). Підставляючи значення, переконуємося в приблизній рівності числа рівноважних вакансій і позитронів при температурі плавлення T_m , тому:

$$c_v(T)n_a\Omega \leq N_p.$$

Таким чином, можна припустити, що при будь-яких температурах відбувається насичення вакансій позитронами і вільні позитрони, що залишилися, при зворотній емісії будуть розсіюватися на заряджених вакансіях.

Термодинаміка не дає вказівок на механізм утворення вакансій. Одним з джерел вакансій прийнято вважати вільну поверхню. Якщо уявити 3D-зразок у вигляді кулі радіуса R , то потужність джерела об’ємних вакансій буде визначатися, з одного боку, відношенням поверхні до об’єму і буде $\rightarrow 0$ як $R \rightarrow \infty$, а з іншого боку, нескінченним часом встановлення рівноваги. Зразок в результаті свого виготовлення завжди має нерівноважну (підвищену) концентрацію дефектів. В результаті релаксації ця концентрація прагне до своєї теоретичної межі (2.22) протягом нескінченного проміжку часу.

Розглянемо механізм утворення вакансії як результат сублімації атомів

кристала в вакуум (див. рис. 2.7). Швидкість сублімації атомів з одиниці поверхні може бути обчислена як [123]:

$$\nu_s(T) = \omega_a n_s \nu_s \exp[1 - (\bar{h} + k_B T_m)/k_B T], \quad (2.31)$$

де ω_a – статистична вага частинок пари ($\omega_a = 3$), n_s – поверхнева концентрація атомів ($n_s = n_a^{2/3}$), ν_s – коливальна частота атомів (рекомендується в [123], як для димеру; $\nu_s = 8.58 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ для Al_2 [124]), \bar{h} – енергія сублімації (таблична величина для Al $\bar{h} = 3.32 \text{ еВ}$). За аналогією з роботою [125], в якій використано вдалий геометричний прийом, який встановлює простий

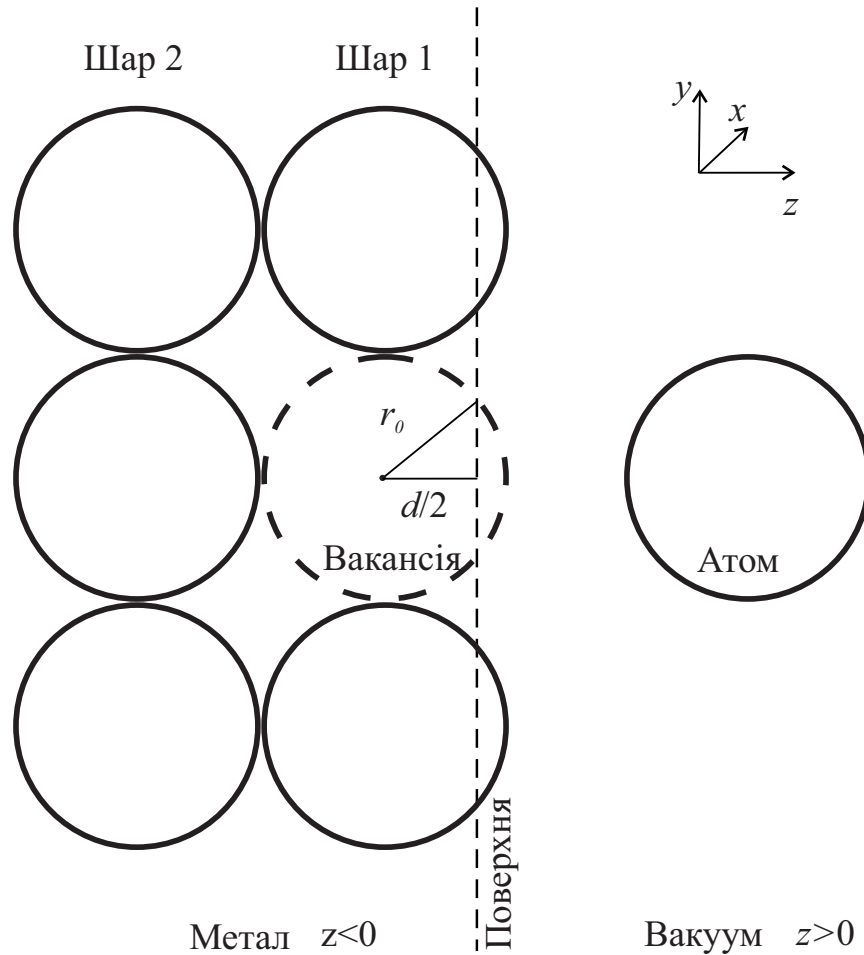


Рис. 2.7. Ілюстрація сублімації та утворення поверхневої вакансії. Вертикальна штрихова лінія – положення межі метал-вакуум в моделі желе, d – відстань вздовж осі z між кристалографічними площинами, паралельними поверхні (xy). Позначене штриховою лінією коло – лунка (вакансія), утворена після випарування атома

зв'язок між питомими поверхневими енергіями ідеальної плоскої поверхні σ_0 і гофрованої поверхні з певною кристалографічною упаковкою σ_{face} , проведемо модернізацію формули (2.31).

При видаленні (випаровуванні) атома з об'єму необхідно створити нову поверхню площею $A_0 = 4\pi r_0^2$, а при випаровуванні з поверхні – площу меншу на величину площі A_s кульового сегмента висотою $r_0 - d/2$, d – відстань між кристалографічними площинами. Введемо коефіцієнт $\beta_{\text{face}} = 1 - A_s/A_0$. Підставляючи числові значення, отримаємо $\beta_{\text{face}} = 0.756$ та 0.672 для fcc(111) та (100), відповідно. Тепер у формулі (2.31) зробимо заміну $\bar{h} \rightarrow h_{\text{face}} = \beta_{\text{face}} \bar{h}$. Процес сублімації атомів в вакуум з площі поверхні рівної площі пучка позитронів x_0^2 за час $\tau_v = 248$ пс генерує поблизу потрібної точки $x_0^2 \tau_v \nu_s(T_m) \approx 3 \cdot 10^3$ та $9 \cdot 10^4$ нерівноважних поверхневих вакансій для fcc(111) та (100), відповідно. Ці значення близькі до числа рівноважних вакансій і позитронів N_p в об'ємі Ω . Кути, ребра терас на поверхні будуть джерелом підвищеної сублімації, а отже і джерелом нерівноважних поверхневих вакансій [126]. Наведені міркування вказують на канал підвищення концентрації вакансій поблизу поверхні з ростом температури.

Як впливає з експерименту [63], зсув розподілу позитронів при зворотній емісії $\Delta U \approx 1$ еВ для Al (див. рис. 2.2) і не залежить від температури. З іншого боку рівноважна концентрація вакансій залежить експоненціально від температури і тому використання виразу (2.22) в якості робочого неможливе.

Припустимо, що у приповерхневому шарі зразка існує нерівноважний розподіл вакансій із зростанням їх концентрації на поверхні. Для оцінки представимо цей профіль у вигляді сходинок:

$$n_v(z) = \begin{cases} n_v^{3D}, & z \leq -L, \\ n_v^{2D}/L, & -L \leq z \leq 0, \end{cases} \quad (2.32)$$

у координатах рис. 2.7. В області $z \leq -L$ вакансії формують тривимірну,

а в області $-L \leq z \leq 0$ – двомірну ґратку з радіусами сферичної R_v^{3D} і циліндричної R_v^{2D} комірок, відповідно:

$$\frac{4}{3}\pi(R_v^{3D})^3 n_v^{3D} = 1, \quad \pi(R_v^{2D})^2 n_v^{2D} = 1.$$

Тоді функції розподілу (2.32) відповідає потенційний профіль для вільних позитронів

$$U(z) = \begin{cases} \langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v^{3D} + \langle e\delta\phi_+ \rangle_v^{3D}, & z \leq -L, \\ \langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v^{2D} + \langle e\delta\phi_+ \rangle_v^{2D}, & -L \leq z \leq 0, \end{cases}$$

де $\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v < 0$ – усереднений за об’ємом надкомірки внесок від ефективного потенціалу порожньої вакансії; $\langle e\delta\phi_+ \rangle_v > 0$ – електростатичний внесок взаємодії локалізованого і вільного позитронів.

3D випадок розглянутий і оцінений у [112] та при $c_v^{3D} = (r_0/R_v^{3D})^3 \approx 10^{-3}$ внесок його складає +8 меВ. У випадку двомірної ґратки

$$\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v^{2D} = 2\pi \frac{n_v^{2D}}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_0^{\varrho} d\rho \rho [v_{\text{eff}}^p(r) - \bar{v}_{\text{eff}}^p], \quad (2.33)$$

$$\langle e\delta\phi_+ \rangle_v^{2D} = \frac{n_v^{2D}}{L} \frac{e^2}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{|\psi_f^p(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.34)$$

де $\varrho = \sqrt{(R_v^{2D})^2 - z^2}$, $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$, \bar{v}_{eff}^p – значення $v_{\text{eff}}^p(r)$ далеко від вакансії.

Вирази (2.33) та (2.34) є функціями двомірної концентрації вакансій $c_v^{2D} = n_v^{2D}/(Ln_a)$. На рис. 2.8 приведені залежності (2.33), (2.34) і їх суми від c_v^{2D} при $L = 2r_0$, тобто $c_v^{2D} = 1.5(r_0/R_v^{2D})^3$.

З рисунку випливає, що величина бар’єра в 1 еВ досягається при $c_v^{2D} \approx 0.2\%$. Довжина хвилі позитрона такої енергії порівняна з R_v^{2D} . Таким чином екрануючий ефект зарядженими поверхневими вакансіями низькоенергетичних позитронів може бути причиною зсуву розподілу по енергії позитронів при зворотній емісії з металів. Поблизу температури плавлення ефективна маса позитрона різко збільшується [127], що робить ґратку заряджених позитронами вакансій більш стійкою до розпаду.

Слід зазначити, що положення дна зон провідності електронів і позитронів, їх роботи виходу $W^{e,p}$ залежать від концентрації вакансій n_v^{3D} в металі і діелектричної константи покриття (ϵ):

$$W^e(n_v, \epsilon) = W_0^e(\epsilon) + \delta W_v^e(n_v^{3D}), W^p(n_v^{3D}, \epsilon) = W_0^p + \delta W_v^p(n_v^{3D}) - \Delta D(\epsilon), \quad (2.35)$$

$$\delta W_v^{e,p} = -T_0^{e,p} - \langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v^{e,p}, \quad (2.36)$$

де $T_0^{e,p}$ – енергія основного стану електрона/позитрона в надкомірці Вигнера-Зейтца радіусу R_v^{3D} , $T_0^{e,p} > 0$. В цілому для 3D-надгратки $W_v^{e,p}(n_v^{3D}) < 0$.

Для ідеального контакту величина $\Delta D(\epsilon) \leq 0$ у (2.35) – це зміна поверхневого дипольного бар'єру внаслідок покриття, $\Delta D(1) = 0$. Для Al/Al₂O₃, $\epsilon = 9$, $\Delta D(9) \approx -2$ еВ [128]. Така зміна може бути пригнічена

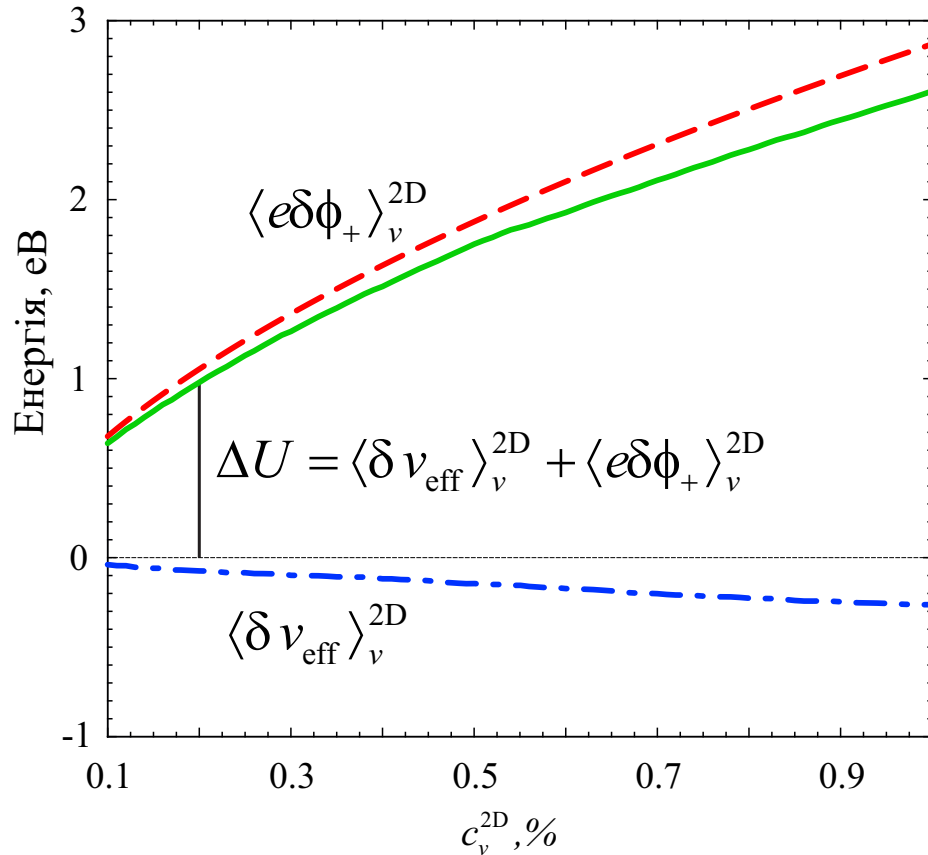


Рис. 2.8. Розраховані залежності компонент $\langle \delta v_{\text{eff}} \rangle_v^{2D}$ (штрих-пунктирна лінія), $\langle e\delta\phi_+ \rangle_v^{2D}$ (штрихова лінія) та їх суми (суцільна лінія) від концентрації вакансій у приповерхневому шарі Al

збільшенням концентрації поверхневих одиночних вакансій і їх кластерів, а також інших дефектів сприяють локалізації позитронів [9, 10].

У зв'язку з перерахованими факторами діаграми на рис. 2.2 будуть “деформуватися” по вертикалі, залежно від концентрації вакансій в металі і постійної покриття ϵ . Відзначимо також, що наявність вакансій не змінює концентрацію однорідного електронного газу в металі, але змінює кінетичну енергію (член $T_0^{e,p}$ в (3.4)), тому дипольний бар'єр на чистій зовнішній поверхні, а отже і величини $W_\infty^{e,p}$ для 3D-металу залежать від n_v^{3D} . Для невеликих величин n_v^{3D} залежністю $W_0^{e,p}(n_v)$ ми знехтували.

2.3 Короткі висновки

Виконано розрахунок залежності ймовірності локалізації позитронів у вакансіях від енергії вільних позитронів і температури металу. Ця задача вирішена з використанням розрахованих раніше хвильових функцій і самоузгоджених профілів вакансійних потенціалів для електронів і позитронів в Al, Cu і Zn. В широкому інтервалі енергій значення ймовірності $\sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$, а в потрібній точці після усереднення $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$, що за порядком величини збігається зі швидкістю анігіляції.

Зроблено оцінки співвідношення кількості позитронів і вакансій. Цілком ймовірним є режим, коли вільні позитрони будуть розсіюватися на вакансіях з уже локалізованими позитронами. Така взаємодія дає істотний внесок в енергію основного стану позитронів. У разі підвищеної концентрації вакансій поблизу поверхні і їх зарядки поле вакансій на поверхні металу може створювати двовірний “бар'єр”. Цей бар'єр відбиває низькоенергетичні позитрони назад в об'єм, де вони і анігілюють. Таке якісне пояснення можна запропонувати при трактуванні особливостей в енергетичному розподілі позитронів зворотної емісії, який спостерігається в експериментах.

Основні результати Розділу 2 опубліковані в роботах [12, 31, 32, 40–42].

РОЗДІЛ 3

РОЗМІРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОТЕНЦІАЛУ ІОНІЗАЦІЇ МЕТАЛЕВОГО КЛАСТЕРА, ЩО МІСТИТЬ ВАКАНСІЇ

Для невеликих кластерів потенціал іонізації визначається чисельними методами, а для великих кластерів – роботою виходу з 3D-металлу з урахуванням перших розмірних поправок $\sim R_N^{-1}$, обумовлених кривизною поверхні [23, 129].

У даному розділі дисертації пропонується метод, у якому комбінуються самоузгоджені розрахунки моновакансії у металі без урахування зовнішньої поверхні та розрахунки в моделі стабільного желе для металу з однорідним об'ємом та плоскою поверхнею, але зниженою густиною атомів, зумовленою існуванням дірок-вакансій з відносною концентрацією c_v . Використовуючи c_v як малий параметр, усі енергетичні характеристики металу розкладаються у функціональний ряд. Члени розкладу з нульовими ступенями c_v відносяться до бездефектного металу, а для розрахунку лінійних за c_v членів потрібні тільки характеристики бездефектного металу.

Пропонується також послідовна процедура знаходження потенціалу іонізації великого металевого кластера з радіусом $R_{N,v}$, який складається з N атомів та містить N_v вакансій. У наближенні ефективного середовища для енергії основного стану електронів побудована теорія збурень за малими параметрами $R_v/R_{N,v}$ та L_v/R_v (R_v та L_v – середня відстань між вакансіями та довжина розсіювання електронів на вакансії, відповідно). Отримані аналітичні залежності можуть бути корисні при проведенні аналізу результатів фотоіонізаційних експериментів та для визначення розмірної залежності концентрації вакансій, в тому числі, поблизу температури плавлення.

3.1 Надгратка вакансій у металі

Розрахунок енергетичних характеристик твердого тіла ґрунтується на концепії трансляційної симетрії ґратки. Тому, щоб врахувати вплив вакансій на роботу виходу електронів з металу, доводиться припустити їх періодичне розташування у вигляді “надґратки” в металі (рис. 3.1). Лише в цьому випадку можна говорити про вакансійний зсув дна зони провідності електронів.

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

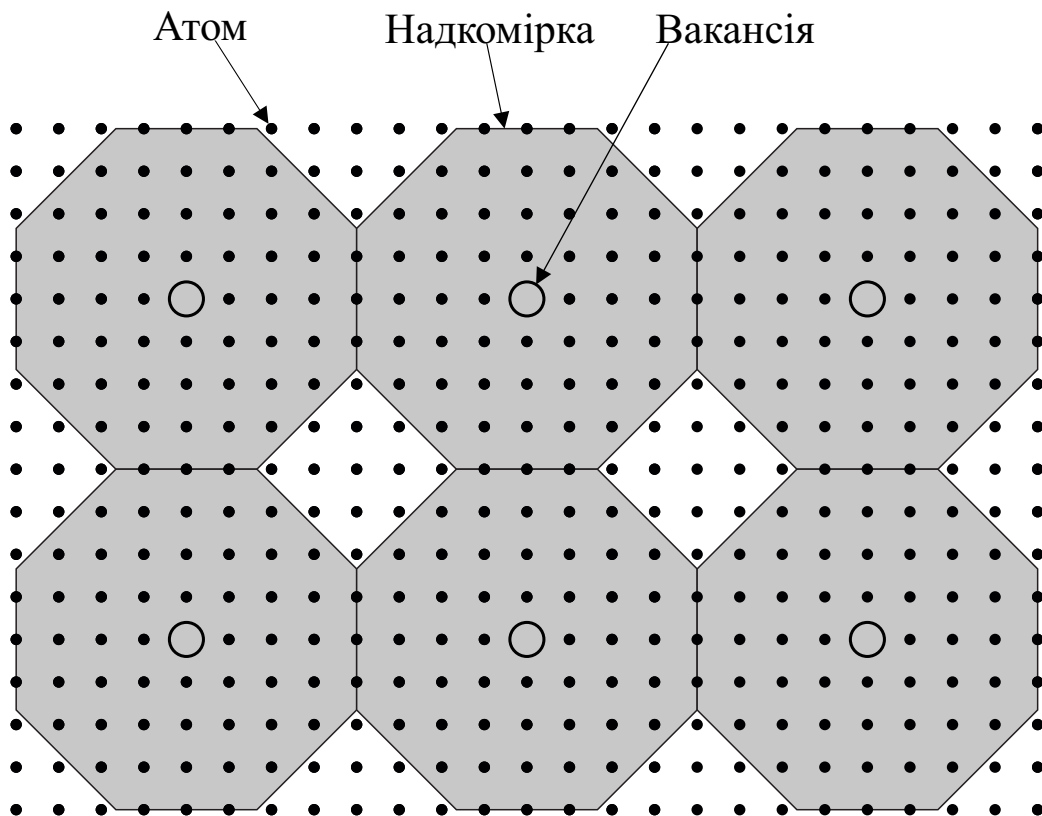


Рис. 3.1. Ілюстрація надґратки вакансій $c_v \sim 2 \cdot 10^{-3}$. У моделі елементарна комірка-багатогранник вакансійної надґратки традиційно замінюється на сферу того ж об’єму

У першому наближенні передбачалося, що вакансії не взаємодіють через їх малу концентрацію. Проте існують експерименти, які показують, що в деяких металевих системах спостерігається часткове упорядкування вакансій [130], тобто енергія утворення вакансій повинна залежати від їх концентрації.

3.2 Вакансійний зсув дна зони провідності електронів

Розглянемо металевий зразок, що складається з N атомів та містить N_v вакансій. Умовно поділимо його на N_v надкомірок Вігнера-Зейтца радіусом

$$R_v = \left(\frac{3}{4\pi n_a c_v} \right)^{1/3} \gg r_0 = \left(\frac{3}{4\pi n_a} \right)^{1/3},$$

де $n_a, c_v = N_v/N$ – концентрація атомів та відносна концентрація вакансій, відповідно, а r_0 є радіусом комірки Вігнера-Зейтца, що містить один атом.

Кластери атомів мають періодичну структуру, що носить не трансляційний, а сферичний характер (рис. 3.2) [131]. Ця періодичність обумовлена сферичними шарами атомів (атомними оболонками, або координаційними сферами). За таким принципом можна розглядати і систему вакансій у кластері з розподілом у сферичних оболонках (шарах сфери). Відповідно, надкомірковий “muffin-tin” потенціал замінюється на сферично симетричний.

Хвильову функцію основного стану електрона визначимо хвильовим рівнянням

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \left[v_{\text{eff}}(r) + \sum_{i=1}^{N_v} \delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon_b \Psi(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

в якому вакансії центровані в точках \mathbf{R}_i , $R_i < R_{N,v}$. Одноелектронний ефективний потенціал навмисно представлений таким чином, що сферично симетричний потенціал $v_{\text{eff}}(r)$ формує дно зони провідності і поверхневий бар’єр, а $\delta v_{\text{eff},v}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ – i -у вакансію (рис. 3.3). У (3.1) енергія ε_b являє собою зсув дна зони провідності внаслідок наявності вакансій.

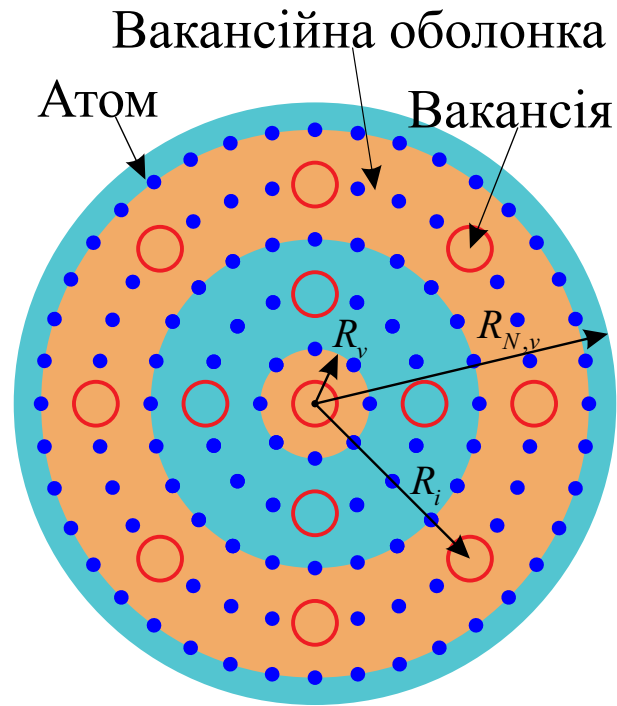


Рис. 3.2. Ілюстрація надгратки вакансій у кластері зі сферичною періодичністю

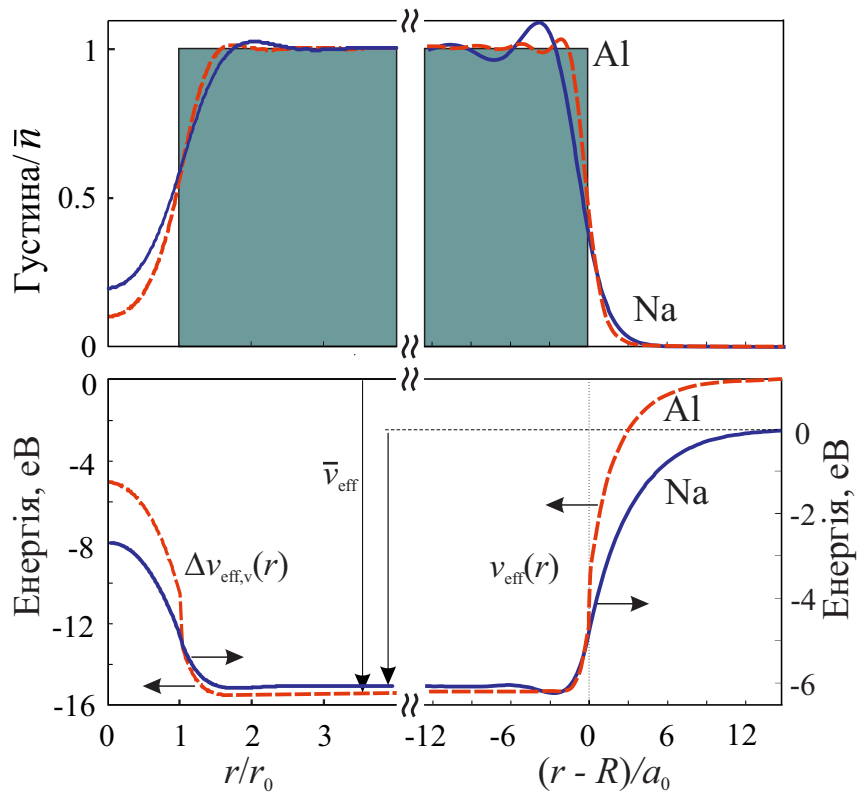


Рис. 3.3. Профілі електронного розподілу та ефективного потенціалу в об'ємі та поблизу плоскої поверхні металу ($R \rightarrow \infty$) [111]

Припустимо, що потенційне поле надкомірок володіє трансляційною періодичністю. Тепер хвильова функція електрона основного стану може бути записана у вигляді

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})u(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

де функція $\psi(\mathbf{r})$ (для 3D металу $\psi(\mathbf{r}) \sim e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$) модулюється на масштабі між вакансіями функцією $u(\mathbf{r})$. Функція $u(\mathbf{r})$ є суперпозицією простих рішень Вигнера-Зейтца $u_{\text{WS}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ всередині комірки, центровані у \mathbf{R}_i .

