

# Структура и колебательные свойства кластеров кобальта ( $n \leq 20$ )

© С.Д. Борисова, Г.Г. Русина, Е.