Далі величину ε_b представимо у вигляді суми

$$\varepsilon_b = \varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}, \quad (3.3)$$

$$\varepsilon^{(0)} = T_0 + \langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}, \quad (3.4)$$

де T_0 є власним значенням коміркової енергії; $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ – усереднений за об'ємом надкомірки внесок потенційної енергії від електрон-вакансійного потенціалу $\delta v_{\text{eff},v}(r) = v_{\text{eff},v}(r) - \bar{v}_{\text{eff}}$, де \bar{v}_{eff} – положення дна зони провідності у відсутності вакансій (рис. 3.3).

Для надгратки:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \delta v_{\text{eff},v}(r) - T_0 \right] u_{\text{WS}}(r) = 0 \quad (3.5)$$

з граничними умовами:

$$\nabla u_{\text{WS}}(r)|_{r=R_v} = 0, \quad u_{\text{WS}}(r)|_{r=L_v} = 0, \quad (3.6)$$

де L_v – це довжина розсіювання електрона на вакансії (табл. 3.1). Для електрона вакансія являє собою потенційний бугор, тому $L_v > 0$.

Підстановка виразу для хвильової функції електрона:

$$u_{\text{WS}}(r) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sin[q_0(r - L_v)]}{q_0 r} \quad (3.7)$$

у другу граничну умову дає рівняння:

$$\text{tg}[q_0(R_v - L_v)] - q_0 R_v = 0, \quad (3.8)$$

Табл. 3.1. Результати розрахунків методом Кона-Шема довжин розсіяння електронів на моновакансіях [111]

Метал	Cs	Rb	K	Na	Li	Cu	Mg	Zn	Al	Pb
Z	1	1	1	1	1	2	2	3	3	4
r_s, a_0	5.63	5.23	4.86	3.99	3.28	2.11	2.65	2.31	2.07	2.30
L_v, a_0	4.85	2.38	2.26	1.85	1.52	1.56	2.02	2.10	1.93	2.47

з якого знаходиться

$$T_0 = \frac{\hbar^2 q_0^2}{2m}. \quad (3.9)$$

Взаємодія електрона з вакансіями може бути описана також за допомогою оптичного наближення Фермі:

$$T_0 = \frac{3\hbar^2 L_v}{2mr_0^3} c_v. \quad (3.10)$$

Тут слід зазначити, що розрахунки за (3.9) та (3.10) узгоджуються один з одним тим краще, чим менше c_v . Рішення рівнянь (3.8) та (3.10), наприклад, для Al при $c_v = 0.01$ призводить до значень $T_0 = 0.0388$ еВ та 0.0296 еВ, що вказує на меншу точність оптичного наближення.

Величина $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v}$ у (3.4) визначається в наближенні середнього поля виразом

$$\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_{R_v} = \frac{3c_v}{4\pi r_0^3} \int_0^{R_v} dr 4\pi r^2 \delta v_{\text{eff},v}(r),$$

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

Використовуючи чисельне рішення задачі про розсіяння електронів на вакансійному потенціалі [111], ми можемо записати:

$$\varepsilon^{(0)} = A_1 c_v, \quad (3.11)$$

де $A_1 = 4.10$ еВ і 13.3 еВ для Na і Al, відповідно.

Підставимо (3.2) та (3.5) у рівняння (3.1), яке після простих перетворень може бути переписано у вигляді:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\nabla u_{\text{WS}}(\varrho)}{u_{\text{WS}}(\varrho)} \nabla + v_{\text{eff}}(r) - \varepsilon^{(1)} \right] \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.12)$$

де $\varrho = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|$.

Вираз (3.12) містить “компонент потенціального профілю” у вигляді перехресного члена. Це можна розглядати як збурення. Раніше аналогічні процедури проводилися в нескінченних ідеальних металах для розрахунків енергій основного стану і ефективних мас електронів [132], [133] і позитронів [134],

$$\varepsilon^{(1)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}}.$$

У [132] і [133] був використаний набір коміркових хвильових функцій. У [134] функція $\psi(\mathbf{r})$ було розкладена в набір плоских хвиль у кристалі. Як виявилось, вплив вакансій на ефективні маси електронів і позитронів незначний [111, 112].

3.3 Робота виходу електронів з 3D-металу, що містить вакансії

В дисертації пропонується підхід, у якому комбінуються рішення задачі для моновакансії в металі без урахування зовнішньої поверхні, а також рішення для металу з плоскою поверхнею та однорідним об’ємом, але зниженою густиною атомів внаслідок наявності надгратки вакансій у реальному металі. У цьому випадку, ефективна робота виходу електронів W_{eff} з металу може бути представлена у вигляді суми

$$W_{\text{eff}} = W^0 + \delta W_v^{\text{bulk}} + W^1, \quad (3.13)$$

де W^0 – характеристика, що традиційно розраховується методом функціоналу густини та складається з об’ємної компоненти і поверхневого дипольного бар’єру, $\delta W_v^{\text{bulk}} = -\varepsilon^{(0)}$ – зсув основного стану електронів у металі,

пов'язаний з наявністю надгратки вакансій, без врахування її впливу на поверхневий дипольний бар'єр, а W^1 – поправка для роботи виходу гіпотетичного металу зі зниженою густиною, що обумовлена наявністю вакансій і враховує вплив вакансій на поверхневий дипольний бар'єр.

Межа застосовності виразу (3.13)

$$W^1 \ll \delta W_v^{\text{bulk}} \ll W^0.$$

В рамках методу Кона-Шема і моделі стабільного желе в роботі [111] самоузгоджено вирішена задача про розсіювання електронів на моновакансії в металах. Обчислені фази розсіювання і уявлення системи вакансій, як “надгратки” в металі, дозволили знайти зсув енергії основного стану електронів в об'ємі металу. Величина δW_v^{bulk} в (3.13) – це вакансійний внесок в об'ємну компоненту роботи виходу без урахування вакансійного внеску у приповерхневий дипольний бар'єр.

Запишемо великий термодинамічний потенціал $\Omega[n]$ системи метал-вакуум з тиском P та об'ємом V , у вигляді функціоналу неоднорідної електронної концентрації $n(\mathbf{r})$ (1.14).

Для напівнескінченного металу [вісь x перпендикулярна поверхні розділу метал ($x \leq 0$) – вакуум ($x > 0$)] рівноважний розподіл $n(x)$ задовольняє рівнянню Ейлера

$$\mu(x) = e\phi(x) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(-x) + \frac{\delta G}{\delta n(x)} = \text{const}, \quad (3.14)$$

а електростатичний потенціал $\phi(x)$ – рівнянню Пуассона

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -4\pi e[n(x) - \rho(x)], \quad \rho(x) = \bar{n}\theta(-x), \quad \phi(+\infty) = 0. \quad (3.15)$$

З умови $\mu(x)=\text{const}$ випливає рівнозначність вибору координати в (3.14). Зручно прийняти $x = -\infty$, де градієнтні доданки обертаються у нуль. Тоді робота виходу електронів може бути знайдена як:

$$W_{\text{eff}} = -\mu(-\infty) \equiv -\bar{\mu}.$$

Проведемо порівняння між суцільним металом і металом, що містить вакансії. Механізм утворення вакансій тут не важливий. Це може бути механізм за Шотткі або “видування” вакансій, запропонований в [135]. 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 комірці надгратки (рис. 3.1). В результаті цього, умова електронейтральності в об’ємі “нового, бездефектного” металу має вигляд:

$$\bar{n} = \bar{\rho} = \frac{Z\bar{n}_a}{1 + c_v}, \quad (3.16)$$

де n_a – концентрація атомів, c_v – відносна концентрація вакансій (безрозмірний малий параметр).

Проводячи розкладання в ряд за малим c_v в умові (3.16), та обмежуючись нульовою та першою ступенями малості за c_v , запишемо

$$\bar{n} = \bar{n}^0 + \bar{n}^1 c_v, \quad \bar{n}^1 = -\bar{n}^0, \quad (3.17)$$

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

3.3.1 c_v -розкладання

За аналогією з роботами [100, 101], в яких розвинуто метод визначення розмірних поправок енергетичних характеристик сферичних кластерів радіусу R в моделі стабільного желе ($1/R$ – розмірний малий параметр), запишемо характеристики металу, що містить вакансії, у вигляді

$$n(x) = n^0(x) + n^1(x)c_v + \dots, \quad \rho(x) = \rho^0(x) + \rho^1(x)c_v + \dots,$$

$$\phi(x) = \phi^0(x) + \phi^1(x)c_v + \dots, \quad \mu(x) = \mu^0(x) + \mu^1(x)c_v + \dots$$

Це дозволяє розкласти рівняння (3.14) і (3.15) в функціональний ряд. Обмежившись нульовим та першим порядком розкладання (верхні індекси

“0” і “1”, відповідно), маємо:

$$\begin{aligned}\mu^0(x) &= e\phi^0(x) + \frac{\partial g^0}{\partial n^0} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^0 \theta(-x) + \text{градієнтні члени}, \\ \mu^1(x) &= e\phi^1(x) + n^1(x) \frac{\partial^2 g^0}{\partial (n^0)^2} + \bar{n}^1 \frac{\partial \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^0}{\partial \bar{n}^0} \theta(-x) + \text{градієнтні члени},\end{aligned}\quad (3.18)$$

$$\frac{d^2 \phi^{0,1}(x)}{dx^2} = -4\pi e [n^{0,1}(x) - \rho^{0,1}(x)], \quad \phi^{0,1}(+\infty) = 0. \quad (3.19)$$

У виразах (3.18) $g^0 \equiv n^0(x)\varepsilon(n^0(x))$ – об’ємна густина енергії у наближенні локальної густини (LDA).

При $x = -\infty$, отримуємо:

$$\begin{aligned}\bar{\mu}^0 &= e\bar{\phi}^0(x) + \frac{\partial \bar{g}^0}{\partial \bar{n}^0} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^0 = -W^{0,e}, \\ \bar{\mu}^1 &= e\bar{\phi}^1 + \bar{n}^1 \frac{\partial^2 \bar{g}^0}{\partial (\bar{n}^0)^2} + \bar{n}^1 \frac{\partial \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^0}{\partial \bar{n}^0} = e\bar{\phi}^1 + \bar{n}^1 \left[\bar{n}^0 (\bar{\varepsilon}_{\text{SJ}}^0)'' + (\bar{\varepsilon}_{\text{J}}^0)' \right] = -W^{1,e}/c_v.\end{aligned}$$

Інтегрування в (3.19) призводить до

$$\bar{\phi}^{0,1} = -4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x [n^{0,1}(x) - \rho^{0,1}(x)]. \quad (3.20)$$

Внаслідок того, що вакансійне зміщення електростатичного потенціалу в об’ємі $\bar{\phi}^1$ обумовлене лише зменшенням середньої концентрації електронів та іонів в металі, по аналогії з самотиснутими кластерами [100, 101], де ефект зворотний, замість (3.20) запишемо:

$$\bar{\phi}^1 = \bar{n}^1 (\bar{\phi}^0)'. \quad (3.21)$$

Тут і далі “штрих” означає похідну по \bar{n}^0 .

Використовуючи вираз для об’ємного модуля стискання $B^0 = (\bar{n}^0)^3 (\bar{\varepsilon}^0)''$, а також формули (3.17) та (3.21), остаточно

$$W^1 = \left[e\bar{n}^0 (\bar{\phi}^0)' + \left(\frac{B^0}{\bar{n}^0} + \bar{n}^0 (\bar{\varepsilon}_{\text{J}}^0)' \right) \right] c_v. \quad (3.22)$$

В результаті такого підходу вакансійний внесок в роботу виходу електрона визначається виключно характеристиками бездефектного металу.

3.3.2 Розрахунок вакансійного внеску у роботу виходу

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 табл. 3.2 наведені 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 (3.22) з об'ємним внеском (сума доданків в круглих дужках). При нагріванні металів у твердому стані, зміна розрахованих величин приведена на одну вакансію, становить відсотки.

Для бездефектних Al та Na, відповідно, $W^0 = 4.30$ eB, $W^0 = -0.59$ eB. Нижче, у відповідності з (3.13), запишемо:

$$W_{\text{eff}}^1 = \delta W_v^{\text{bulk}} + W^1,$$

$$W_{\text{eff}} = W^0 + W_{\text{eff}}^1 = W^0 + \delta W_v^{\text{bulk}} + W^1. \quad (3.23)$$

В цілому, величини W^1 та W_{eff}^1 від'ємні за знаком. Майже у всіх випадках лівову частку ефекту становить величина δW_v (табл. 3.2).

Використовуючи величину енергії утворення вакансії $\varepsilon_v = 0.66$ eB [136] і термодинамічне визначення відносної рівноважної концентрації вакансій, для Al в точці плавлення отримано значення $c_v(T_m) \approx 10^{-3}$ [115]. Отже, внесок рівноважних об'ємних вакансій в роботу виходу електронів становить приблизно -0.018 eB, За даними роботи [117], величина концентрації повинна бути значно вище, тоді, відповідно, і ефект від вакансій збільшиться у багато разів.

Малі незалежні параметри R^{-1} і c_v з'являються при застосуванні цих підходів до кластерів.

Табл. 3.2. Величини (в eV), отримані з розрахунків методом Кона-Шема для бездефектного металу у моделі стабільного желе [101], вакансійний внесок у роботу виходу електронів (3.22), розраховані для різних температур; a_0 –борівський радіус

	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	$-W_{eff}^1/c_v$
Al	2.055	0	3.0353	5.6588	2.5421	5.1656	
	<u>2.070</u>	<u>300</u>	<u>2.9907</u>	<u>5.4195</u>	<u>2.4882</u>	<u>4.9172</u>	<u>8.38</u>
	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	
	<u>3.990</u>	<u>293</u>	<u>0.7725</u>	<u>1.7725</u>	<u>0.0611</u>	<u>1.0682</u>	<u>2.97</u>
	4.012	371*	0.7838	1.7201	0.0532	0.9895	

3.4 Розмірний вакансійний внесок у потенціал іонізації та спорідненість до електрону

Якщо в кластері міститься N_v вакансій, тоді його радіус

$$R_{N,v} = (N + N_v)^{1/3} r_0 \approx R_N \left(1 + \frac{1}{3} c_v \right); \quad (3.24)$$

а відносна концентрація вакансій $c_v = N_v/N = (r_0/R_v)^3$, де R_v – радіус надгратки Вигнера-Зейтца, що припадає на одну вакансію в кластері (рис. 3.1). Передбачається, що $R_{N,v} \gg R_v$.

За аналогією (1.16) для кластера з вакансіями в асимптотичному наближенні використовуємо вирази

$$\begin{aligned} IP_{N,v} &= W_{\text{eff}} - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} + \frac{e^2}{2C_{N,v}}, \\ EA_{N,v} &= W_{\text{eff}} - \frac{\mu_1}{R_{N,v}} - \frac{\mu_2}{R_{N,v}^2} - \frac{e^2}{2C_{N,v}}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

де W_{eff} задано (3.13), (3.22) та (3.23). Останній доданок в (3.25) – енергія

одноразово зарядженої сфери з електричною ємністю

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

у відповідності з визначенням (3.24).

Далі замість (1.18) в дисертації використовується перша розмірна асимптотика

$$\begin{aligned} IP_N &= W_0 + \frac{\alpha e^2}{N^{1/3}}, & \alpha &= \frac{1}{2r_0} - \frac{\tilde{\mu}_1}{e^2}, \\ EA_N &= W_0 - \frac{\beta e^2}{N^{1/3}}, & \beta &= \frac{1}{2r_0} + \frac{\tilde{\mu}_1}{e^2}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

де величини $\tilde{\mu}_1 \equiv \mu_1/r_0$, $\tilde{\mu}_2 \equiv \mu_2/r_0^2$ мають розмірність енергії.

Припустимо, що у великих сферичних кластерів потенційне поле надгратки вакансій має “сферичну періодичність” і функція $\psi(\mathbf{r})$ у (3.2), яка змінюється в масштабі всього кластера, модулюється за допомогою функції $u(\mathbf{r})$. Тоді граничні умови $\psi(\mathbf{r})$ на межі призводять до дискретного енергетичного спектру електронів.

Визначимо енергію основного стану електронів в потенційній ямі $v_{\text{eff}}(r)$ всього кластера у випадку нескінченно глибокої прямокутної ями. Тому величина хвильової функції повинна бути мала на поверхні кластера. Граничні умови для (3.12) набувають вигляду:

$$\psi(r)|_{r=R_{N,v}} = 0. \quad (3.27)$$

Рішення може бути отримано шляхом розкладання функції $\psi(\mathbf{r})$ по базису хвильових функцій нескінченно глибокої потенціальної ями. У цьому випадку член $\varepsilon^{(1)}$ у (3.3) може бути записаний як:

$$\varepsilon^{(1)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R_{N,v}^2} + \langle \delta V(r) \rangle_{R_{N,v}}. \quad (3.28)$$

Оператор $\delta V(r)$ у (3.12) використовується у якості збурення,

$$\delta V(r) = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\nabla u_{\text{WS}}(\varrho)}{u_{\text{WS}}(\varrho)} \nabla.$$

Діагональний матричний елемент представляє собою поле $\delta V(r)$,

$$\langle \delta V \rangle_{R_{N,v}} = \int_{r < R_{N,v}} d\mathbf{r} \psi(r) \delta V(r) \psi(r), \quad (3.29)$$

усереднене за основном станом з квантовими числами $n_r = 1, l = 0$

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

Проста оцінка для $\langle \delta V \rangle_{R_{N,v}}$ дає неочікуваний результат:

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

де $\langle \dots \rangle$ позначає інтегрування за об'ємом кластера. Здається, ніби $\langle \delta V \rangle_{R_{N,v}}$ пропорційна $(R_v R_{N,v})^{-1}$. В цьому випадку ієрархія членів у нашому розкладанні (3.28)) буде порушена, тому що попередній член пропорційний $R_{N,v}^{-2}$. Однак нижче ми покажемо появу додаткового члена в $\langle \delta V \rangle_{R_{N,v}}$, пропорційного $\xi (R_v / R_{N,v})$,

$$\xi = \frac{L_v}{R_v} \equiv \frac{L_v}{r_0} c_v^{1/3} \ll 1.$$

Це є результатом інтегрування (3.29) по кутах.

У зв'язку з тим, що збурення $\delta V(r)$ відбувається у масштабі надгратки, у (3.29), буде доцільно перейти до інтегрування по надкомірці з використанням формули Гріна:

$$\begin{aligned} \langle \delta V \rangle_{R_{N,v}} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \nabla \{ \ln [u_{WS}(\varrho)] \} \nabla \psi^2(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \left[\ln u_{WS} \Big|_{\varrho=R_v} \oint_{S_i} d\mathbf{S} \nabla \psi^2 - \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \ln u_{WS} \nabla^2 \psi^2 \right], \end{aligned}$$

де Ω_i – це об'єм, за умови $L_v < \varrho < R_v$.

Розкладемо функцію $\psi^2(r)$, що повільно змінюється у масштабі над-комірки, у градієнтний ряд в околі кожного \mathbf{R}_i ,

$$\psi^2(r) = \psi^2(r)\Big|_{r=R_i} + \nabla\psi^2(r)\Big|_{r=R_i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \frac{1}{2}\nabla^2\psi^2(r)\Big|_{r=R_i}(r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{R}_i + R_i^2) + \dots$$

Використовуючи розкладання похідних за малим параметром $\varrho/R_i \equiv R_v/R_i$, ми можемо взяти похідні за \mathbf{r} в центрах комірок \mathbf{R}_i ,

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

і

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

Тоді:

$$\begin{aligned} \langle \delta V \rangle_{R_{N,v}} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_v} \left[\frac{d\psi^2(R_i)}{dR_i} (\ln u_{\text{WS}}) \Big|_{r=R_v} \right. \\ & \left. \times \oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} - \nabla^2\psi^2(r)\Big|_{r=R_i} \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \ln u_{\text{WS}} \right]. \quad (3.30) \end{aligned}$$

Використовуючи вираз (3.7), ми отримаємо:

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

Члени під знаком суми у (3.30) мають протилежні знаки.

Інтеграл по поверхні i -ї комірки оцінюється точно (див рис. 3.4),

$$\oint_{S_i} d\mathbf{S} \frac{\mathbf{r}}{r} = 2\pi R_v^2 \int_0^\pi d\theta \cos(\theta_i - \theta) \sin \theta_i = 2\pi R_v^2 \begin{cases} 1 - \frac{1}{3} \frac{R_i}{R_v}, & R_i < R_v, \\ \frac{2}{3} \frac{R_v}{R_i}, & R_i > R_v. \end{cases} \quad (3.31)$$

Отже, інтегрування за кутами на $R_i \gg R_v$ дає додаткову ступінь (розкладання) R_v/R_i . Тепер, беручи до уваги фактор R_v/R_i з (3.31), переходимо

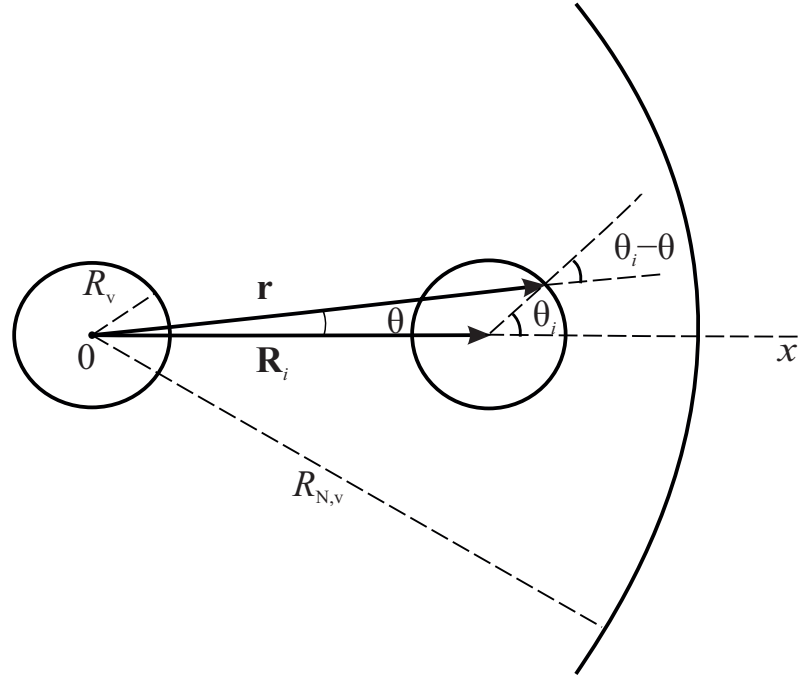


Рис. 3.4. Схема обчислення інтегралу по поверхні i -ї комірки

від підсумовування до інтегрування у (3.30) і отримаємо

$$\sum_{i=1}^N \frac{d\psi^2}{dR_i} \frac{1}{R_i} = \frac{3}{R_v^3} \int_0^{R_N} dr r \frac{d\psi^2(r)}{dr} = -\frac{3D_0}{2R_v^3 R_{N,v}^2}, \quad (3.32)$$

$$D_0 = - \int_0^\pi d\varphi \left(\frac{\sin 2\varphi}{2\varphi} - \frac{\sin^2 \varphi}{\varphi^2} \right) \approx 0.71.$$

Після переходу від підсумовування за номерами комірок до інтегрування за об'ємом кластера, другий член у (3.30) може бути зведений до інтегрування за його поверхнею. Він нівелюється, виходячи з граничних умов (3.27). Остаточно використовуючи (3.31) і (3.32), ми маємо перший ненульовий член

$$\langle \delta V \rangle_{R_{N,v}} = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R_{N,v}^2} D_1 \xi + O\left(\frac{\xi^2}{R_{N,v}^2}, \frac{R_v^3}{R_{N,v}^3}\right), \quad (3.33)$$

де $D_1 = 12D_0/\pi$. До числа відкинутих членів відносяться також внески у енергію від “забороненого об'єму” у кожній комірці ($\sim \xi^3$), обумовлені присутністю “твердих серцевин”, іншими словами, граничними умовами для кожної коміркової функції.

В результаті, використовуючи (1.17), (3.25), (3.28) і (3.33), остаточна формула для потенціалу іонізації має вигляд:

$$\text{IP}_{N,v} = W_{\text{eff},v} + \frac{\alpha e^2}{N^{1/3}} \left(1 - \frac{1}{3}c_v\right) + \frac{1}{N^{2/3}} \left[-\tilde{\mu}_2 \left(1 - \frac{2}{3}c_v\right) - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mr_0^2} \left(1 - \frac{2}{3}c_v - D_1 \frac{L_v}{r_0} c_v^{1/3}\right) \right]. \quad (3.34)$$

Тут ми знехтували розмірною залежністю δW_v^{bulk} і вакансійною залежністю $\tilde{\mu}_1$ і $\tilde{\mu}_2$.

3.5 Аналіз асимптотичних наближень та розрахунки

У зв'язку з цим, а також використовуючи умови сферичної періодичності (3.2) і (3.6), мінімальний розмір кластеру з вакансіями може бути обраний з умови існування однієї оболонки надкомірок. При $c_v = 0.01$ для перших двох координатних сфер, загальна кількість атомів у кластері $N = 1300$ і 5500 , що для Al відповідає $R_{N,v} \approx 1.8$ і 2.9 нм, відповідно.

Проте більш послідовним буде вибір області застосовності виразу (3.34) з умови розкладання хімічного потенціалу електронів у ряд за ступенями зворотного радіусу ($R_v \ll R_{N,v}$)

$$\tilde{\mu}_1 N^{1/3} \geq \tilde{\mu}_2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mr_0^2}.$$

У свою чергу це призводить до значень $N \geq 9.68 \cdot 10^3$ ($R \approx 4.5$ нм) та $N \geq 5.45 \cdot 10^4$ ($R \approx 6$ нм) для Na та Al, відповідно.

Великі розміри кластерів можуть детектуватися у експерименті. Наприклад, у роботі [137] доповідалося про фотоелектронну спектроскопію та фіксацію Кулонівської драбини ($E_C = e^2/R_N$) іонізованих кластерів $\text{Al}_{N \leq 32000}^-$ з точністю приблизно 10^{-2} еВ.

Відповідні вирази для спорідненості електрону $E_{A_{N,v}}$ отримуються з (3.34) заміною $\alpha \rightarrow -\beta$.

При виведенні (3.28) для спрощення ми використовували граничну умову (3.27). Це не враховує розтікання електронів. Найпростішим способом пояснення ефекту розтікання є використання теорії збурень [138], беручи до уваги кінцеву глибину сферичної ями $\approx \bar{v}_{\text{eff}}$, $\bar{v}_{\text{eff}} = -6$ і -16 еВ для Na і Al, відповідно (Рис. 3.3). Для сферичної ями немає аналітичного рішення, а для кластерного куба результат відомий [139]. Це означає, що в цьому результаті $\sim \hbar^2$ для куба з непроникними стінками необхідно помножити на дужку

$$\left(1 - \frac{4}{ak_0} + \dots\right) = \left(1 - \frac{4}{R_N k_0} \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{\frac{1}{3}} + \dots\right),,$$

де $k_0 = \sqrt{-2m\bar{v}_{\text{eff}}}$. Оцінка розтікання призведе до появи члену $-A/N^{1/3}$ в останній дужці в (3.34), де $A \approx 1$ для Na і Al. Таким чином, очевидно, що при виведенні цього члену ми знехтували членами пропорційними $1/N$.

Тому, враховуючи $c_v \ll 1$, умова (3.27) обмежує значення c_v знизу. Як наслідок, нехтування електронним розтіканням, застосовність формули (3.34) можливе за умови

$$1/N \ll c_v = N_v/N \ll 1.$$

Нижня розмірна границя, де ідея надкомірки працює – це дві надграткові оболонки ($N_v \geq 55$). Використання цього методу для однієї оболонки надкомірки ($N_v = 13$) – це вже екстраполяція.

Використання цих результатів і умов сферичної періодичності (3.2) і (3.6), мінімальний розмір кластеру з вакансіями можна отримати з умов наявності однієї оболонки надкомірок. Для $c_v = 0.01$ і перших двох координаційних сфер надкомірок, загальна кількість атомів в кластері є $N = 1300$ і 5500 , що відповідає $R_{N,v} \approx 1.8$ і 2.9 нм для Al, відповідно.

Величина δ_1 в (1.17) визначалася неодноразово [23]. Ми використовуємо розраховані в моделі стабільного желе [132] 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 [140]].

Експериментальні значення $W_0 = 2.75$ eB, $IP_1 = 5.14$ eB і $W_0 = 4.28$ eB, $IP_1 = 5.99$ eB, а також $\sigma_0/B_0 = 0.70 a_0$ и $0.40 a_0$ для Na і Al, відповідно, взяті з [141].

На рис. 3.5 для Na наведена залежність (3.34). Внаслідок того, що формула (3.34) дає значення IP_1 всього на 10% вище експериментального, передбачалося за вимірюваннями $IP_{N \leq 100}$ для магічних кластерів (див. рис. 28 в [68]) із застосуванням (3.34) визначати істинні значення W_0 . Експериментальні значення W_0 для ряду матеріалів сильно залежать від методик вимірювання. Така поведінка демонструється на рис. 3.5 залежністю (3.34), 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.

Рис. 3.5 дозволяє визначити точність моделі і її адекватність за різних умов. На рис. 3.5 наведені залежності для великих кластерів Na і Al, розраховані за формулою (3.34) для значень $c_v = 0.001, 0.01$.

У міру зростання концентрації вакансій збільшується зміщення $\varepsilon^{(0)}$. Саме на цю величину зсувається значення роботи виходу W_0 на вісі ординат. Вертикальними штриховими лініями позначені межі застосування даного розкладання. Можна відзначити помітну вакансійну залежність кривих, як для потенціалу іонізації, так і для енергії прилипання електронів.

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 плавлення. Використовуючи рис. 3.5 як сітку значень, при попаданні експериментального значення $IP_{N,v}$ на одну з кривих, фіксується величина $c_v(N)$ при заданій температурі.

Загальним недоліком моделей типу “желе” є припущення про ідеальну

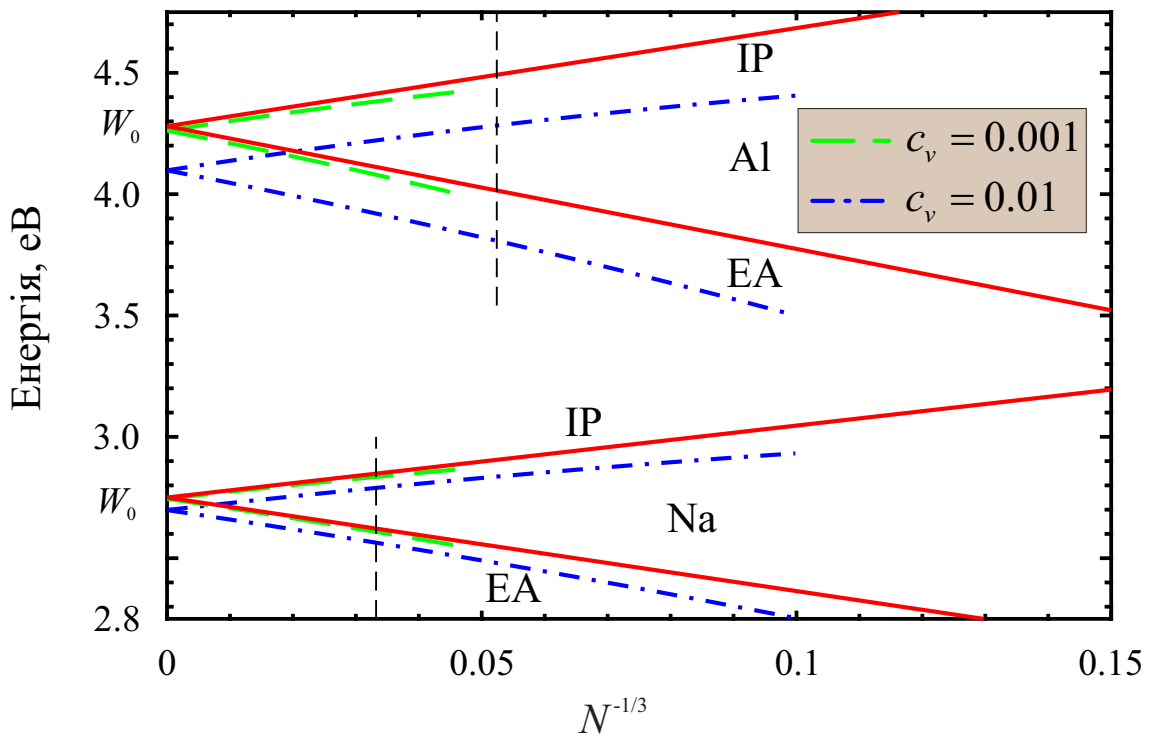


Рис. 3.5. Розмірні залежності IP (верхні криві) і EA (нижні криві) для великих кластерів Na і Al за формулою (3.34)

сферичну форму кластерів атомів металу.

3.6 Короткі висновки

У даному розділі запропонована послідовна процедура знаходження роботи виходу електрона і потенціалу іонізації великих металевих кластерів, що містять вакансії, яка базується на попередньо вирішеній задачі про розсіяння електронів на моновакансії в масивному металі методом Кона-Шема в моделі стабільного желе.

Отримані результати для роботи виходу напівнескінченного металу справедливі в лінійному за c_v наближенні, а також за припущення рівності нулю тиску в металі. У поправки $\sim c_v^2$ вже увійдуть похідні $dA^{e,p}/d\bar{n}_0$ (див. (3.11)). Для їх обчислення необхідно використати методику роботи [111].

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 зворотного радіуса R^{-1} : $R > 4.5$ нм і $R > 6$ нм для Na і Al, відповідно.

Через те, що концентрація рівноважних вакансій у 3D-металах експоненціально залежить від температури, поверхнева енергія та робота будуть містити, крім лінійних температурних залежностей, пов'язаних з тепловим розширенням, також експоненціальну залежність, яку можна очікувати поблизу точки плавлення 3D-металів. Можливо (експоненціальна температурна залежність) буде містити як IP, так і EA для нанокластерів.

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. Отримані аналітичні вирази зручні для аналізу результатів фотоіонізаційних експериментів. З їх допомогою, зокрема, може бути визначена концентрація вакансій в кластері поблизу температури плавлення. При потрапленні експериментального значення потенціалу іонізації 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.

Основні результати Розділу 3 опубліковані в роботах [33,34,37,39,43].

РОЗДІЛ 4

ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛИХ МЕТАЛЕВИХ КЛАСТЕРІВ, ЩО МІСТЯТЬ МОНОВАКАНСІЮ

Цей розділ дисертації присвячено дослідженню квантових розмірних ефектів у малих кластерах металів, з вакансією у центрі. Як і в попередніх розділах, використовувалася модель “стабільного” желе і метод Кона-Шема. Внаслідок того, що подібні задачі потребують високої точності обчислень, виявилось необхідним залучення суперкомп’ютера. Самоузгоджені розрахунки просторового розподілу електронів, потенціалів, енергій дисоціації, когезії, утворення вакансії, спорідненості до електрона та потенціалу іонізації суцільних кластерів Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N і Al_N ($N \leq 270$) та кластерів, що містять моновакансію ($N \geq 12$) проводилися на кластері СКІТ-3 Інституту Кібернетики ім. В.М. Глушкова НАН України ($R_{peak} = 7.4$ Tflops).

4.1 Формулювання задачі

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

Рівноважна концентрація вакансій обчислюється за наявності енергії утворення вакансії, яка може бути отримана із спектру анігіляції позитронів, локалізованих у вакансіях. При такій процедурі концентрація вакансій залишається вільним параметром.

Надпровідний стан малих нанокластерів безпосередньо пов’язаний з явищем парної кореляції. Спарювання електронів призводить до сильної мо-

дифікації енергетичного спектру. Очікується, що переходи в надпровідний стан відбуваються у кластерах, електронні оболонки яких повністю заповненні [13, 14]. У заповнених сферичних оболонках, верхні заповнені електронні енергетичні рівні є сильно виродженими ("магічні числа атомів"). Наявність навіть однієї вакансії, як показано в дисертації, призводить до модифікації магічних чисел атомів.

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 значна кількість робіт [142–147].

Сучасні мас-спектрометричні та калориметричні методи дозволяють детально досліджувати процес передплавлення і плавлення металевих кластерів, які складаються з лічильного числа атомів [148–151]. У цитованих роботах показано, що температура плавлення окрім розмірних осциляцій має розмірні аномалії (наприклад, для Al), які не описуються простими моделями [148, 150]. Також показано, що в процесі плавлення дифузія поверхневих вакансій в об'єм більш вигідна для кластерів з незаповненими електронними оболонками, ніж для кластерів з магічним числом атомів [149]. Ці факти стимулюють підвищений інтерес до розуміння фазового переходу з твердого в рідкий стан, як конфігураційного збудження вакансій в кластерах.

Популярна точка зору [152–154] з позиції термодинаміки: поблизу температури плавлення енергія утворення вакансій тим менше, чим менше кластер, а концентрація вакансій не залежить від його розміру. Однак термодинаміка не дає вказівок на механізм утворення вакансій, тож питання про розмірну залежність енергії утворення вакансій, їх концентрацію та зв'язок вакансій із процесом плавлення залишається відкритим.

Енергетичні характеристики твердих кластерів інтенсивно вивчалися в різних моделях і підходах, включаючи трьохкоординатно деформоване желе

і *ab initio* симуляцію (див. [68, 69, 155–159] і посилання в них).

Незважаючи на те, що енергетичні характеристики суцільних металевих кластерів розраховувались неодноразово у різних моделях (див. [68, 156, 159] і посилання в них), самоузгоджені розрахунки енергії утворення вакансії в кластерах і вплив на неї квантування електронного спектра досі не виконувалися. Крім цієї задачі, однією із актуальних задач, які можна сформулювати у зв'язку із плавленням малорозмірних агрегатів, є дослідження розмірної поведінки потенціалу іонізації кластерів, що містять моновакансію. Отримані залежності можуть бути корисними при проведенні аналізу результатів фотоіонізаційних експериментів, а також для визначення розмірної залежності концентрації вакансій, в тому числі, поблизу температури плавлення.

Метою даного розділу дисертації є розрахунок методом Кона-Шема в моделі стабільного желе цілого набору енергетичних характеристик кластерів, які містять моновакансію, що дозволило встановити, зокрема, як розмірну поведінку енергії утворення вакансії, так залежність від способу її утворення.

4.2 Модель металевої сфери з вакансією в центрі

Уявімо металевий кластер у вигляді сфери. Будемо порівнювати характеристики сфер із однаковою кількістю атомів N при нульовій температурі. При цьому радіуси суцільних сфер R_N і сфер з моновакансією у центрі $R_{N,v}$ відрізняються один від одного:

$$\begin{aligned} R_N &= N^{1/3} r_0, \\ R_{N,v} &= (N + 1)^{1/3} r_0, \end{aligned} \tag{4.1}$$

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

У моделі стабільного желе моновакансію представляють у вигляді

сферичної нейтральної дірки радіусу r_0 у однорідному позитивно зарядженому фоні, який створюється іонами. Розподіл позитивного заряду кластера з вакансією записується з використанням одиничної ступінчастої функції Хевісайда:

$$\rho_v(r) = \bar{n}\theta(r - r_0)\theta(R_{N,v} - r). \quad (4.2)$$

Повну енергію металевої сфери, з вакансією у центрі, представимо у вигляді функціоналу електронної густини $E_{N,v}[n_v(r)]$ за аналогією з $E_N[n(r)]$ [23] (нижній індекс "v" означає, що характеристика відноситься до кластера, що містить вакансію, тобто з урахуванням (4.2). Стисла схема обчислень викладена у Розділі 1 та в Додатку Б.

Просторовий розподіл електростатичного потенціалу $\phi_v(r)$ знаходиться рішенням рівняння Пуассона (3.15), з урахуванням (4.2), при фіксованій умові (1.23).

Сферична симетрія дозволяє розділити змінні у (1.21). В цьому випадку одноелектронні хвильові функції та енергії характеризуються радіальним n_r та орбітальним l квантовими числами. У наших розрахунках крок дискретизації за r складав приблизно $0.002 a_0$, a_0 – борівський радіус. Чисельне рішення системи хвильових рівнянь і рівняння Пуассона проводилося методом Нумерова.

На рис. 4.1, 4.2, 4.3 наведені профілі електронного розподілу, і ефективного потенціалу для суцільного кластера і кластера з вакансією у центрі, які містять однакове число атомів $N = 12$. На рисунку позначені радіуси вакансії 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 Na). Радіуси їх відрізняються відповідно до визначення (4.1). На вставках проілюстрований хід електронних профілів і потенціалу далеко від кластерів. Незважаючи на те, що електронні розподіли швидко зменшуються, 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 Q/r . Для великих кластерів, просторовий профіль електронів стає схожим на профіль поблизу поверхні напівнескінченного металу, який містить велику кількість фріделевських осциляцій. Знайдені профілі дозволяють обчислити повну енергію кластера (1.19).

4.3 Потенціал іонізації та спорідненість до електрона. Магічні та немагічні кластери

Кластери атомів мають структурну періодичність, яка носить не трансляційний характер, а має властивість “сферичної періодичності”. Ця періодичність обумовлена сферичними шарами атомів (координаційними сферами). За аналогією, для кластерів з вакансіями ми можемо ввести мінімальне число $N = 12$, що відповідає сферичності задачі.

Інша особливість, притаманна тільки металевим кластерам, обумовлена мірою заповнення електронних оболонок, зі збільшенням кількості атомів. Кластери з заповненими електронними оболонками мають підвищену стабільність в порівнянні з кластерами інших розмірів, оболонки яких частково заповнені. При $N \rightarrow \infty$, різниця між магічними і немагічними кластерами зникає.

По аналогії з суцільними кластерами (1.15), потенціал іонізації та спорідненість до електрона для дефектного кластера визначалась як:

$$\begin{aligned} IP_{N,v} &= E_{N,v}^+ - E_{N,v}, \\ EA_{N,v} &= E_{N,v} - E_{N,v}^-, \end{aligned} \quad (4.3)$$

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

На рис. 4.4, 4.5 наведені результати обчислень IP і EA , для яких можна простежити різницю між суцільними кластерами та дефектними. Із ростом

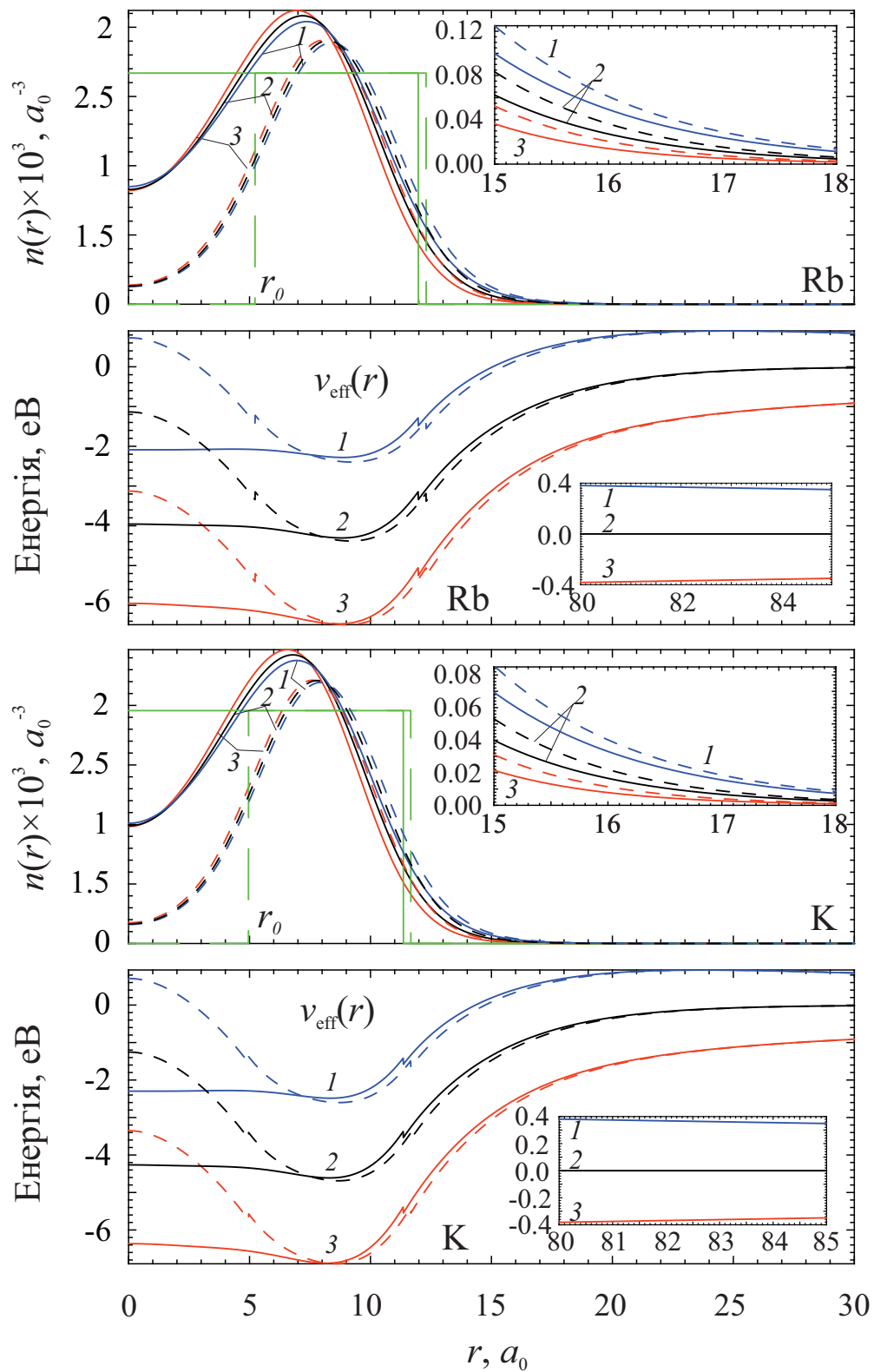


Рис. 4.1. Самоузгоджено розраховані профілі електронного розподілу $n(r)$ та ефективного потенціалу $v_{\text{eff}}(r)$ для заряджених та нейтральних суцільних кластерів (суцільні лінії), та кластерів з вакансією у центрі (штрихові лінії), Rb та K що містять однакову кількість атомів $N = 12$; 1 – $Q = -e$, 2 – $Q = 0$, 3 – $Q = +e$

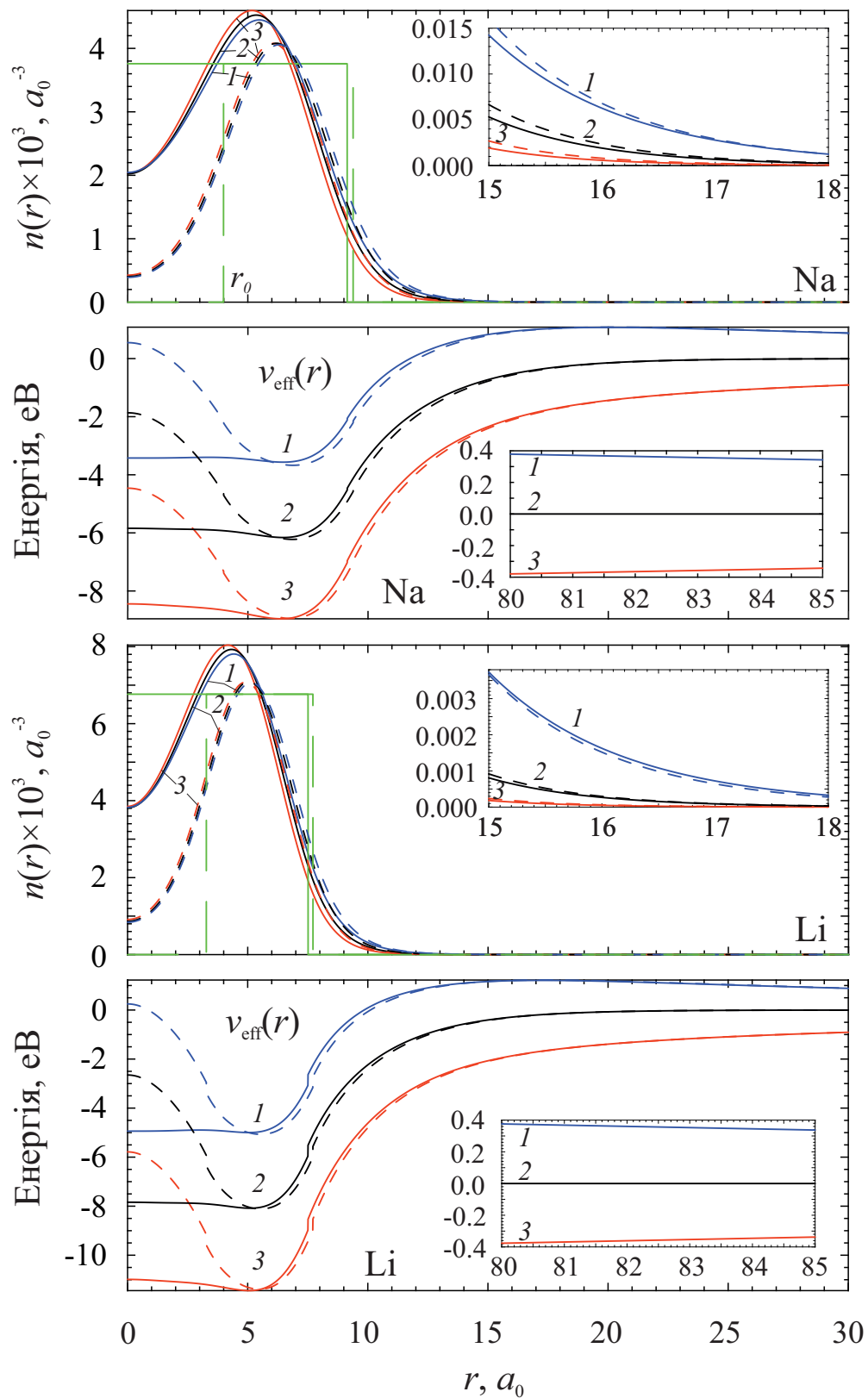


Рис. 4.2. Самоузгоджено розраховані профілі електронного розподілу $n(r)$ та ефективного потенціалу $v_{\text{eff}}(r)$ для заряджених та нейтральних суцільних кластерів (суцільні лінії), та кластерів з вакансією у центрі (штрихові лінії), Na та Li що містять однакову кількість атомів $N = 12$; $1 - Q = -e$, $2 - Q = 0$, $3 - Q = +e$

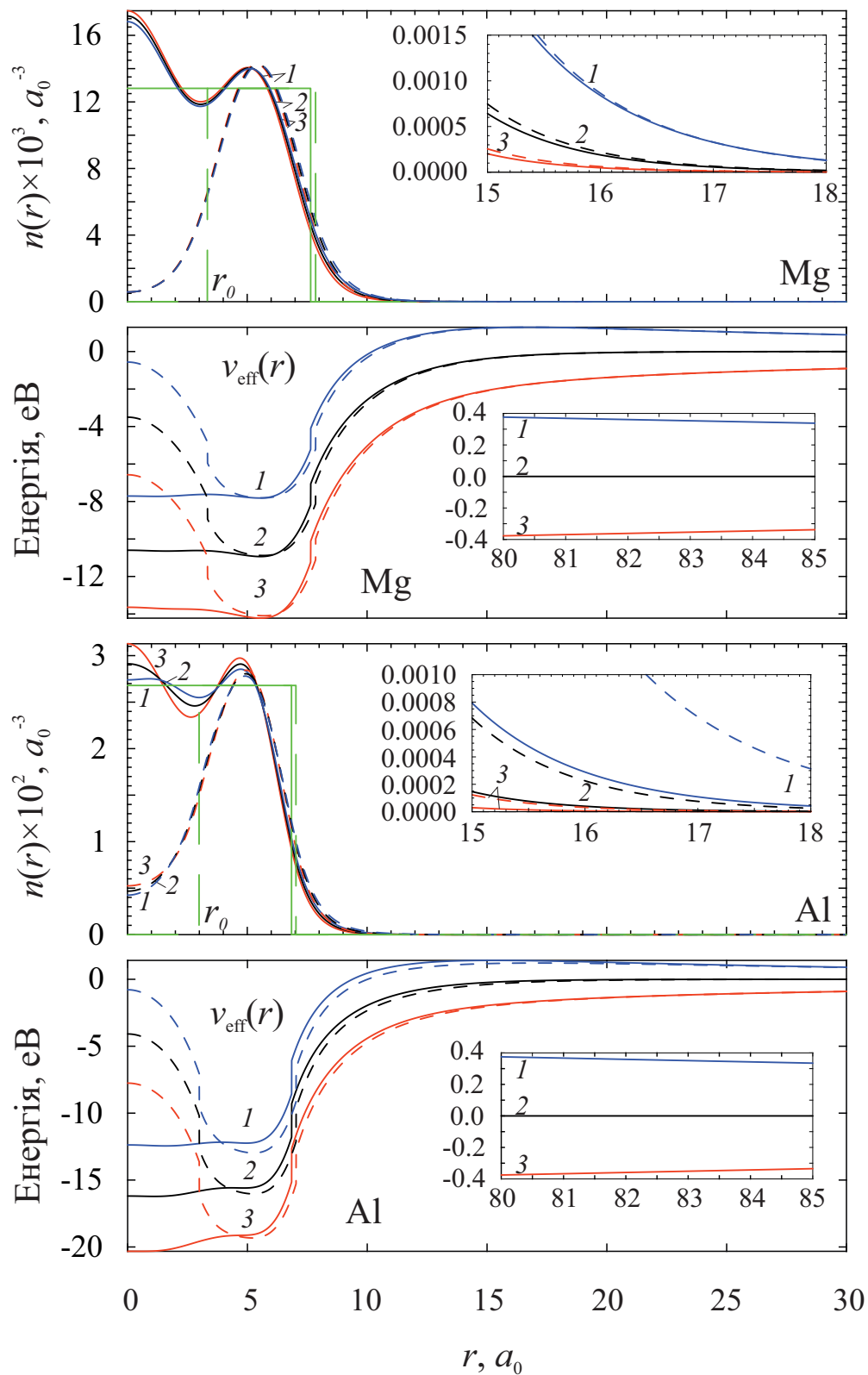


Рис. 4.3. Самоузгоджено розраховані профілі електронного розподілу $n(r)$ та ефективного потенціалу $v_{\text{eff}}(r)$ для заряджених та нейтральних суцільних кластерів (суцільні лінії), та кластерів з вакансією у центрі (штрихові лінії), Mg та Al що містять однакову кількість атомів $N = 12$; 1 – $Q = -e$, 2 – $Q = 0$, 3 – $Q = +e$

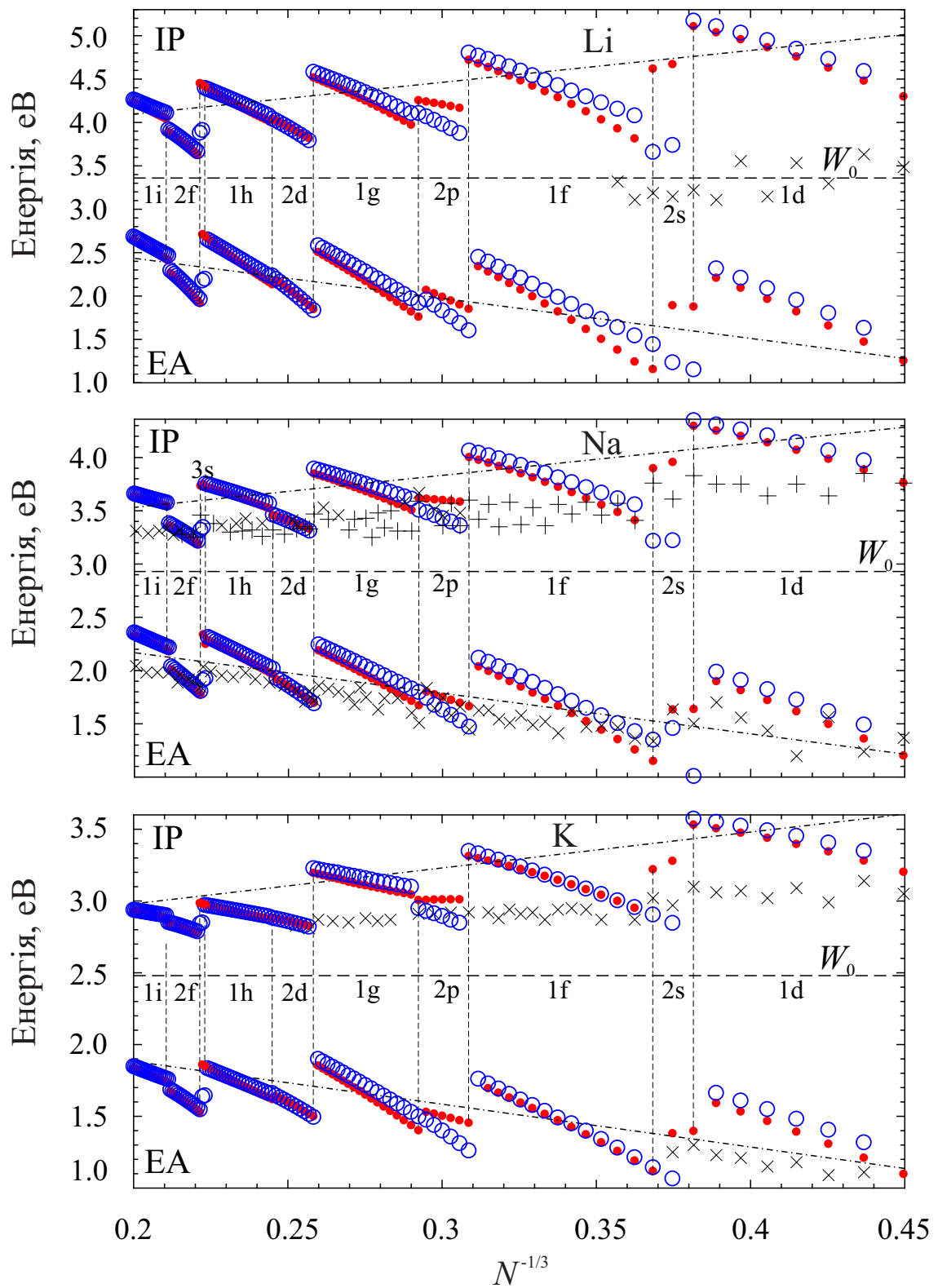


Рис. 4.4. Розмірна залежність потенціалу іонізації IP та спорідненості до електрону EA для Li, Na та K, обчислені безпосередньо за формулами (4.3) для суцільних кластерів (•) та кластерів з моновакансією (○); експериментальні значення наведені (+ та ×) для Li [160], Na [68, 71] та K [68]. Штрих пунктирна лінія (— · —) – асимптотика (3.26)

N , починаючи з 12, ця різниця для Na може складати $0.1 \div 0.5$ eV (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 кластерами і дефектними спостерігається при переході з повністю заповненої оболонки на порожню. У міру збільшення N , ця різниця нівелюється.

Для зручності результати наведені у координатах $N^{-1/3}$. Для кластерів з моновакансією $c_v = 1/N$, тому існує відповідність $N^{-1/3} = c_v^{1/3}$. У нашому

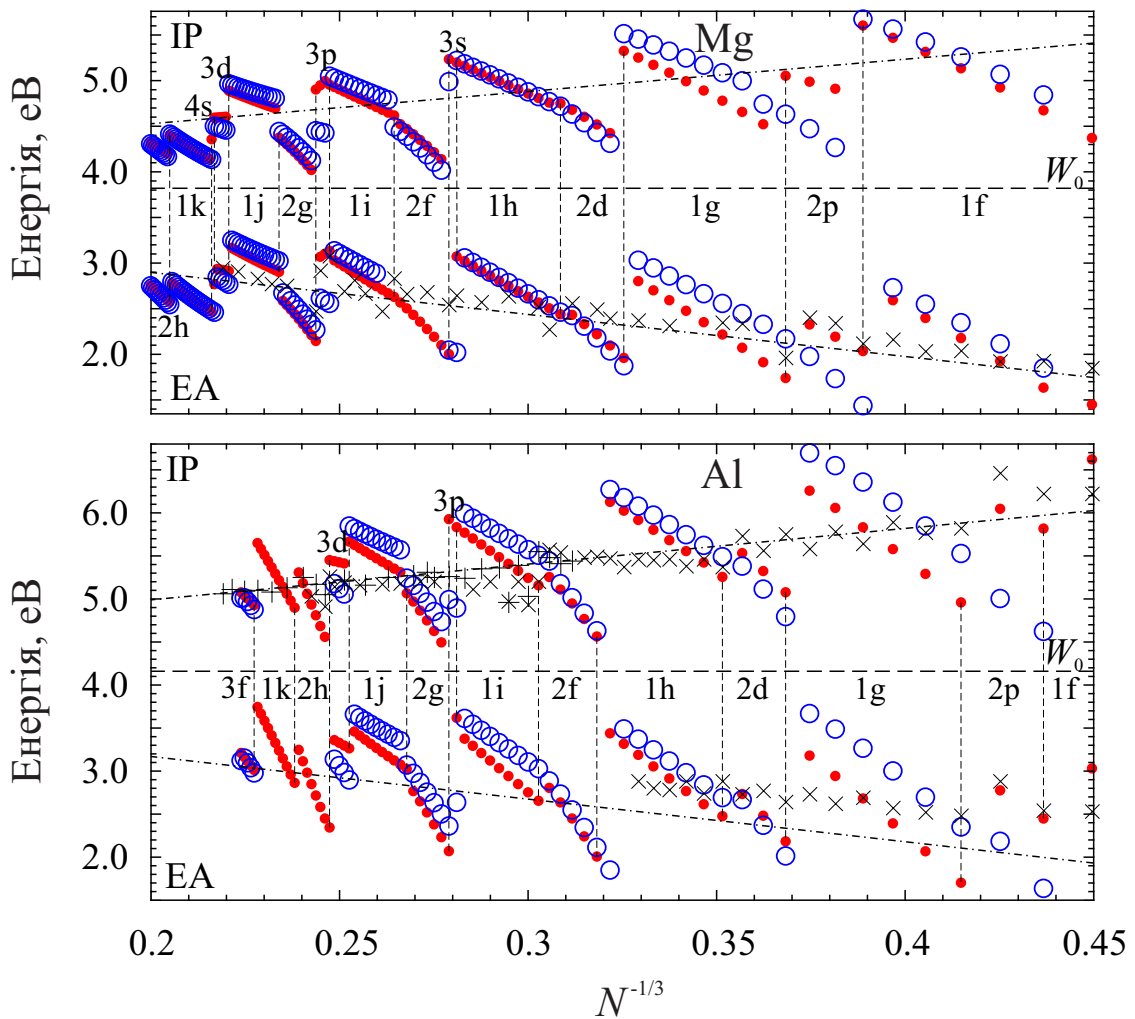


Рис. 4.5. Розмірна залежність потенціалу іонізації IP та спорідненості до електрону EA для Mg та Al, обчислені безпосередньо за формулами (4.3) для суцільних кластерів (•) та кластерів з моновакансією (◊); експериментальні значення наведені (+ та ×) для Mg [71], Al [68, 70]. Штрих пунктирна лінія (— · —) – асимптотика (3.26)

випадку $c_v \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$. Якщо вакансія не одна, але їх концентрація мала (вакансії не взаємодіють одна з одною), за нашими рисунками можливо якісно відстежувати залежність енергетичних характеристик від концентрації вакансій.

Потенціал іонізації та спорідненість до електрона демонструють сильно осциляторну поведінку, зумовлену сферичною оболонковою структурою. Вони прагнуть до W_0 асимптотично досить повільно, що обумовлено високим орбітальним виродженням і великими кутовими квантовими числами l . За результатами експериментів осциляції набагато слабші. Вихід за рамки LDA і використання local spin density approximation (LSDA) дозволяє зменшити осциляції.

Використовуючи теорему Купменса, формули (4.3) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \text{IP}_{N,v} &= -\varepsilon_{N,v}^{\text{HO}} + \frac{e^2}{2C_{N,v}^+}, \\ \text{EA}_{N,v} &= -\varepsilon_{N,v}^{\text{LU}} - \frac{e^2}{2C_{N,v}^-}, \end{aligned}$$

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

На рис. 4.6, 4.7 наведено спектри для суцільних кластерів Na, Mg і Al. Рис. 4.6, 4.7 демонструє заповнення електронних оболонок в міру збільшення числа електронів. Суцільними рисками позначені заповнені, а точковими лініями – незаповнені (віртуальні) електронні рівні. Також на рисунку позначені верхній зайнятий $\varepsilon_N^{\text{HO}}$ (точка на суцільній лінії) і нижній незайнятий $\varepsilon_N^{\text{LU}}$ (кружок) енергетичні рівні.

Для частково заповнених оболонок $\varepsilon_{N,v}^{\text{HO}} = \varepsilon_{N,v}^{\text{LU}} \approx \mu(R_{N,v})$. Максимальні значення $\varepsilon_{N,v}^{\text{HO}}$ відповідають повністю заповненим оболонкам, а магічні числа атомів N^{**} для сферичних суцільних кластерів і кластерів з вакансією не в всіх випадках співпадають. Для Na ($Z = 1$) отримані значення $N^{**} = 2, 8$,

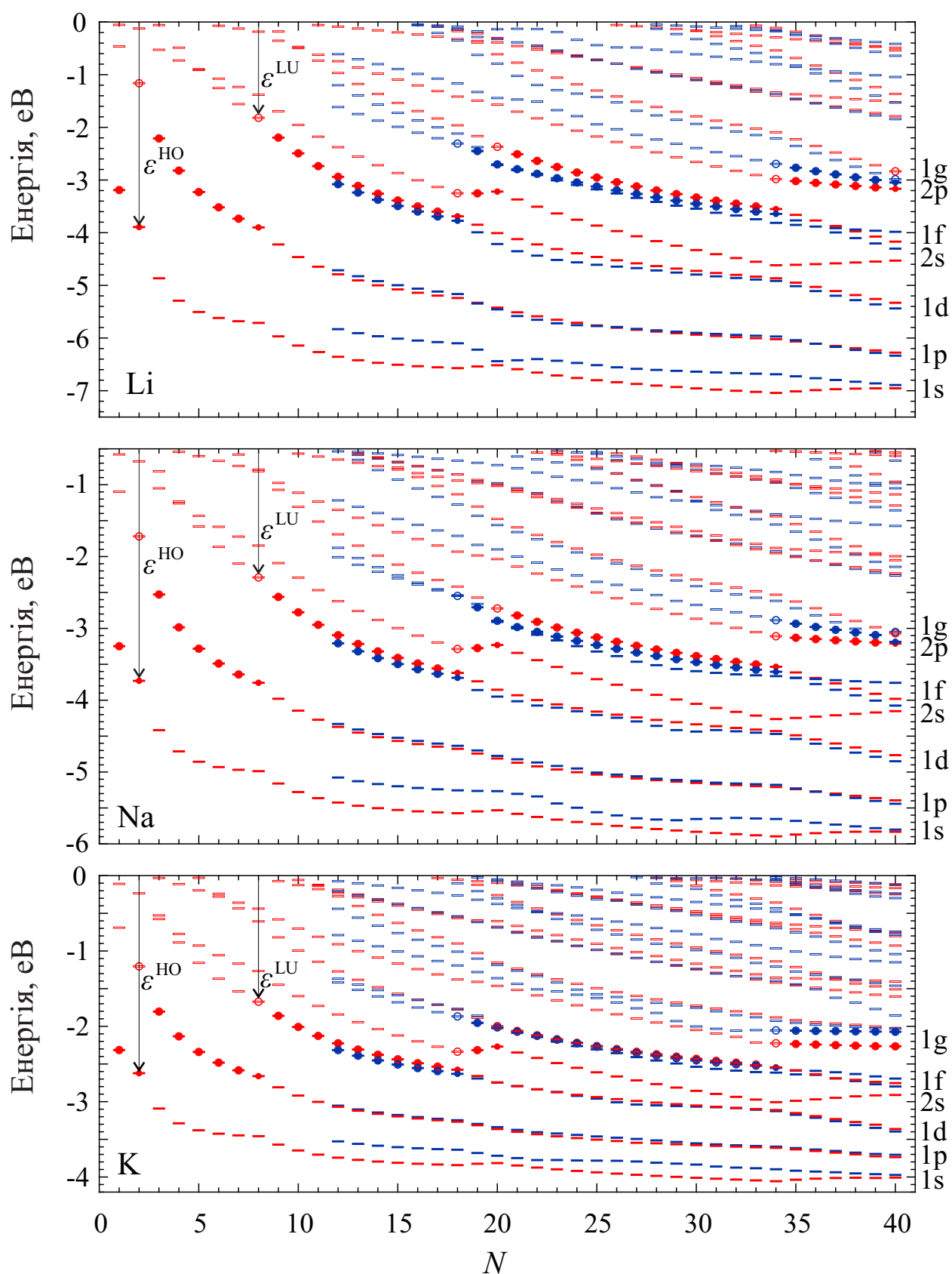


Рис. 4.6. Спектри суцільних (\square/\blacksquare) та дефектних (\square/\blacksquare) кластерів Li, Na та K, на яких позначені верхній зайнятий HO(\circ), та нижній незайнятий LU(\bullet) рівні

18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, 92, 106, 132, 138, 168, 186, 196, 198, (230), 232, (252), 254. Для Mg ($Z = 2$) $N^{**} = 4, 9, 10, 17, 20, 29, 34, 45, 46, 53, 66, 69, 78, 93, 98, (99), 115, (116), 126, 127, 134, 153, 156, 169, 178, 199, 204, 219$. Для Al ($Z = 2$) $N^{**} = 6, (30), 44, 46, 52, 62, \{66\}, (84), (102), \{104\}, \{136\}, 146, \{154\}, (180), (202), 204$. В 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 $-\epsilon_{N,v}^{\text{HO}}$ та $-\epsilon_{N,v}^{\text{LU}}$, осцилюють та прагнуть

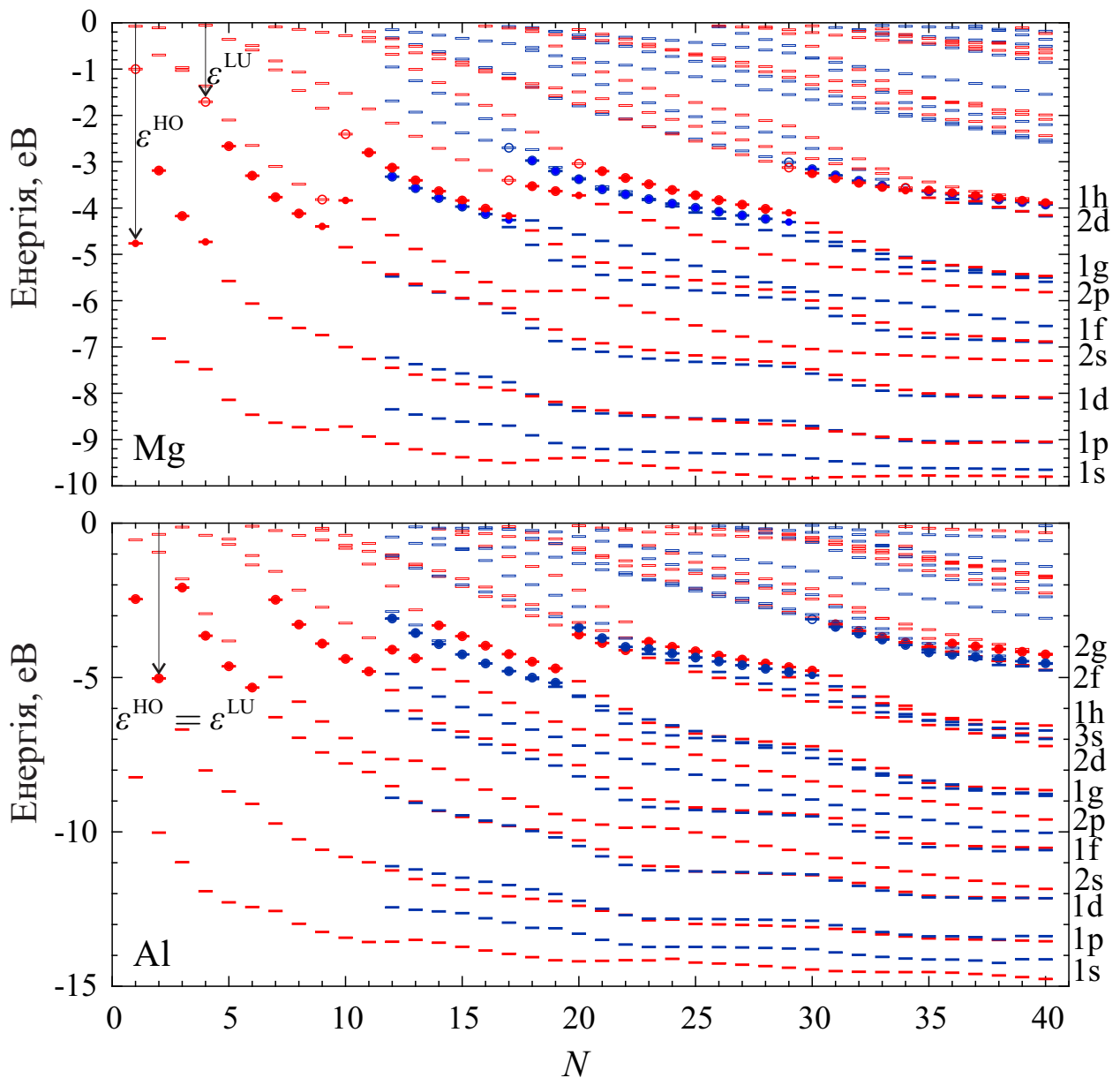


Рис. 4.7. Спектри суцільних та дефектних кластерів Mg та Al

до $-\mu(R_{N,v})$ при $R \rightarrow \infty$. Амплітуда осциляцій спадає приблизно як $1/R_{N,v}^3$.

Повернімося до рис. 4.4, 4.5. Позначимо $\Delta(IP_N) = IP_{N,v} - IP_N$. На перший погляд, несподіваним є знак $\Delta(IP_N) > 0$ (кружки розташовуються вище точок при одному і тому ж N). Виняток становлять кластери з такими N , при яких максимальний внесок дають рівні з низькими l (s, p і частково d -орбіталі). На рис. 4.4, 4.5 ці вузькі області розташовані між вертикальними штрих пунктирними лініями.

З аналізу асимптотичної поведінки $IP_{N,v}$ и IP_N випливає, що $\Delta(IP_N) < 0$. Основна вакансійна залежність міститься у роботі виходу $W_0(c_v) < W_0(c_v = 0)$ [31].

У разі малих кластерів з моновакансією істотним стає збурення від вакансії, концентрація якої $c_v \sim 1/R_N^3$. Як випливає з поведінки $v_{\text{eff},v}(r)$ на рис. 4.2, 4.1, 4.3, електрони “видавлюються” вакансією з центру кластера до поверхні і групуються, головним чином, у сферичному шарі $r_0 < r < R_N$. А при інтегруванні (1.19) у сферичних координатах саме ця область дає основний внесок в енергію. Це підтверджується спектральними значеннями енергій, відповідних точкам (кружкам), наприклад, для Na на рис. 4.4, 4.5. Для Na₁₂ отримано значення $\varepsilon_{n_r=0, l=0} = -4,925 (-4,577)$ еВ, $\varepsilon_{0,1} = -3,871 (-3,831)$ еВ, $\varepsilon_{0,2}^{\text{HO,LU}} = -2,595 (-2,708)$ еВ, а також для Na₁₈ – $\varepsilon_{0,0} = -5,073 (-4,755)$ 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.

Із зростанням N внесок від об’єму кластера стає все істотніше, і в асимптотиці точки і кружки на 4.4, 4.5 міняються місцями, тобто різниця $\Delta(IP_{N \rightarrow \infty})$ стає негативною за знаком.

Обчислені за формулами (4.3) самоузгоджені значення IP , EA , ε^{HO} та

ε^{LU} дозволяють нам, скориставшись виразами (4.3), розрахувати ємності

$$\begin{aligned} C_{N,v}^+ &= \frac{e^2}{2(\text{IP}_{N,v} + \varepsilon_{N,v}^{\text{HO}})}, C_{N,v}^- = \frac{-e^2}{2(\text{EA}_{N,v} + \varepsilon_{N,v}^{\text{LU}})}, \\ C_{N,v} &= \frac{e^2}{\text{IP}_{N,v} + \varepsilon_{N,v}^{\text{HO}} - \text{EA}_{N,v} - \varepsilon_{N,v}^{\text{LU}}} = \frac{2C_{N,v}^+ C_{N,v}^-}{C_{N,v}^- - C_{N,v}^+}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Аналогічні формули для C_N відповідають і бездефектним кластерам.

У класичній електростатиці, ємності провідних сфер визначаються їх зовнішніми радіусами $R_{N,v}$. Шорсткість поверхні на атомному масштабі (атоми мають обмежений об'єм) не дозволяє точно встановити межу [161]. У моделі желе межі іонного остову завжди відповідає координата $r = R_{N,v}$. Однак електронна хмара все більш і більш “виплескується” за межу остову в міру зменшення його радіуса $R_{N,v}$. Більш того, таке “виплескування” залежить від знаку надлишкового заряду кластера (див. 1). У зв'язку з цим, величини $C_{N,v}$, $C_{N,v}^+$ і $C_{N,v}^-$ дорівнюють один одному тільки в асимптотиці при $N \rightarrow \infty$.

На 4.8 для K, Na, Li, Mg та Al представлені результати обчислень 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, головним чином, співвідношенням величин ε^{HO} та ε^{LU} для різних l в суцільних і дефектних кластерах, яке може змінюватися в залежності від головного квантового числа. Ємність дефектних кластерів при заповненні оболонок з малим l більше, ніж у суцільних, а для великих l спостерігається зворотне співвідношення.

Використовуючи експериментальні дані для $N = 1$ (атома) Na ($\text{IP}_1 = 5.14$ еВ, $\text{EA}_1 = 0.55$ еВ, $R_1 = r_0$), а також умову $\varepsilon_1^{\text{HO}} = \varepsilon_1^{\text{LU}}$ для незаповнених оболонок, в якості тесту отримаємо величину $C_1^{\text{eff}}/r_0 = 1.8$. Це значення до-

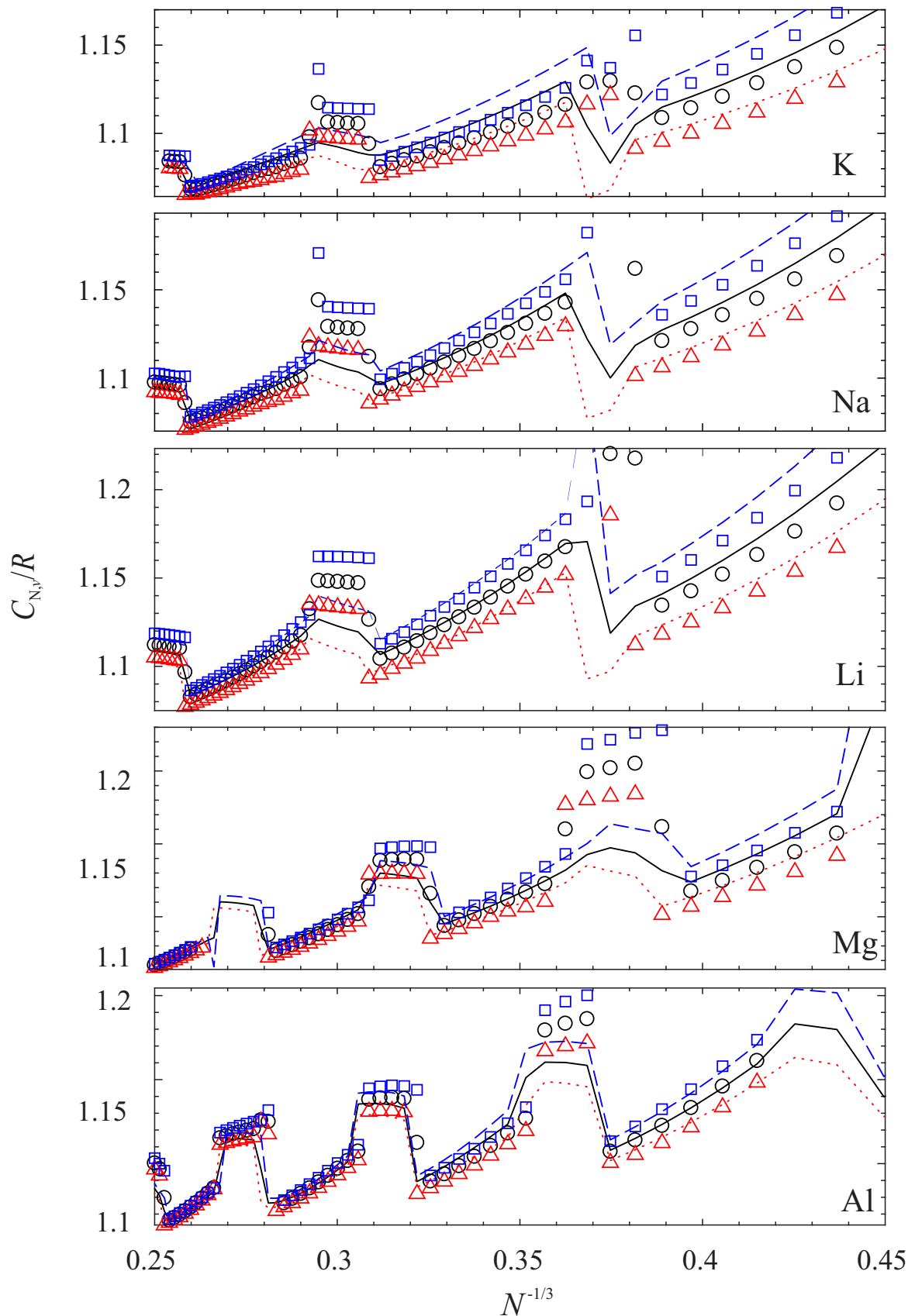


Рис. 4.8. Розмірна залежність нормованих ємностей отриманих за формулами (4.4) для суцільних кластерів/кластерів з моновакансією K, Na, Li, Mg та Al (\cdots/Δ , $-/\circ$ та $--/\square$ відповідно, позначають позитивно заряджені, нейтральні та негативно заряджені кластери)

бре узгоджується 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 знаку надлишкового заряду. Нормування ємностей дозволяє дати просту інтерпретацію результатам обчислень: надлишковий від'ємний заряд призводить до ефективного збільшення електронної хмари (радіусу) кластера, а менша кількість електронів (надлишковий позитивний заряд) – до зменшення радіусу і ємності. Це якісно підтверджується поведінкою електронних профілів на 4.1, 4.2, 4.3.

У роботі [162] окрім вимірювання теплової ємності кластерних аніонів та катіонів Al_{35-70} розраховані потенціали іонізації та енергії прилипання. Розрахунки проведені методом функціоналу густини за умови глобального мінімуму повної енергії для різних конфігурацій атомів. Результати представлені на рис. 9 у [162] апроксимовані нами у вигляді

$$\text{IP}_N = (4.17 + 3.97N^{-1/3}) \text{ eV},$$

$$\text{EA}_N = (3.88 - 3.05N^{-1/3}) \text{ eV}.$$

На жаль, незважаючи на складність обчислень, у цих виразах не відтворюється величина роботи виходу (порівнюючи з формулою (3.26)), а також величина μ_1 у коефіцієнтах α та β . З IP_N знаходимо у атомних одиницях $\mu_1 = -0.37$, а з EA_N $\mu_1 = +0.17$. Нагадаємо, що $\mu_1 \approx +0.1$ а.о. для Na [129, 163].

4.4 Енергії дисоціації та когезії

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

$$\begin{aligned}\varepsilon_N^{\text{dis}} &= [E_{N-1} + E_{\text{at}}] - E_N = N\varepsilon_N^{\text{coh}} - (N-1)\varepsilon_{N-1}^{\text{coh}}, \\ \varepsilon_N^{\text{dis},+} &= \varepsilon_N^{\text{dis}} - \text{IP}_N + \text{IP}_{N-1}, \\ \varepsilon_N^{\text{dis},-} &= \varepsilon_N^{\text{dis}} + \text{EA}_N - \text{EA}_{N-1}.\end{aligned}\tag{4.5}$$

У моделі стабільного желе енергія атома E_{at} – це повна енергія металевої сфери радіуса r_0 .

Вимірювання енергії дисоціації кластерних іонів металів і потенціалу іонізації кластерів проводилися неодноразово і детально коментувалися [68, 70, 71, 164, 165]. Традиційно, за цими даними розраховується енергія когезії нейтральних кластерів.

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

$$\varepsilon_N^{\text{coh}} = (NE_{\text{at}} - E_N)/N = E_{\text{at}} - E_N/N.\tag{4.6}$$

При $N \rightarrow \infty$, $\varepsilon_N^{\text{coh}} \rightarrow \varepsilon_{\infty}^{\text{coh}} \equiv \varepsilon^{\text{coh}}(r_0)$. Обчислені нами значення $\varepsilon^{\text{coh}}(r_0) = 3.97$ еВ та 1.16 еВ, відповідно для Al та Na, добре узгоджуються з експериментальними значеннями $\varepsilon_{\infty}^{\text{coh}} = 3.39$ еВ та 1.11 еВ (див. роботу [140] та посилання у ній).

Рівняння зв'язку має вигляд:

$$\varepsilon_N^{\text{coh}} = \frac{1}{N} \sum_{n=2}^N \varepsilon_n^{\text{dis}}.\tag{4.7}$$

Асимптотика розмірної залежності енергії когезії (4.6) являє собою відомий класичний результат [1]:

$$\varepsilon_N^{\text{coh}} = \varepsilon^{\text{coh}}(r_0) - \frac{2\sigma_0}{n_{\text{at}}R_N},\tag{4.8}$$

де останній доданок може бути записано як $-Z\mu_1/R_N$.

Слід зазначити, що ще в роботах Френкеля і Ленгмюра було помічено, що для деяких речовин при низьких температурах дотримується універсальне співвідношення

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

складене із спостережуваних величин: середньої відстані між атомами r_0 , питомої поверхневої енергії σ , і теплоти випаровування q (див. таблицю в [161]). Використовуючи це співвідношення, асимптотику (4.8) 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 (4.8) і (4.5), виявляємо співпадіння асимптотик $\varepsilon_N^{\text{coh}}$ и $\varepsilon_N^{\text{dis}}$

$$\varepsilon_N^{\text{dis}} = \varepsilon^{\text{coh}}(r_0) - \frac{2\sigma_0}{n_{\text{at}}R_N}. \quad (4.9)$$

Цікавим є визначення впливу зарядки на енергію когезії кластерів. Використовуючи визначення (4.6), $E_N^+ \equiv E_N^{N_e-1}$, $E_N^- \equiv E_N^{N_e+1}$,

$$\varepsilon_N^{\text{coh},\pm} = E_{\text{at}} - E_N^{\pm}/N$$

та (4.3), різницю енергії когезії зарядженого та нейтрального кластера можна визначити у вигляді:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_N^{\text{coh},+} &\equiv \varepsilon_N^{\text{coh},+} - \varepsilon_N^{\text{coh}} = -\frac{1}{N}\text{IP}_N, \\ \Delta\varepsilon_N^{\text{coh},-} &= \frac{1}{N}\text{EA}_N \end{aligned} \quad (4.10)$$

На рис. 4.9, 4.10 і 4.11, 4.12 співставлені залежності енергій дисоціації та когезії для суцільних та дефектних (нейтральних та заряджених) кластерів. Слід відзначити, що надлишковий позитивний/негативний заряд призводить до зменшення/збільшення енергії дисоціації та когезії.

Розмірна залежність енергії дисоціації на рис. 4.9, 4.10 складається з квантових осциляцій навколо своєї асимптотики. У дефектного кластера,

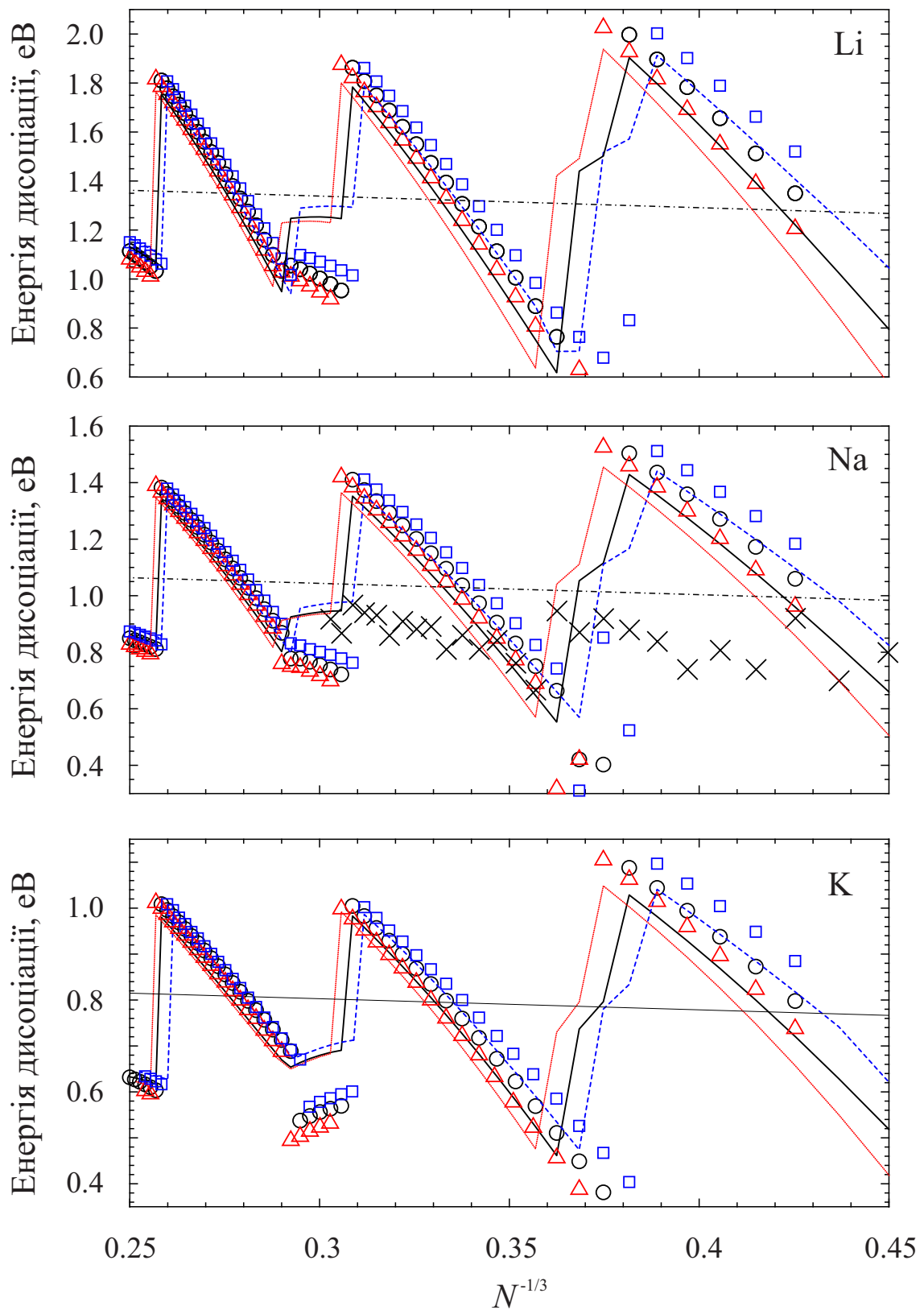


Рис. 4.9. Розмірна залежність енергії дисоціації ε^{dis} суцільних кластерів/кластерів з моновакансією K, Na та Li (\cdots/Δ , $-/\circ$ та $--/\square$ відповідно, позначають позитивно заряджені, нейтральні та негативно заряджені кластери); \times – експериментальні значення [166]; штрих пунктирні лінії – асимптотика (4.9)

при великих l , значення $\varepsilon_{N,v}^{\text{dis}}$ 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 зазначити також суттєву різницю в поведінці енергії дисоціації з однаковою кількістю атомів N : для малих l енергія дисоціації суцільних кластерів зменшується із зростанням N , а дефектних – збільшується. Порівняння даних рис. 4.9, 4.10 і 4.11, 4.12 підтверджує точність формули (4.7), а також пояснює відмінність у розташуванні локальних максимумів на рис. 4.9, 4.10 і 4.11, 4.12. Розрахункові залежності $\varepsilon_{N,v}^{\text{coh}}$ розта-

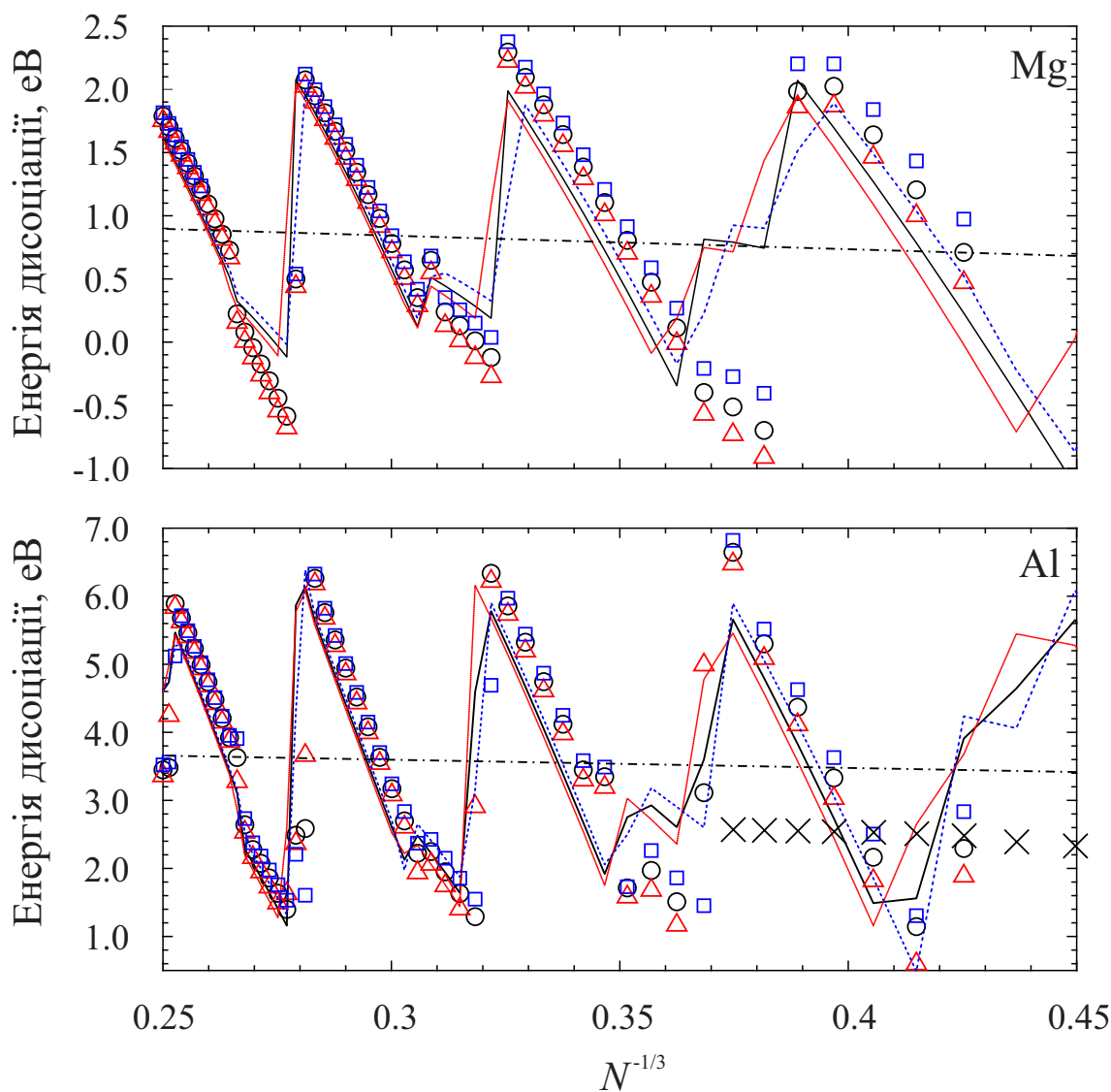


Рис. 4.10. Розмірна залежність енергії дисоціації ε^{dis} ; \times – експериментальні значення [165] – хрести; штрих пунктирні лінії – асимптотика (4.9)

шовуються ближче до експериментальних значень, отриманих при $T = 150$ К [165], ніж $\varepsilon_N^{\text{coh}}$. Відзначимо, що поблизу фазового переходу величини $\varepsilon_N^{\text{dis}}$, виділені з вимірювань температури плавлення і прихованої теплоти переходу, можуть бути негативними за знаком [150].

Таким чином, 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 $\varepsilon_N^{\text{dis}}$, імовірно, пригнічені температурними ефектами (див. рис. 9 в [164]).

Як показано на рис. 4.11, 4.12, енергія когезії заряджених кластерних аніонів і катіонів відрізняється від нейтральних кластерів. Надлишковий позитивний заряд призводить до зменшення енергії когезії через збільшення сил електростатичного відштовхування, а надлишковий негативний заряд призводить до протилежного ефекту. Характер поведінки енергії когезії іонізованих кластерів цілком описується формулою (4.10).

Логічним є припущення, що температура плавлення кластера “прямує” за енергією когезії (а точніше за енергією дисоціації), тобто зарядкою можна керувати температурою плавлення кластера. Співставлення нашого рис. 4.10 з експериментальною розмірною залежністю теплоти плавлення аніонів та катіонів Al_{35-70} (рис. 4 в [162]) вказує на їх кореляцію.

Розрахунку з перших принципів (ab initio) енергії утворення вакансії в металах присвячена значна кількість робіт [136]. У моделі стабільного желе та liquid drop model енергія когезії атома і енергія утворення вакансії досліджено в вигляді Padé розкладання [140] (див. також [161]). У позначеннях роботи [161] результати [140] виглядають наступним чином

$$\varepsilon^{\text{coh}}(r_0) = 4\pi r_0^2 \sigma_0 \left(1 + \delta_1/r_0 + \delta_2/r_0^2\right), \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) = 4\pi r_0^2 \sigma_0 \left(1 - \delta_1/r_0 + \delta_2/r_0^2\right).$$

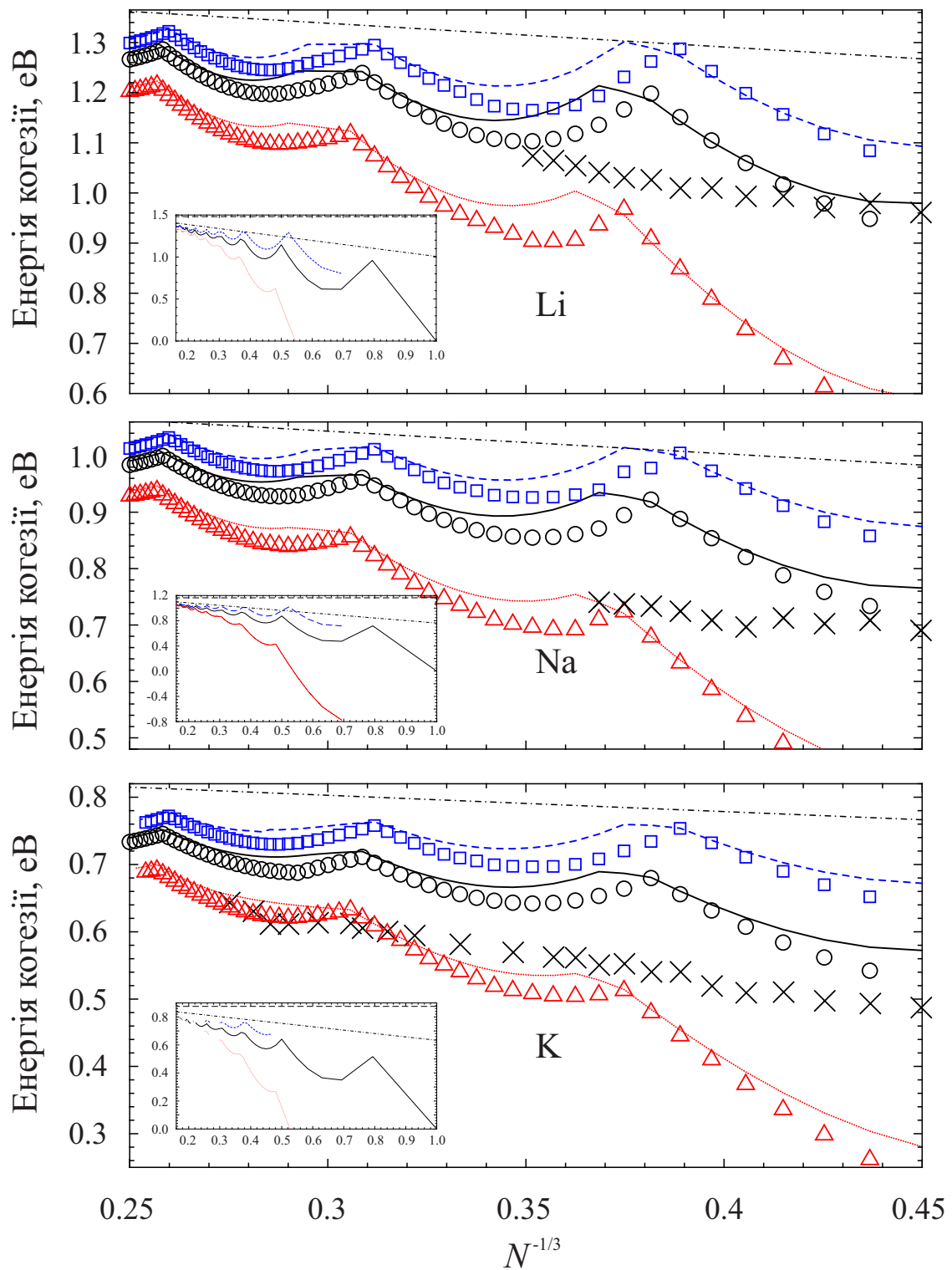


Рис. 4.11. Розмірна залежність енергії когезії ϵ^{coh} суцільних кластерів/кластерів з моновакансією K, Na та Li (\cdots/Δ , $-\circ$ та $--/\square$ відповідно, позначають позитивно заряджені, нейтральні та негативно заряджені кластери); \times – експериментальні значення [166]; штрих пунктирні лінії – асимптотика (4.8). На вставках приведені результати для бездефектних кластерів у всьому розрахованому діапазоні

4.5 Вплив квантування спектру електронів на енергію утворення вакансії

Обчислені нещодавно у [111], за допомогою фаз розсіювання електронних хвиль на вакансійному потенціалі, значення $\varepsilon_{\infty}^{\text{vac}} \equiv \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) = 0.38, 0.33, 0.73$ та 1.00 еВ, відповідно для Li, Na, Mg та Al, узгоджуються з експериментальними значеннями 0.38 еВ, 0.335 еВ, 0.84 еВ та 0.73 еВ [140].

Використовуючи величини $\varepsilon^{\text{coh}}(r_0)$ та $\varepsilon^{\text{vac}}(r_0)$, а також значення $\delta_2/r_0^2 = -0.13$ (Na), -0.015 (Mg), $+0.22$ (Al) з [140], маємо $\delta_1/r_0 = 0.32$ (Na), 0.54 (Mg), 0.57 (Al). Величини δ_1 та δ_2 необхідні для побудови асимптотики

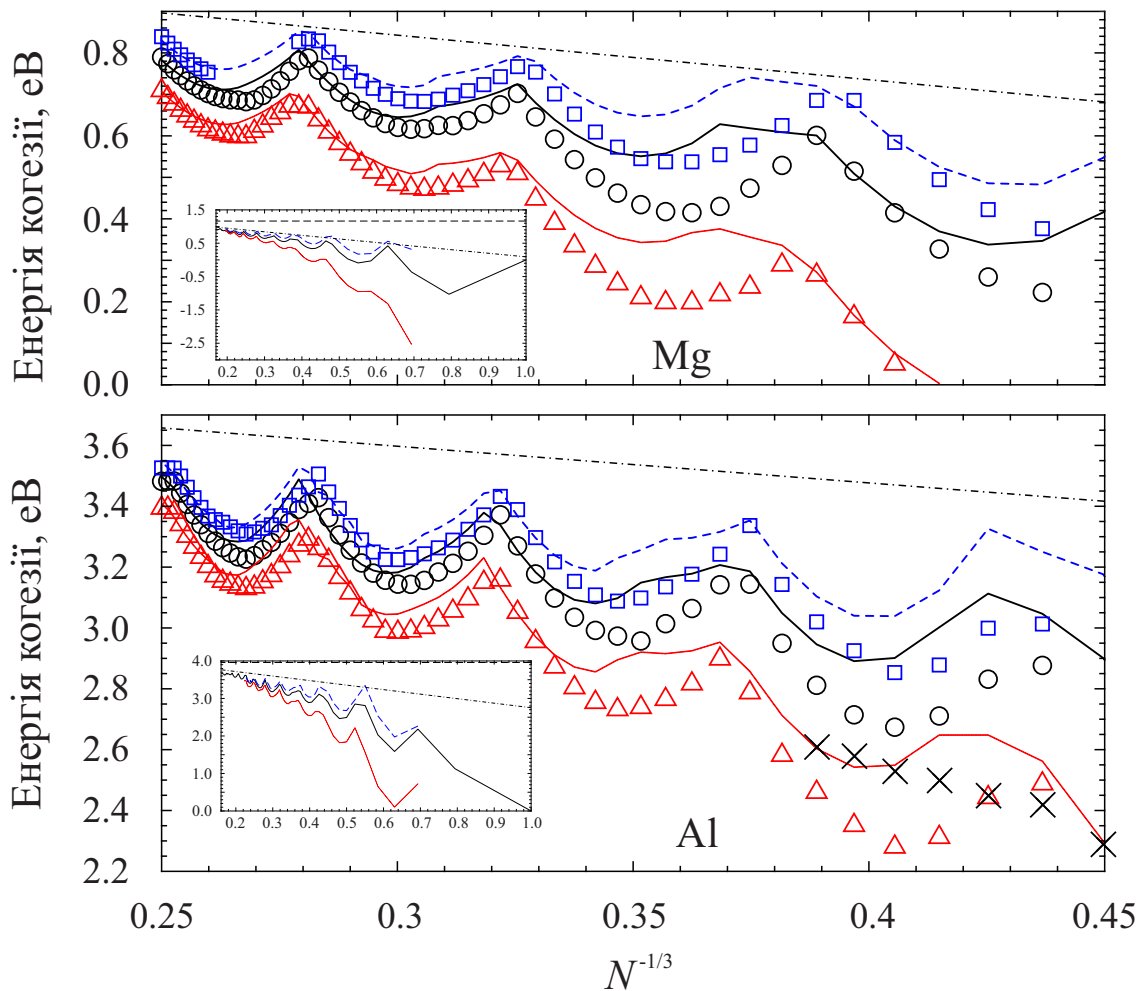


Рис. 4.12. Розмірна залежність енергії когезії ε^{coh} для Mg та Al; експериментальні значення [165] – хрести; штрих пунктирні лінії – асимптотика (4.8)

енергії утворення вакансії.

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

Механізм Шоттки: із суцільної сфери випаровується атом, а в кінцевому стані вакансія радіусом r_0 виявляється в центрі сфери:

$$\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}} = [E_{N-1,v} + E_{\text{at}}] - E_N = N\varepsilon_N^{\text{coh}} - (N-1)\varepsilon_{N-1,v}^{\text{coh}}, \quad (4.11)$$

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).

Як видно з рис. 4.13, 4.14, 4.15 $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}}(N)$ має нелінійний характер, вона зростає при заповненні енергетичних рівнів з малим l та спадає при заповненні енергетичних рівнів з великим l . Це можна пояснити тим, що при утворенні вакансії:

1. змінюється конфігурація потенціальної ями (рис. 4.1, 4.2, 4.3);
2. хвильової функції електронів з малим l , що були локалізовані переважно в центрі виштовхуються із об'єму кластера за межі його поверхні; хвильової функції електронів з великим l , сильніше локалізуються в межах іонного остову кластера;
3. змінюються власні значення енергій відповідних рівнів.

Ці фактори дають відповідний внесок у повну енергію і як наслідок у енергію утворення вакансій.

Зарядка кластеру впливає на енергію утворення вакансії інакше ніж на енергії когезії та дисоціації надлишок електронів призводить до збільшення електронної хмари та електростатичних сил відштовхування, що сприяє утворенню порожнини, позитивна зарядка кластеру має протилежний ефект.

Суть іншого механізму [161], при якому число атомів в сфері не змінюється, у “видуванні” пухирця-вакансії радіуса r_0 у центрі сфери:

$$\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} = E_{N,v} - E_N = N(\varepsilon_N^{\text{coh}} - \varepsilon_{N,v}^{\text{coh}}). \quad (4.12)$$

У цілому характер залежності енергії утворення вакансії $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}}(N)$ (рис. 4.13, 4.14, 4.15) подібний до попереднього механізму, за винятком того, що ділянки, де зменшуються енергія утворення вакансії при заповненні оболонки з великим l більш пологі. Для малих l спостерігається зворотний ефект.

Порівняння (4.11) та (4.12) демонструє вигідність іншого механізму співвідношенням

$$\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}} = \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} + \varepsilon_{N,v}^{\text{dis}}. \quad (4.13)$$

Дослідимо асимптотику енергії утворення вакансії. Її розмірна залежність визначається різницею повних енергій сфер, розрахованих за формулами (4.11) та (4.12) при $N \rightarrow \infty$, і зводиться до різниці повних поверхневих енергій.

Для механізму видування пухирця використовуємо (4.3), формулу $R_{N,v} = R_N \left(1 + \frac{1}{3}\zeta^3\right)$, де $\zeta \equiv r_0/R_N \ll 1$, та утримуючи потрібний порядок розкладання, маємо

$$\begin{aligned} \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} &= 4\pi R_{N,v}^2 \sigma_0 \left(1 + \delta_1/R_{N,v} + \delta_2/R_{N,v}^2\right) \\ &+ \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) - 4\pi R_N^2 \sigma_0 \left(1 + \delta_1/R_N + \delta_2/R_N^2\right) \\ &= \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) \left(1 + \frac{2}{3N^{1/3}(1 - \delta_1/r_0 + \delta_2/r_0^2)}\right). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Для механізму Шоттки, у відповідності з (4.13) та $R_{N-1,v} = R_N$, асимптотика визначається сумою виразів (4.14) та (4.9). Асимптотична залежність $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}}$ слабо залежить від N , а залежність (4.14) демонструє зменшення енергії утворення вакансії з ростом N , що узгоджується з висновками роботи [167, 168] але протирічить [152–154].

Асиметричні розмірні залежності енергії утворення вакансій (4.14) можна якісно порівняти з результатами [167] в якому енергії кластера з вакансіями або без них були розраховані на основі апроксимаційних формул

сильних зв'язків. Представлення виразу (4.14) і формі

$$\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}}/\varepsilon_{\infty}^{\text{vac}} = 1 + C/N^{1/3},$$

ми отримали ці значення $C = 1.21, 1.50$ і 1.03 для Na, Mg і Al, відповідно, порівняно із $C = 1.33$ і 1.46 для Cu і β -Ti із [167].

На рис. 4.13,4.14,4.15 наведені результати обчислень енергії утворення вакансій за двома механізмами. Ці обчислення підтверджують формулу (4.13), 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 .

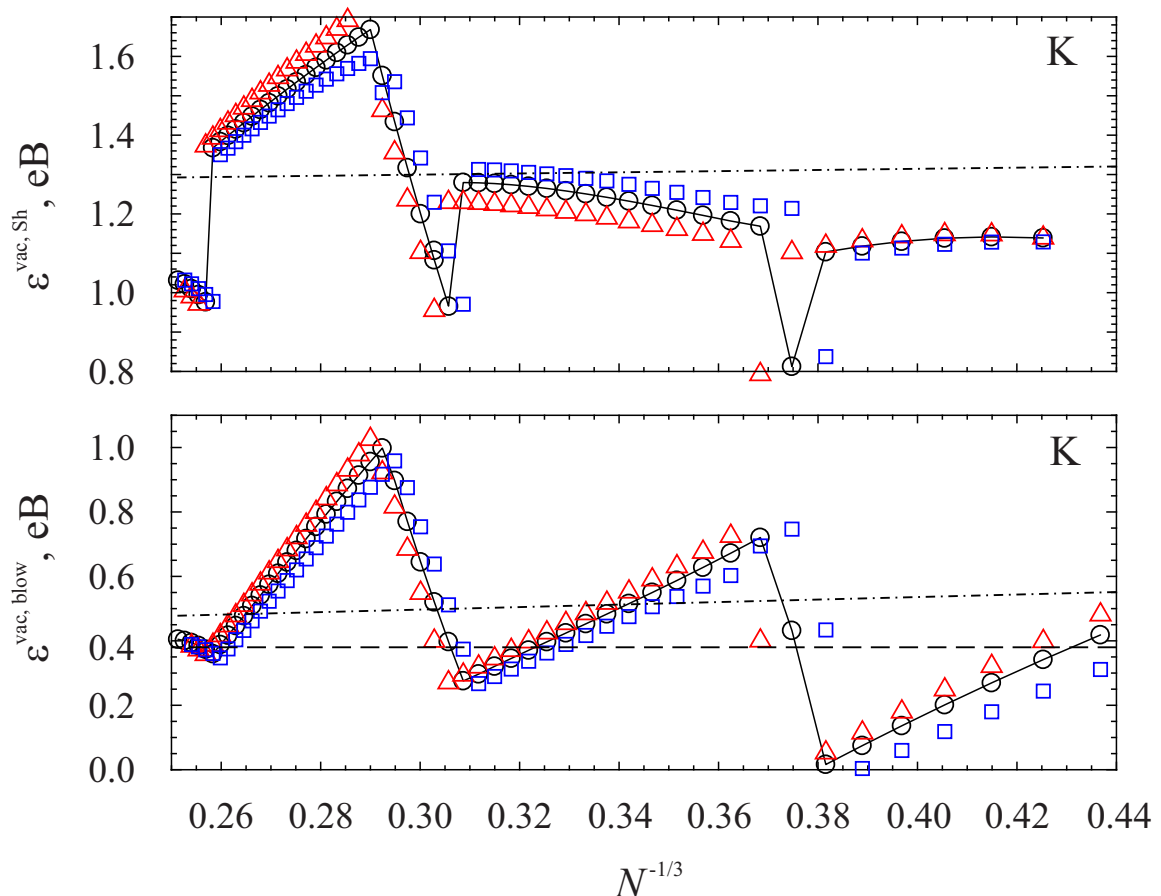


Рис. 4.13. Розраховані значення енергії утворення моновакансій K $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}}$ (4.11) та $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}}$ (4.12) для нейтральних (\circ), позитивно(Δ) та негативно(\square) заряджених кластерів. Штрих пунктирні лінії – асимптотики (4.14) та (4.13). Горизонтальні пунктирні лінії – $\varepsilon_{\infty}^{\text{vac}} \equiv \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) = 0.38$ eV

У статті [108] повідомляється про результати ab initio розрахунків кластерів $\text{Na}_{N=55,147,309}$, що демонструють ікосаедральний ріст. В кластері енергія формування вакансії залежить від місця, де вона утворилася. Вакансія в центрі або із першої атомної оболонки, як виявляється, вимагає для свого утворення набагато більшої енергії порівняно з іншими станами в кластерах. Було проведене порівняння наших результатів і [108] (Табл. 4.5).

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

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

Наведені обчислення в LDA відповідають нульовій температурі. Можливо, при густині атомів, що відповідає кінцевим температурам, зниженої симетрії форми кластерів, а також використанню LSDA для обмінно-кореляційної енергії, сильні осциляції енергетичних характеристик буде частково пригнічено. В усякому разі, розмірна поведінка результатів прямих обчислень добре узгоджуються зі своїми асимптотиками.

У квазітермодинаміці вигідність появи вакансій в кластері при кінцевій температурі T , може бути оцінена з умови зміни вільної енергії $\Delta F_{N,v}^{\text{vac,blow}}$ системи

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

Внаслідок того, що при видудання вакансій число іонів в кластері не змінюється, ентропійний внесок формується тільки виродженням електрон-

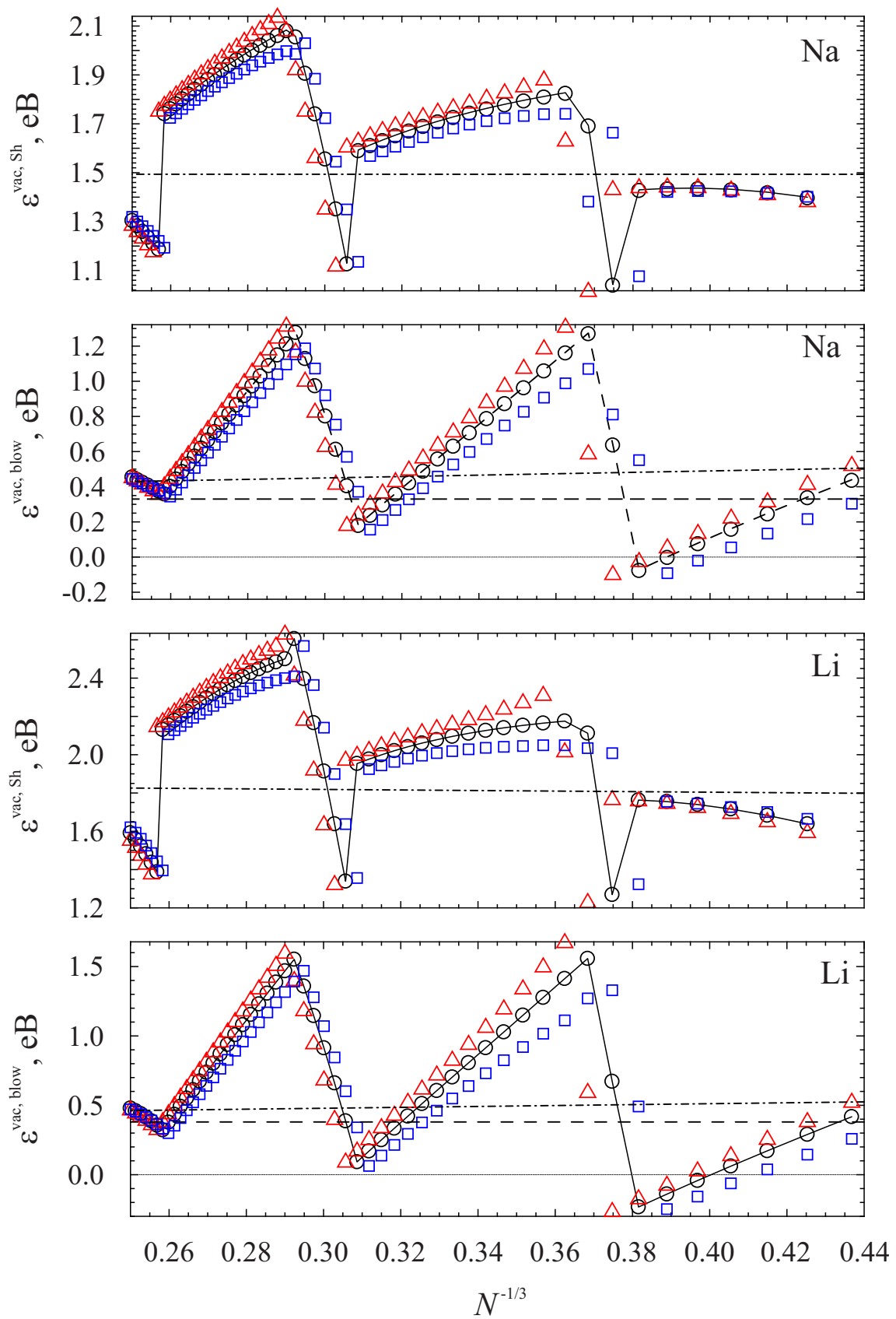


Рис. 4.14. Розраховані значення енергії утворення моновакансій Na та Li. Горизонтальні пунктирні лінії – $\epsilon_{\infty}^{\text{vac}} \equiv \epsilon^{\text{vac}}(r_0) = 0.33$ eV(Na); 0.38 eV(Li)

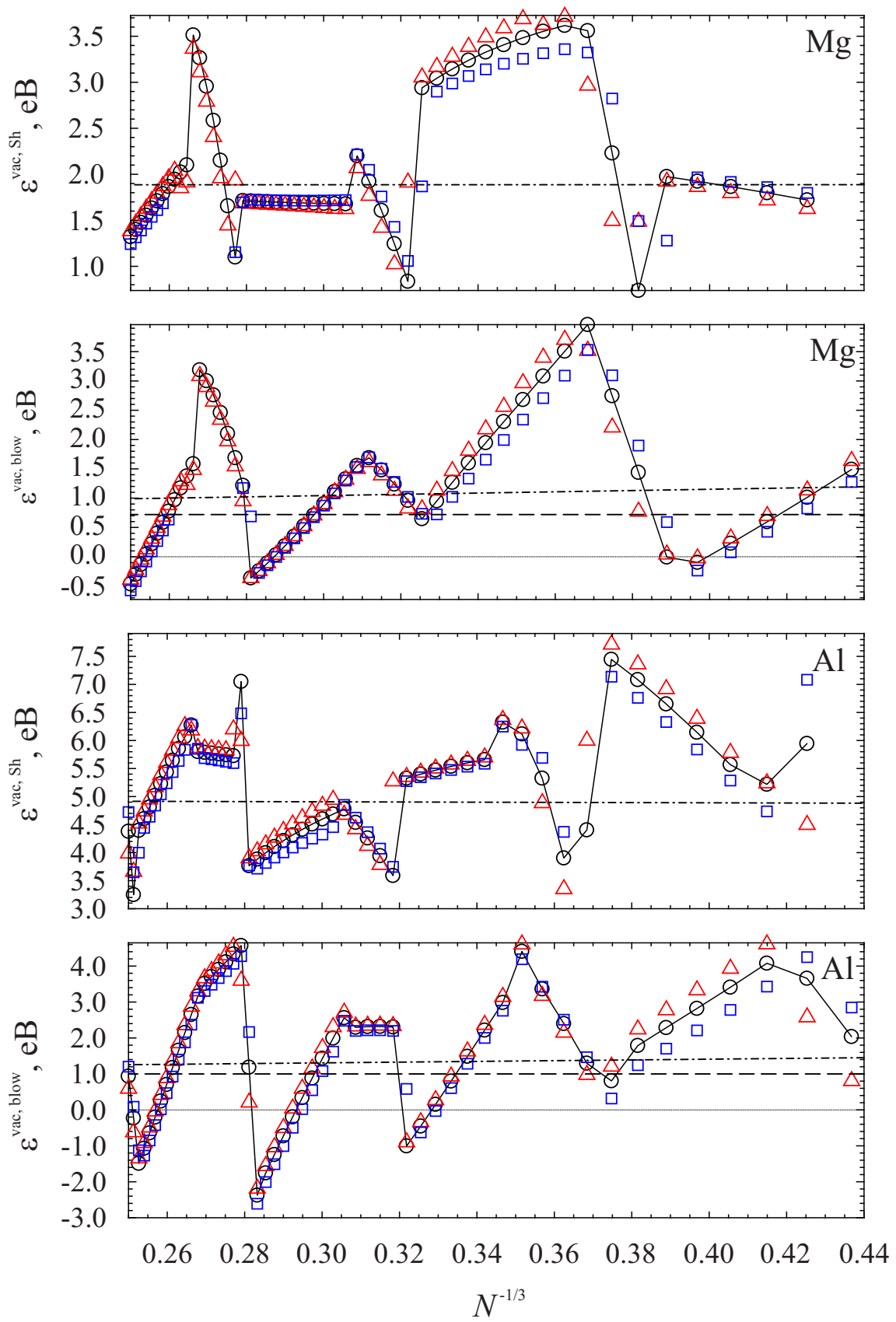


Рис. 4.15. Розраховані значення енергії утворення моновакансій Mg та Al. Горизонтальні пунктирні лінії – $\varepsilon_{\infty}^{\text{vac}} \equiv \varepsilon^{\text{vac}}(r_0) = 0.72 \text{ eV}(\text{Mg}); 1.00 \text{ eV}(\text{Al})$

Табл. 4.1. Розраховані значення енергії утворення моновакансії (в еВ для кластерів Na

N	$\epsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}}$		$\epsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}}$	
	Ця робота	[108]	Ця робота	[108]
55	1.80	1.35	0.49	0.49
147	1.58	1.18	0.66	0.43/0.63

ним газом. Відповідний вираз має вигляд

$$T \Delta S_{N,v}^{\text{vac,blow}} = \frac{2\pi^{5/3}}{3^{2/3}} \left(\frac{k_B T}{e^2} \right)^2 \int_0^\infty dr r^2 \left[n_{N,v}^{1/3}(r) - n_N^{1/3}(r) \right]. \quad (4.15)$$

Для обчислень в (4.15) будуть потрібні рівноважні профілі розподілів електронів в моделі стабільного желе при заданих N та T . При нульовій температурі та $N = 12$ ці профілі представлені на рис. 4.2, 4.1, 4.3.

4.6 Короткі висновки

Методом Кона-Шема, в моделі стабільного желе виконані самоузгоджені обчислення профілів радіальних розподілів електронів і потенціалів суцільних кластерів і кластерів з вакансією. Це дозволило вперше визначити повну енергію нейтрального і зарядженого дефектного кластера, на основі чого проведено прямі обчислення енергій дисоціації, когезії, утворення вакансії, спорідненості електронів і потенціалу іонізації, а також електричної ємності. Результати обчислень для K, Na, Li, Mg і Al порівняні з асимптотиками і результатами для бездефектних кластерів.

Потенціал іонізації для найменшого кластера з вакансією більше (приблизно на 0.5 еВ для Al і на 0.1 еВ для Na), ніж для суцільного кластера. Максимальна різниця спостерігається при переході з повністю заповненої оболонки на порожню. У міру збільшення N ця відмінність зникає. Магічні числа атомів для суцільних кластерів і кластерів з вакансією відрізняються,

особливо для Al.

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

Розмірна залежність енергії когезії містить локальні максимуми. Кластери, що їм відповідають, є більш стійкими, тобто мають більші за величиною енергії 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 обумовлено не тільки відмінністю їх розмірів, а й характером поведінки хвильових функцій електронів.

Енергія когезії заряджених кластерних аніонів і катіонів відрізняється від енергії когезії нейтральних кластерів. Надлишковий позитивний заряд призводить до зменшення енергії через збільшення сил електростатичного відштовхування, а надлишковий негативний заряд призводить до протилежного ефекту.

Вперше розраховані квантово-розмірні залежності енергії утворення вакансії за механізмами Шоттки і “видування пухирця”, і визначені їх асимптотичні тенденції. Відзначено сильні розмірні флуктуації в усій області розмірів кластерів. Розмірні асимптотики цих двох механізмів відмінні один від одного і слабо залежать від числа атомів у кластері. Характер розмірної залежності енергії утворення вакансій від надлишкового заряду у кластері визначається поведінкою потенціалу іонізації кластера та спорідненості електронів.

Із зростанням N , на ділянках між максимумами, енергія дисоціації або постійно зростає, або має локальний мінімум, а енергія утворення вакансій монотонно спадає.

Рис. 4.9 – 4.15 вказують, що всі характеристики заряджених та ней-

тральних кластерів відрізняються один від одного. Розумно припустити, що заряджання може контролювати температуру плавлення кластерів (див. рис. 4 у [162]). Розрахунки у [158] дозволяють виявити досить тонку взаємодію між геометричними та електронними ефектами оболонок і висвітлити той факт, що квантово-механічний опис металевого з'єднання має вирішальне значення для кількісного розуміння коливань температур плавлення, що спостерігаються експериментально.

Основні результати Розділу 4 опубліковані в роботах [35–38, 44].

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У дисертації теоретично встановлено закономірності впливу вакансій на кінетику локалізації, енергетику позитронів у 3D-металах та на енергетичні характеристики заряджених, великих і малих металевих кластерів, зокрема:

1. У моделі стабільного желе розглянуто непружне розсіяння позитронів на вакансіях металу, в результаті чого одержано вираз для залежності ймовірності локалізації позитрона у вакансії від його енергії до локалізації та температури металу. Розрахунки виконано з використанням самоузгоджених профілів вакансійних потенціалів і хвильових функцій позитронів в Al, Cu і Zn. Після усереднення по енергіях термалізованих позитронів значення швидкості локалізації позитрона у вакансії за температури топлення, наприклад Al, $\sim 10^{11} \text{ c}^{-1}$, що менше швидкості анігіляції, але за порядком величини збігається з нею. Формула для швидкості локалізації дозволяє підвищити точність значень концентрації вакансій у зразку, одержаних за даними позитронної променевої анігіляційної спектроскопії.
2. На основі аналізу концентрацій вакансій та інжекттованих у 3D-метал позитронів вперше дано інтерпретацію зсуву енергетичного розподілу позитронів зворотньої емісії, що спостерігається в експериментах. З урахуванням приповерхневого шару вакансій, заряджених локалізованими позитронами, який створює двовимірний бар'єр для позитронів зворотньої емісії, для Al самоузгоджено обчислена величина відносної концентрації вакансій $\sim 0.2\%$ у такому двовимірному шарі, якій відповідає зсув енергетичного розподілу у 1 eV.
3. Використовуючи довжину розсіювання електронів на вакансіях (борнівське наближення), розроблено аналітичну теорію вакансійного впливу на роботу виходу електронів з неперехідних 3D-металів і по-

тенціал йонізації великих кластерів, які містять вакансії. Розраховано зумовлений вакансіями зсув енергії основного стану електронів у сферичному металевому кластері, представлений серією розмірних поправок, та визначено межі застосовності відповідного розвинення за степенями оберненого радіуса кластера R^{-1} : $N \geq 9.4 \cdot 10^3$ ($R > 4.5$ нм) та $N \geq 5.46 \cdot 10^4$ ($R > 6$ нм) для натрію та алюмінію відповідно. Отримані аналітичні вирази дозволяють підвищити точність значень концентрації вакансій у великих кластерах, отриманих з аналізу результатів фотоіонізаційних експериментів.

4. Методом Кона-Шема вперше розраховано квантово-розмірні залежності потенціалу йонізації, спорідненості з електроном, електричної ємності, енергій когезії та дисоціації для заряджених малих кластерів Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N і Al_N ($N \leq 270$) із моновакансією та без неї (для порівняння). Розмірні залежності цих величин “осцилюють” із наближенням до їхніх розмірних асимптот $\sim R^{-1}$ і прямують до відповідних характеристик нескінченних 3D-зразків. Встановлено, що магічні числа атомів для бездефектних кластерів і кластерів з вакансією відрізняються, особливо для магнію й алюмінію. Наявність навіть однієї вакансії й одиничного заряду у кластері приводить до помітних змін всіх характеристик останнього.
5. Методом Кона-Шема розраховано квантово-розмірні залежності енергії утворення вакансії у заряджених малих кластерах за механізмами Шотткі та “видування пухирця”. Асимптоти розмірних залежностей для цих двох механізмів є відмінними одна від іншої та слабо залежать від числа атомів у кластері. Характер розмірної залежності енергії утворення вакансії від надлишкового заряду у кластері цілком визначається розмірними залежностями потенціалу йонізації кластера та спорідненості з електроном.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей: Собр.избр.тр. / Я. И. Френкель. — Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1959. — Т. 3. — 460 с.
2. Ubbelohde A. R. The molten state of matter: melting and crystal structure / A. R. Ubbelohde. — Москва: Chichester, 1978. — 268 pp.
3. Berry R. S. Configurational transitions in processes involving metal clusters / R. S. Berry, B. M. Smirnov // Phys. Rep. — 2013. — Vol. 527, no. 4. — Pp. 205 – 250.
4. Непийко С. Физические свойства малых частиц / С. Непийко. — К.: Наукова думка, 1985. — 247 с.
5. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров. — М.: Наука, 1986. — 367 с.
6. Puska M. J. Theory of positrons in solids and on solid surfaces / M. J. Puska, R. M. Nieminen // Rev. Mod. Phys. — 1994. — Vol. 66, no. 3. — Pp. 841 – 897.
7. Mukherjee S. Auger-Mediated Sticking of Positrons to Surfaces: Evidence for a Single-Step Transition from a Scattering State to a Surface Image Potential Bound State / S. Mukherjee, M. P. Nadesalingam, P. Guagliardo [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104, no. 24. — Pp. 247403 – 247403–4.
8. Tuomisto F. Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory / F. Tuomisto, I. Makkonen // Rev. Mod. Phys. — 2013. — Vol. 85, no. 4. — Pp. 1583 – 1631.
9. Wang Z. Thermal evolution of defects in undoped zinc oxide grown by pulsed laser deposition / Z. Wang, S. Su, F. C. Ling [et al.] // J. Appl. Phys. — 2014. — Vol. 116, no. 3. — Pp. 033508 – 033508–7.

10. Hagiwara S. Positron states at a lithium-adsorbed Al(100) surface: Two-component density functional theory simulation / S. Hagiwara, C. Hu, K. Watanabe // *Phys. Rev. B, PRB.* — 2015. — Vol. 91, no. 11. — Pp. 115409 – 115409–8.
11. Eijt S. W. H. Study of colloidal quantum-dot surfaces using an innovative thin-film positron 2D-ACAR method / S. W. H. Eijt, A. van Veen, H. Schut [et al.] // *Nat. Mater.* — 2006. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 23 – 26.
12. Бабич А. В. О локализации позитронов в вакансиях металла / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // *ФТТ.* — 2015. — Т. 57, № 11. — С. 2081 – 2089.
13. Kresin V. Z. Shell structure and strengthening of superconducting pair correlation in nanoclusters / V. Z. Kresin, Y. N. Ovchinnikov // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74, no. 2. — Pp. 024514–1–024514–11.
14. Halder A. Spectroscopy of metal “superatom” nanoclusters and high- t_c superconducting pairing / A. Halder, V. Z. Kresin // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 92, no. 21. — Pp. 214506–1–214506–9.
15. Fedorovich R. D. Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles / R. D. Fedorovich, A. G. Naumovets, P. M. Tomchuk // *Phys. Rep.* — 2000. — Vol. 328, no. 2-3. — Pp. 73 – 179.
16. Dekhtyar I. Ya. The use of positrons for the study of solids / I. Ya. Dekhtyar // *Phys. Rep.* — 1974. — Vol. 9, no. 5. — Pp. 243 – 353.
17. Hautojärvi E. P. Positrons in solids / E. P. Hautojärvi. — Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, N.Y., 1979. — Vol. 12.
18. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония / В. И. Гольданский. — New York: Wiley: Наука, 1968. — 268 с.
19. Krause-Rehberg R. Positron Annihilation in Semiconductors / R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner. — Springer, 1999. — 383 pp.

20. Coleman P. Positron Beams and Their Applications / P. Coleman. — World Scientific, 2000. — 322 pp.
21. Charlton M. Positron Physics / M. Charlton, J. W. Humbertson. — Cambridge University Press, 2001. — 454 pp.
22. Гольтяев О. М. Локализация позитронов в вакансиях простых металлов / О. М. Гольтяев, Осадчиев В. М. // ФТТ. — 1984. — Т. 26, № 6. — С. 1801 – 1807.
23. Погосов В. В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы / В. В. Погосов. — Москва: Физматлит, 2006. — 328 с.
24. Погосов В. В. Основи нанофізики і нанотехнологій / В. В. Погосов, Г. В. Корніч, Є. В. Васютін [та ін.]. — Запоріжжя: ЗНТУ, 2008. — 630 с.
25. Графутин В. И. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. / В. И. Графутин, Е.П. Прокопьев, С.П. Тимошенко [и др.]. — Москва: Ред.-изд. отдел МИЭТ, 1999. — 176 с.
26. Asoka-Kumar P. Characterization of defects in Si and SiO₂-Si using positrons / P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, D. O. Welch // J. Appl. Phys. — 1994. — Vol. 76, no. 9. — P. 4935.
27. Schultz P. J. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces / P. J. Schultz, K. G. Lynn // Rev. Mod. Phys. — 1988. — Vol. 60, no. 3. — Pp. 701 – 779.
28. Seeger A. On the systematics of positron lifetimes in metals / A. Seeger, Banhart F. // Phys. Stat. Sol. (a). — 1987. — Vol. 102, no. 1. — Pp. 171 – 179.
29. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140, no. 4A. — Pp. A1133 – A1138.

30. Perdew J. P. Stabilized jellium: Structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals / J. P. Perdew, H. Q. Tran, E. D. Smith // Phys. Rev. B, PRB. — 1990. — Vol. 42, no. 18. — Pp. 11627 – 11636.
31. Бабич А. В. Расчет вероятности захвата позитрона вакансией металла и оценка вакансионного вклада в работы выхода электронов и позитронов / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФММ. — 2016. — Т. 117, № 3. — С. 215 – 223.
32. Бабич А. В. Оценка вакансионного вклада в работу выхода электронов и позитронов из металлов / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Письма в ЖТФ. — 2016. — Т. 42, № 20. — С. 11 – 17.
33. Погосов В. В. Робота виходу електронів з металу та потенціал іонізації металевого кластеру, що містить вакансії / В. В. Погосов, **В. І. Рева** // Металлофізика и новейшие технологии. — 2017. — Т. 39, № 3. — С. 285 – 308.
34. Погосов В. В. Потенциал ионизации металлического кластера, содержащего вакансии / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФТТ. — 2017. — Т. 59, № 6. — С. 1043 – 1050.
35. Погосов В. В. К расчету энергий диссоциации, когезии, образования вакансии, прилипания электронов и потенциала ионизации малых металлических кластеров, содержащих моновакансию / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФММ. — 2017. — Т. 118, № 09. — С. 871 – 882.
36. Погосов В. В. Розмірні залежності енергетичних характеристик заряджених металевих кластерів, що містять моновакансію / В. В. Погосов, **В. І. Рева** // УФЖ. — 2017. — Т. 62, № 9. — С. 786 – 801.
37. Pogosov V. Energetics of charged metal clusters containing vacancies / V. Pogosov, **V. Reva** // J. Chem. Phys. — 2018. — Vol. 148, no. 4. — Pp. 044105–1 – 044105–17.

38. **Рева В. И.** Энергетические характеристики малых металлических кластеров, содержащих вакансию / **В. И. Рева**, В. В. Погосов // ЖТФ. — 2018. — Т. 88, № 2. — С. 183 – 193.
39. Погосов В. В. Вакансионный вклад в работу выхода электронов и позитронов из металла / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. — С. 257–259.
40. **Рева В. И.** Влияние вакансии металла на энергетику позитронов / **В. И. Рева**, В. В. Погосов // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2016”. Запоріжжя, 18–22 квітня 2016. — Т. 1. — С. 274–275.
41. Погосов В. В. Локализация позитронов в вакансиях металлов / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2015”. Запоріжжя, 13–17 квітня 2015. — Т. 1. — С. 325–326.
42. Погосов В. В. Расчет вероятности захвата и скорости аннигиляции позитрона в вакансии металла / В. В. Погосов, А. В. Бабич, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. — С. 259–260.
43. Погосов В. В. Энергетика металлического кластера, содержащего вакансии / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. — С. 261–263.

44. **Рева В. І.** Розмірні залежності енергетичних характеристик заряджених металевих кластерів, що містять моновакансію / **В. І. Рева** // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2017”. Запоріжжя, 18–21 квітня 2017. — Т. 1. — С. 547–549.
45. Triftshäuser W. Defect Structures below the Surface in Metals Investigated by Monoenergetic Positrons / W. Triftshäuser, G. Kögel // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Vol. 48, no. 25. — Pp. 1741 – 1744.
46. Hougham Gareth G. Relative Contributions of Polarizability and Free Volume in Reduction of Refractive Index and Dielectric Constant with Fluorine Substitution in Polyimides by Positron Annihilation Spectroscopy / Gareth G. Hougham, Y. C. Jean // *Macromol. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 215. — Pp. 103 – 110.
47. Warringham R. Insights into the Mechanism of Zeolite Detemplation by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy / R. Warringham, L. Gerschow, A. Zubiaga [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2016. — Vol. 120, no. 44. — Pp. 25451 – 25461.
48. Berko S. Angular Distribution of Annihilation Radiation from Plastically Deformed Aluminum / S. Berko, J. C. Erskine // *Phys. Rev. Lett.* — 1967. — Vol. 19, no. 6. — Pp. 307 – 309.
49. McKenzie I. K. Angular Distribution of Annihilation Radiation from Plastically Deformed Aluminum / I. K. McKenzie, T. L. Khoo, A. B. McDonald, B. T. McKee // *Phys. Rev. Lett.* — 1967. — Vol. 19, no. 17. — Pp. 946 – 948.
50. Нищенко М. М. Позитронная спектроскопия нанопористых металлов / М. М. Нищенко, С. П. Лихторович // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* — 2003. — Т. 1, № 1. — С. 193 – 260.

51. Нищенко М. М. Электронно–позитронная аннигиляция в углеродных нанотрубках / М. М. Нищенко, Е. А. Цапко, Ю. В. Лисунова, Г. П. Приходько // Перспективные материалы. — 2010. — № 5. — С. 86 – 96.
52. Dugdale S. B. Recovering the Fermi surface with 2D-ACAR spectroscopy in samples with defects / S. B. Dugdale, J. Laverock // J. Phys. Conf. Ser. — 2014. — Vol. 505, no. 1. — Pp. 012046–1 – 012046–5.
53. Brorsen K. R. Calculation of Positron Binding Energies and Electron–Positron Annihilation Rates for Atomic Systems with the Reduced Explicitly Correlated Hartree–Fock Method in the Nuclear–Electronic Orbital Framework / K. R. Brorsen, M. V. Pak, S. Hammes-Schiffer // J. Phys. Chem. A. — 2017. — Vol. 121, no. 2. — Pp. 515 – 522.
54. Madansky L. An Attempt to Detect Thermal Energy Positrons / L. Madansky, F. Rasetti // Phys. Rev. — 1950. — Vol. 79, no. 2. — Pp. 397–397.
55. Арефьев К. П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. / К. П. Арефьев, С. А. Воробьев, Е. П. Прокопьев. — Москва: Энергоатомиздат, 1983. — Т. 3. — 88 с.
56. Charlton M. In “Positron Scattering in Gases” / M. Charlton, J. W. Humberston; Ed. by J.W. Humberston, M. R. C. McDowell. — Plenum, New York, 1984. — 165 pp.
57. Tong B. Y. Negative work function of thermal positrons in metals / B. Y. Tong // Phys. Rev. B, PRB. — 1972. — Vol. 5, no. 4. — Pp. 1436 – 1439.
58. Rozenfeld B. The results of study of the anisotropy of free-electrons momenta distribution in Mg, Zn, and Cd by means of the positron annihilation method / B. Rozenfeld, S. Chabik // Appl. Phys. Lett. — 1977. — Vol. 13, no. 1. — Pp. 81 – 85.
59. West R. N. Positron Studies of Condensed Matter / R. N. West; Ed. by B. R. Coles, N. Mott. Monographs on Physics. — Wykeham Publications (London) Ltd., 1973.

60. Frellsen A. F. Mouse Positron Emission Tomography Study of the Biodistribution of Gold Nanoparticles with Different Surface Coatings Using Embedded Copper-64 / A. F. Frellsen, A. E. Hansen, R. I. Jolck [et al.] // ACS Nano. — 2016. — Vol. 10, no. 11. — Pp. 9887 – 9898.
61. Chakravarty R. Industrial-Scale Synthesis of Intrinsically Radiolabeled ^{64}CuS Nanoparticles for Use in Positron Emission Tomography (PET) Imaging of Cancer / R. Chakravarty, S. Chakraborty, R. S. Ningthoujam [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. — 2016. — Vol. 55, no. 48. — Pp. 12407 – 12419.
62. Gullikson E. M. Absence of energy loss in positron emission from metal surfaces / E. M. Gullikson, Jr. Mills, A. P., W. S. Crane, B. L. Brown // Phys. Rev. B, PRB. — 1985. — Vol. 32, no. 8. — Pp. 5484 – 5486.
63. Nielsen B. Study of solids by use of nonthermalized positrons / B. Nielsen, K. G. Lynn, Y. Chen // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 57, no. 14. — Pp. 1789 – 1792.
64. Lynn K. G. Trapping of nonthermal positrons in metals / K. G. Lynn, T. McKay, B. Nielsen // Phys. Rev. B, PRB. — 1987. — Vol. 36, no. 13. — Pp. 7107 – 7110.
65. McMullen T. Resonance trapping of nonthermal positrons / T. McMullen, M. J. Stott // Phys. Rev. B, PRB. — 1986. — Vol. 34, no. 12. — Pp. 8985 – 8988.
66. Puska M. J. Positron trapping rate into small vacancy clusters and light substitutional impurities / M. J. Puska, M. Manninen // J. Phys. Condens. Matter. — 1987. — Vol. 17, no. 11. — Pp. 2235–2248.
67. Jensen K. O. Positron thermalization and non-thermal trapping in metals / K. O. Jensen, A. B. Walker // J. Phys. Condens. Matter. — 1990. — Vol. 2, no. 49. — Pp. 9757 – 9775.

68. de Heer W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models / W. A. de Heer // *Rev. Mod. Phys.* — 1993. — Vol. 65, no. 3. — Pp. 611 – 676.
69. Brack M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches / M. Brack // *Rev. Mod. Phys.* — 1993. — Vol. 65, no. 3. — Pp. 677 – 732.
70. Halder A. Nanocluster ionization energies and work function of aluminum, and their temperature dependence / A. Halder, V. V. Kresin // *J. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 143, no. 16. — Pp. 164313 – 164313–15.
71. Kostko O. Photoelectron spectroscopy of mass-selected sodium, coinage metal and divalent metal cluster anions / O. Kostko. — Breisgau, 2007. — 203 pp.
72. Низкотемпературная калориметрия / Под ред. Ю. В. Мамонова, В. З. Новикова. — Улыбина, С. А. изд. — Москва: Мир, 1971. — 264 с.
73. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения) / Л.А. Резницкий. — Москва: Изд-во МГУ, 1981. — 182 с.
74. Гаджиев С. Н. Бомбовая калориметрия / С. Н. Гаджиев. — Москва: Химия, 1988. — 187 с.
75. Schmidt M. Experimental Determination of the Melting Point and Heat Capacity for a Free Cluster of 139 Sodium Atoms / M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Vol. 79, no. 1. — Pp. 99 – 102.
76. Schmidt M. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters / M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. and Haberland // *Nature*. — 1998. — Vol. 393, no. 6682. — Pp. 238 – 240.
77. Campbell E. E. B. The Physics and Chemistry of Clusters / E. E. B. Campbell, M. Larsson. — World Scientific, 2001. — 340 pp.

78. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва: Физматлит, 2003. — Т. 5 из *Теоретическая физика*. — 616 с.
79. Thirring W. Systems with negative specific heat / W. Thirring // *Z. Phys.* — 1970. — Vol. 235, no. 4. — Pp. 339 – 352.
80. Lynden-Bell D. Negative specific heat in astronomy, physics and chemistry / D. Lynden-Bell // *Physica A*. — 1999. — Vol. 263, no. 1-4. — Pp. 293 – 304.
81. van Hove L. Quelques Propriétés Générales De l'intégrale De Configuration D'un Système De Particules Avec Interaction / L. van Hove // *Physica*. — 1949. — Vol. 15, no. 11. — Pp. 951 – 961.
82. Bixon M. and Jortner J. Energetic and thermodynamic size effects in molecular clusters / J. Bixon, M. and Jortner // *J. Chem. Phys.* — 1989. — Vol. 91, no. 3. — Pp. 1631 – 1642.
83. Labastie P. Statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition / P. Labastie, R. L. Whetten // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65, no. 13. — Pp. 1567 – 1570.
84. Gross D. H. E. Statistical decay of very hot nuclei-the production of large clusters / D. H. E. Gross // *Rep. Prog. Phys.* — 1990. — Vol. 53, no. 5. — Pp. 605 – 658.
85. Cleveland C. L. Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif / C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Vol. 79, no. 10. — Pp. 1873 – 1876.
86. Calvo F. Mechanisms of phase transitions in sodium clusters: From molecular to bulk behavior / F. Calvo, F. Spiegelmann // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 112, no. 6. — Pp. 2888 – 2908.
87. Schmidt M. Caloric Curve across the Liquid-to-Gas Change for Sodium Clusters / M. Schmidt, T. Hippler, J. Donges [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Vol. 87, no. 20. — Pp. 203402 – 203402-4.

88. Pawlow P. Z. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers / P. Z. Pawlow // Z. Phys. Chem. — 1909. — Vol. 65. — Pp. 545 – 548.
89. Buffat Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J. P. Borel // Phys. Rev. A. — 1976. — Vol. 13, no. 6. — Pp. 2287 – 2298.
90. Defay R. Surface tension and adsorption / R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D. H. Everett. — Longmans, Green, London, 1966. — 432 pp.
91. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквист, Н. Марч. — Москва: Мир, 1959. — 400 с.
92. Кацнельсон А. А. Электронная теория конденсированных сред / А. А. Кацнельсон, В. С. Степанюк, О. Ф. Фарберович, А. Сас. — Москва: МГУ, 1990. — 277 с.
93. Киржниц Д. А. Статистическая модель вещества / Д. А. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, Г. В. Шпатаковская // УФН. — 1975. — Т. 117, № 1. — С. 3 – 47.
94. Perdew J. P. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system / J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 54, no. 23. — Pp. 16533 – 16539.
95. Perdew J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B, PRB. — 1981. — Vol. 23, no. 10. — Pp. 5048 – 5079.
96. Perdew J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B, PRB. — 1992. — Vol. 45, no. 23. — Pp. 13244 – 13249.
97. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — P. B864.

98. Mermin N. D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas / N. D. Mermin // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 137. — P. A1441.
99. Ceperley D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Vol. 45, no. 7. — Pp. 566 – 569.
100. Iakubov I. T. Towards a theory of self-compressed metallic clusters. Model of stabilized jellium / I. T. Iakubov, V. V. Pogosov // *Physica A.* — 1995. — Vol. 214, no. 2. — Pp. 287 – 294.
101. Kiejna A. On the temperature dependence of the ionization potential of self-compressed solid- and liquid-metallic clusters / A. Kiejna, V. V. Pogosov // *J. Phys. Condens. Matter.* — 1996. — Vol. 23, no. 8. — Pp. 4245 – 4257.
102. Pogosov V.V. Toward the Theory of Electron and Positron States in Dielectric Clusters / V.V. Pogosov, W.V. Pogosov, D.P. Kotlyarov // *J. Exp. Theor. Phys.* — 2000. — Vol. 90, no. 5. — Pp. 908 – 918.
103. Погосов В.В. О поверхностном натяжении малых металлических частиц / В.В. Погосов // *ФТТ.* — 1993. — Т. 35, № 4. — С. 1010 – 1021.
104. Perdew J. P. Simple theories for simple metals: face-dependent surface energies and work functions / J. P. Perdew // *Prog. Surf. Sci.* — 1995. — Vol. 48. — Pp. 245 – 257.
105. Babich A. V. Effects of electron levels broadening and electron temperature in tunnel structures based on metal nanoclusters / A. V. Babich, V. V. Pogosov // *Surf. Sci.* — 2010. — Vol. 604, no. 2. — Pp. 210 – 216.
106. Bardeen J. Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer / J. Bardeen // *Phys. Rev.* — 1936. — Vol. 49, no. 9. — Pp. 653 – 663.
107. Baladrón C. Size effects on the vacancy-formation energy of small sodium clusters in the jellium model / C. Baladrón, J. A. Alonso, M. P. Iñiguez // *Phys. Rev. B, PRB.* — 1988. — Vol. 37, no. 14. — Pp. 8436 – 8439.

108. Itoh M. Ab initio calculations of the stability of a vacancy in Na clusters and correlation with melting / M. Itoh, V. Kumar, Y. Kawazoe // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 73, no. 3. — Pp. 035425–1–035425–5.
109. Selim F. A. Identification of defects in $Y_3Al_5O_{12}$ crystals by positron annihilation spectroscopy / F. A. Selim, D. Solodovnikov, M. H. Weber, K. G. Lynn // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 91, no. 10. — Pp. 104105 – 104105–3.
110. Danielson J. R. Plasma and trap-based techniques for science with positrons / J. R. Danielson, D. H. E. Dubin, R. G. Greaves, C. M. Surko // *Rev. Mod. Phys.* — 2015. — Vol. 87, no. 1. — Pp. 247 – 306.
111. Бабич А. В. О вакансии в металле / А. В. Бабич, П. В. Вакула, В. В. Погосов // *ФТТ*. — 2014. — Т. 56, № 5. — С. 841 – 847.
112. Бабич А. В. О позитроне в металле / А. В. Бабич, П. В. Вакула, В. В. Погосов // *ФТТ*. — 2014. — Т. 56, № 9. — С. 1671 – 1679.
113. Бабич А. В. Квантовая металлическая пленка в диэлектрическом окружении / А. В. Бабич, В. В. Погосов // *ФТТ*. — 2013. — Т. 55, № 1. — С. 177 – 185.
114. Погосов В. В. О влиянии зонной структуры диэлектриков и сил изображения на спектральные характеристики металл-диэлектрических пленочных систем / В. В. Погосов, А. В. Бабич, П. В. Вакула // *ФТТ*. — 2013. — Т. 55, № 10. — С. 2004 – 2007.
115. Штремель М. В. Прочность сплавов. Дефекты / М. В. Штремель. — Москва: Металлургия, 1982. — 278 с.
116. Орлов А. Н. Энергии точечных дефектов / А. Н. Орлов, Ю. В. Трушин. — Москва: Энергоатомиздат, 1983. — 81 с.
117. Gullikson E. M. Positron deformation potential and the temperature dependence of the electron and positron work functions / E. M. Gullikson, A. P. Mills // *Phys. Rev. B, PRB*. — 1987. — Vol. 35, no. 16. — Pp. 8759 – 8762.

118. Durakiewicz T. Thermal work function shifts for polycrystalline metal surfaces / T. Durakiewicz, A. J. Arko, J. J. Joyce [et al.] // *Surf. Sci.* — 2001. — Vol. 478, no. 1. — Pp. 72 – 82.
119. Гладких Н. Т. Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них / Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь, С. И. Богатыренко // *ЖТФ.* — 2010. — Т. 80, № 11. — С. 111 – 114.
120. Qi W. H. Vacancy formation energy of small particles / W. H. Qi, M. P. Wang // *J. Mater. Sci.* — 2004. — Vol. 39, no. 7. — Pp. 2529 – 2530.
121. Томчук П. М. Эмиссия горячих электронов из тонких металлических пленок / П. М. Томчук, Р. Д. Федорович // *ФТТ.* — 1966. — Т. 8, № 2. — С. 276 – 278.
122. Makkonen I. Energetics of positron states trapped at vacancies in solids / I. Makkonen, M. J. Puska // *Phys. Rev. B, PRB.* — 2007. — Vol. 76, no. 5. — Pp. 054119 – 054119–10.
123. Levine J. D. Adsorption physics of metals partially covered by metallic particles. II desorption rates of atoms and ions / J. D. Levine, E. P. Gyftopoulos // *Surf. Sci.* — 1964. — Vol. 1, no. 3. — Pp. 225 – 241.
124. Fu Z. Spectroscopy and electronic structure of jet-cooled Al_2 / Z. Fu, G. W. Lemire, G. A. Bishea, M. D. Morse // *J. Chem. Phys.* — 1990. — Vol. 93, no. 12. — Pp. 8420 – 8441.
125. Perdew J. P. Liquid-drop model for crystalline metals: Vacancy-formation, cohesive, and face-dependent surface energies / J. P. Perdew, Y. Wang, E. Engel // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Vol. 66, no. 4. — Pp. 508 – 511.
126. Pimpinelli A. What does an evaporating surface look like? / A. Pimpinelli, J. Villain // *Physica A.* — 1994. — Vol. 204, no. 1. — Pp. 521 – 542.
127. Gramsch E. Positron diffusion in solid and liquid metals / E. Gramsch, K. G. Lynn, J. Throwe, I. Kanazawa // *Phys. Rev. B, PRB.* — 1999. — Vol. 59, no. 22. — Pp. 14282 – 14301.

128. Погосов В. В. О работе выхода позитрона из металла с диэлектрическим покрытием / В. В. Погосов, А. В. Бабич, П. В. Вакула, А. Г. Кравцова // ЖТФ. — 2011. — Т. 81, № 11. — С. 150 – 151.
129. Seidl M. Ionization energy and electron affinity of a metal cluster in the stabilized jellium model: Size effect and charging limit / M. Seidl, J. P. Perdew, M. Brajczewska, C. Fiolhais // J. Chem. Phys. — 1998. — Vol. 108, no. 19. — Pp. 8182 – 8189.
130. Amelinckx S. Encyclopedia of Materials Science and Engineering / S. Amelinckx, D. Van Dyck; Ed. by R. W. Cahn. — New York: Pergamon, 1985.
131. Martin T. P. Shells of atoms / T. P. Martin // Phys. Rep. — 1996. — Vol. 273, no. 4. — Pp. 199 – 241.
132. Bardeen J. An Improved Calculation of the Energies of Metallic Li and Na / J. Bardeen // J. Chem. Phys. — 1938. — Vol. 6, no. 7. — Pp. 367 – 371.
133. Cohen M. H. Electron effective mass in solids – A generalization of bardeen’s formula / M. H. Cohen, F. S. Ham // J. Phys. Chem. Solids. — 1960. — Vol. 16, no. 3. — Pp. 177 – 183.
134. Stott M. J. New approach to the positron distribution in metals and alloys / M. J. Stott, P. Kubica // Phys. Rev. B, PRB. — 1975. — Vol. 11, no. 1. — Pp. 1 – 10.
135. Pogosov V.V. Calculation of surface-tension size correction of ultradisperse metallic particles / V.V. Pogosov // Phys. Solid State. — 1994. — Vol. 36, no. 9. — Pp. 1371 – 1376.
136. Freysoldt C. First-principles calculations for point defects in solids / C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel [et al.] // Rev. Mod. Phys. — 2014. — Vol. 86, no. 1. — Pp. 253 – 305.
137. Hoffmann M. A. Photoelectron spectroscopy of Al_{32000}^- : Observation of a “Coulomb staircase” in a free cluster / M. A. Hoffmann, G. Wrigge,

- B. V. Issendorff // *Phys. Rev. B, PRB.* — 2002. — Vol. 66, no. 4. — Pp. 041404 – 041404–3.
138. Kawabata A. Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma Resonance Absorption / A. Kawabata, R. Kubo // *J. Soc. Jap.* — 1966. — Vol. 21. — P. 1765.
 139. Pogosov V. V. Energetics of metal slabs and clusters: The rectangular-box model / V. V. Pogosov, V. P. Kurbatsky, E. V. Vasyutin // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 71, no. 19. — Pp. 195410–1–195410–11.
 140. Ziesche P. Spherical voids in the stabilized jellium model: Rigorous theorems and pade representation of the void-formation energy / P. Ziesche, J. P. Perdew, C. Fiolhais // *Phys. Rev. B, PRB.* — 1994. — Vol. 49, no. 12. — Pp. 7916 – 7928.
 141. Alonso J. A. Surface energy of liquid metals at the melting temperature related to bulk liquid structure / J. A. Alonso, N. H. March // *Surf. Sci.* — 1985. — Vol. 160, no. 2. — Pp. 509 – 516.
 142. Safaei A. Cohesive energy and physical properties of nanocrystals / A. Safaei // *Philos. Mag.* — 2011. — Vol. 91, no. 10. — Pp. 1509 – 1539.
 143. Luo W. Substrate effect on the melting temperature of gold nanoparticles / W. Luo, K. Su, K. Li [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 136, no. 23. — Pp. 234704 – 234704–6.
 144. Chandra J. Diameter-dependent thermodynamic and elastic properties of metallic nanoparticles / J. Chandra, K. Kholiya // *Mod. Phys. Lett. B.* — 2015. — Vol. 29, no. 8. — Pp. 1550025 – 1550025–16.
 145. Булавин Л.А. Роль вакансий сильнодеформированного кристалла в процессе плавления / Л.А. Булавин, О.Ю. Актан, Забашта Ю.Ф. // *ФТТ.* — 2010. — Т. 52, № 4. — С. 662 – 667.
 146. Магомедов М. Н. О размерной зависимости параметров плавления кремния / М. Н. Магомедов // *ЖТФ.* — 2016. — Т. 86, № 5. — С. 92 – 95.

147. Qi W. Nanoscopic Thermodynamics / W. Qi // *Acc. Chem. Res.* — 2016. — Vol. 49, no. 9. — Pp. 1587 – 1595.
148. Breaux G. A. Melting, Premelting, and Structural Transitions in Size-Selected Aluminum Clusters with around 55 Atoms / G. A. Breaux, C. M. Neal, B. Cao, M. F. Jarrold // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94, no. 17. — Pp. 173401 – 173401–4.
149. Hock C. Premelting and Postmelting in Clusters / C. Hock, C. Bartels, S. Straßburg [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102, no. 4. — Pp. 043401 – 043401–4.
150. Starace A. K. Melting of size-selected aluminum nanoclusters with 84–128 atoms / A. K. Starace, B. Cao, O. H. Judd [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132, no. 3. — Pp. 034302 – 034302–9.
151. Zamith S. Two-step melting of Na_{41}^+ / S. Zamith, P. Labastie, F. Chirot, J.-M. L'Hermite // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 133, no. 15. — Pp. 154501 – 154501–5.
152. Yang C. C. Investigation of cohesive energy effects on size-dependent physical and chemical properties of nanocrystals / C. C. Yang, S. Li // *Phys. Rev. B, PRB.* — 2007. — Vol. 75, no. 16. — Pp. 165413 – 165413–5.
153. Hendy S. C. A thermodynamic model for the melting of supported metal nanoparticles / S. C. Hendy // *Nanotechnology.* — 2007. — Vol. 18, no. 17. — Pp. 175703 – 175703–4.
154. Guisbiers G. Size-Dependent Materials Properties Toward a Universal Equation / G. Guisbiers // *Nanoscale Res. Lett.* — 2010. — Vol. 5, no. 7. — Pp. 1132 – 1136.
155. Yannouleas C. Electronic shell effects in triaxially deformed metal clusters: A systematic interpretation of experimental observations / C. Yannouleas, U. Landman // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51, no. 3. — Pp. 1902–1917.

156. Vieira A. Comparison of the spherically averaged pseudopotential model with the stabilized jellium model / A. Vieira, M. Begoña T., C. Fiolhais, L. C. Balbás // J. Phys. B. — 1997. — Vol. 30, no. 15. — Pp. 3583–3596.
157. Akola J. Aluminum cluster anions: Photoelectron spectroscopy and *ab initio* simulations / J. Akola, M. Manninen, H. Häkkinen [et al.] // Phys. Rev. B, PRB. — 2000. — Vol. 62, no. 19. — Pp. 13216 – 13228.
158. Chacko S. First principles calculations of melting temperatures for free Na clusters / S. Chacko, D. G. Kanhere, S. A. Blundell // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71, no. 15. — Pp. 155407–1–155407–6.
159. Aguadoa A. Structures and stabilities of Al_n^+ , Al_n , and Al_n^- ($n = 13$ – 34) clusters / A. Aguadoa, J. M. López // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 130, no. 12. — Pp. 064704 – 064704–9.
160. Dugourd Ph. Size dependence of sodium and lithium clusters ionization potentials / Ph. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie [et al.] // J. Phys. IV France. — 1991. — Vol. 1, no. C7. — Pp. 509 – 512.
161. Pogosov V. V. On the tension of curved metal surface / V. V. Pogosov // Solid State Commun. — 1994. — Vol. 89, no. 12. — Pp. 1017 – 1021.
162. Starace A. K. Electronic effects on melting: Comparison of aluminum cluster anions and cations / A. K. Starace, C. M. Neal, B. Cao [et al.] // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 131, no. 4. — Pp. 044307 – 044307–11.
163. Pogosov V. V. Sum-rules and energy characteristics of small metal particle / V. V. Pogosov // Solid State Commun. — 1990. — Vol. 75, no. 12. — Pp. 469 – 472.
164. Bréchnignac C. Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions / C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner // J. Chem. Phys. — 1989. — Vol. 90, no. 3. — Pp. 1492 – 1498.
165. Ray U. Photodissociation kinetics of aluminum cluster ions: Determination of cluster dissociation energies / U. Ray, M. F. Jarrold, J. E. Bower, J. S. Kraus // J. Chem. Phys. — 1989. — Vol. 91, no. 5. — Pp. 2912 – 2921.

166. Bréchnignac C. Dissociation pathways and binding energies of lithium clusters from evaporation experiments / C. Bréchnignac, H. Busch, Ph. Cahuzac, J. Leygnier // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 101, no. 8. — Pp. 6992 – 7002.
167. Sinder M. Cluster model of the energy of vacancy formation in metals / M. Sinder, D. Fuks, J. Pelleg // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50, no. 5. — Pp. 2775–2779.
168. Delavari H. Effects of particle size, shape and crystal structure on the formation energy of Schottky vacancies in free-standing metal nanoparticles: A model study / H. Delavari, H. R. Madaah Hosseinia, A. Simchia // Physica B. — 2011. — Vol. 406, no. 20. — Pp. 3777 – 3780.
169. Yakubov I. T. Thermodynamical Characteristics of Liquid Metal Droplets / I. T. Yakubov, A. G. Khrapak, V. V. Pogosov, S. A. Trigger // Phys. Status Solidi. — 1988. — Vol. 145, no. 2. — Pp. 455 – 466.

Додаток А

Список публікацій за темою дисертації

I. Праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Бабич А. В. О локализации позитронов в вакансиях металла / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФТТ. — 2015. — Т. 57, № 11. — С. 2081 – 2089.
2. Бабич А. В. Расчет вероятности захвата позитрона вакансией металла и оценка вакансионного вклада в работы выхода электронов и позитронов / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФММ. — 2016. — Т. 117, № 3. — С. 215 – 223.
3. Бабич А. В. Оценка вакансионного вклада в работу выхода электронов и позитронов из металлов / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Письма в ЖТФ. — 2016. — Т. 42, № 20. — С. 11 – 17.
4. Погосов В. В. Робота виходу електронів з металу та потенціал іонізації металевого кластеру, що містить вакансії / В. В. Погосов, **В. І. Рева** // Металлофизика и новейшие технологии. — 2017. — Т. 39, № 3. — С. 285 – 308.
5. Погосов В. В. Потенциал ионизации металлического кластера, содержащего вакансии / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФТТ. — 2017. — Т. 59, № 6. — С. 1043 – 1050.
6. Погосов В. В. К расчету энергий диссоциации, когезии, образования вакансии, прилипания электронов и потенциала ионизации малых металлических кластеров, содержащих моновакансию / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФММ. — 2017. — Т. 118, № 09. — С. 871 – 882.
7. Погосов В. В. Розмірні залежності енергетичних характеристик заряджених металевих кластерів, що містять моновакансію / В. В. Погосов, **В. І. Рева** // УФЖ. — 2017. — Т. 62, № 9. — С. 786 – 801.

8. Pogosov V. Energetics of charged metal clusters containing vacancies / V. Pogosov, **V. Reva** // J. Chem. Phys. — 2018. — Vol. 148, no. 4. — Pp. 044105–1 – 044105–17.

9. **Рева В. И.** Энергетические характеристики малых металлических кластеров, содержащих вакансию / **В. И. Рева**, В. В. Погосов // ЖТФ. — 2018. — Т. 88, № 2. — С. 183 – 193.

II. Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

10. Погосов В. В. Локализация позитронов в вакансиях металлов / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2015”. Запоріжжя, 13–17 квітня 2015. — Т. 1. — С. 325–326.

11. **Рева В. И.** Влияние вакансии металла на энергетику позитронов / **В. И. Рева**, В. В. Погосов // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2016”. Запоріжжя, 18–22 квітня 2016. — Т. 1. — С. 274–275.

12. Погосов В. В. Вакансионный вклад в работу выхода электронов и позитронов из металла / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. — С. 257–259.

13. Погосов В. В. Расчет вероятности захвата и скорости аннигиляции позитрона в вакансии металла / В. В. Погосов, А. В. Бабич, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. — С. 259–260.

14. Погосов В. В. Энергетика металлического кластера, содержащего вакансии / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної

науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. — С. 261–263.

15. **Рева В. І.** Розмірні залежності енергетичних характеристик заряджених металевих кластерів, що містять моновакансію / **В. І. Рева** // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки — 2017”. Запоріжжя, 18–21 квітня 2017. — Т. 1. — С. 547–549.

Додаток Б

Діелектрична функція

Діелектрична функція неоднорідно взаємодіючого електронного газу може бути записана у вигляді [169]:

$$\epsilon(q, r) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi_{ee}(q, r).$$

Якщо через

$$\Pi_0(q) = -\frac{m_e k_F}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1 - \xi^2}{4\xi} \ln \left| \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right| \right), \quad \xi = \frac{2q}{k_F},$$

позначити поляризаційну функцію в наближенні хаотичних фаз, то

$$\Pi_{ee}(q, r) = \frac{\Pi_0(q)}{1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} G_c(q, r) \Pi_0(q)},$$

де

$$G_c(q, r) = -\frac{q^2}{4\pi e^2} \left(2 \frac{d\varepsilon_{xc}}{dn_e} + n_e \frac{d^2 \varepsilon_{xc}}{dn_e^2} + g(n_e) q^2 \right),$$

описує вплив електрон-електронних кореляцій. В атомних одиницях Хартрі функцію $g(n_e)$ можна записати:

$$g(n_e) \approx r_s^4 \left(0.0216 + \frac{0.01302}{r_s} + \frac{0.0349}{r_s^2} \right), \quad \frac{4}{3} \pi r_s^3(r) n_e(r) = 1,$$

де ε_{xc} – обмінно-кореляційна енергія на один електрон газу концентрації $n_e(r)$.

Додаток В

Примітки до програми

Розрахунки проводилися в атомній системі одиниць Хартрі ($e = m = \hbar = 1$). Крок дискретизації по координаті N_r становить приблизно $0.002 a_0$. Чисельне інтегрування рівняння Шредінгера, для пошуку хвильових функцій проводилося методом Нумерова. Початкове наближення має вигляд:

$$n(r) = \begin{cases} \bar{n}_0, & r \leq R_N, \\ 0, & r > R_N \end{cases}$$

$$v_{\text{eff}}(r) = \begin{cases} \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} + v_{\text{xc}} - 4 \text{ eB}, & r \leq R_N, \\ 0, & r > R_N, \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}}}{5r_s^2} - \frac{\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}}}{4r_s} - \frac{0.1423r_s}{3} \frac{\left(\frac{1.0529}{2\sqrt{r_s}} + 0.3334\right)}{\left(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s\right)^2}$$

$$v_{\text{xc}} = -\sqrt[3]{\frac{3\bar{n}_0}{\pi}} - \frac{0.1423}{u} \left(1 + \frac{1}{u} \left(\frac{c_1}{6\sqrt[6]{\bar{n}_0}} + \frac{c_2}{3\sqrt[3]{\bar{n}_0}}\right)\right)$$

$$u = 1 + \frac{c_1}{\sqrt[6]{\bar{n}_0}} + \frac{c_2}{\sqrt[3]{\bar{n}_0}}, \quad c_1 = 1.0529\sqrt[6]{\frac{3}{4\pi}}, \quad c_2 = 0.3334\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}},$$

$$r_c = \sqrt{-\frac{2}{15}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}}r_s + \frac{1}{6\pi}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}}r_s^2 + \frac{1}{5}Z^{\frac{2}{3}}r_s^2 + \frac{0.2846r_s^4}{9} \frac{\left(\frac{1.0529}{2\sqrt{r_s}} + 0.3334\right)}{\left(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s\right)^2}}$$

Далі, на наступному кроці, вважаючи, що $n(r_s) = 3/(4\pi r_s^3)$, а r_s залежить від координати r ($r_s \rightarrow \infty$ при $r \gg R$), у всіх виразах [за винятком доданка $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}}$ та $\Delta\bar{\epsilon}$] використовуємо заміну $\bar{n}_0 \rightarrow n(r)$, $r_s \rightarrow r_s(r)$.

Вирішення рівняння (3.15) у сферичних координатах з граничними умовами $d\phi(r)/dr|_{r=\infty} = 0$ та $\phi(\infty) = 0$ має вигляд

$$\phi(r) = 4\pi e \left\{ \frac{1}{r} \int_0^r dr' r'^2 [n(r') - \rho(r')] + \int_r^\infty dr' r' [n(r') - \rho(r')] \right\}. \quad (\text{B.2})$$

На першій ітерації використовується вираз (B.2) з електронною концентрацією, розрахованою для (B.1). При подальшому використанні цього виразу, зміна $v_{\text{eff}}(r)$ буде настільки великою, що може призвести до нестійкості рішення. Для забезпечення збіжності ітераційного процесу, ми змушені використовувати штучний прийом зв'язку розрахованих профілів на n -й та $(n - 1)$ -й ітерації, а також точного вираження (B.2):

$$\phi_n(r) = a\phi_{n-1}(r) + b\phi(r),$$

де значення вагових коефіцієнтів a та b пов'язані співвідношенням $a + b = 1$. Для малих кластерів ($N < 10$) початкові значення a та b вибираються рівними 0.7 та 0.3, відповідно. В інших випадках використовується $b = 3/N$. Однак у міру збільшення числа ітерацій, якщо воно перевищує 200, вибір b вимагає модифікації.

Введемо величину $\Delta v_{\text{eff}}(r)$ – сумарна зміна профілю $v_{\text{eff}}(r)$ на даній ітерації. Для коефіцієнта $\eta \equiv \Delta v_{\text{eff}}/N_r$ критичне значення $\eta_{cr} \approx 8 \cdot 10^{-19}$ а.о. η_{cr} – є емпірично визначеним певним граничним значенням, при якому розрахована зміна профілю стає порівняним з чисельною помилкою цього обчислення. Таким чином, вона характеризує максимальну точність, з якою може бути обчислений профіль при обраному типі даних (80-ти бітному *long double*, точність 19-20 десятичних знаків). Остаточо:

$$\left\{ \begin{array}{l} b = b/250, \eta > 8 \cdot 10^{-11}, \\ b = b/100, 8 \cdot 10^{-11} \geq \eta > 8 \cdot 10^{-16}, \\ b = b/10, \eta \leq 8 \cdot 10^{-16} \end{array} \right.$$

на кожній сотій ітерації.

Граничними умовами для вирішення рівняння Шредінгера є рівність нулю радіальної хвильової функції на початку координат і на нескінченності. Пошук власних значень хвильових функцій проводився методом пристрілювання, спочатку інтервал енергій розбивається на 200 рівновіддалених точок (значень енергії), для кожної з яких знаходиться хвильова фун-

кція, що розраховується від початку координат (центра кластера). Сигналізуючим параметром, в даному випадку, є значення хвильової функції в останній розрахованій точці ($r \approx R + 900 a_0$). Ці значення зберігаються в масив, після заповнення якого проводиться перевірка на зміну знака між сусідніми комірками, в результаті цієї перевірки формується масив, що містить покажчики на відповідні інтервали енергій, в яких знаходяться власні значення хвильових функцій, знаходження точних значень яких здійснюється методом половинного ділення.

Однак точності long double не вистачає для отримання повної хвильової функції. Тому повна хвильова функція виходить з 2 частин: перша розраховується від початку координат під час пошуку власних значень (в цьому випадку враховується лише знак хвильової функції під останній точці, а пошук здійснюється до тих пір, поки значення енергії не перестане змінюватися, в силу обмеженої точності); друга розраховується з тим же значенням енергії з найдальшої точки, обидві вони зшиваються в точці, віддаленій від початку координат на відстань $R + r_0/2$, після чого розраховується нормування.

Для знаходження електронної густини необхідно розподілити електрони по енергетичних рівнях, заповнення відбувається таким чином, щоб повна енергія системи була мінімальна.

Ітераційний процес повторюється до тих пір, поки не буде досягнуто η_{cr} , чи не буде перевищено задане число ітерацій (їх число приймалося 2500, однак процес збіжності зазвичай закінчується на $700 \div 1100$ ітераціях).

Після завершення ітераційного процесу розраховується обмінно-кореляційна енергія [95]

$$E_{xc}[n] = -\frac{0.1423}{1 + \frac{c_1}{\sqrt[6]{n(r)}} + \frac{c_2}{\sqrt[3]{n(r)}}} - \frac{3}{4\pi} \sqrt[3]{3\pi^2 n(r)}.$$

і повна енергія кластера за формулою (1.19).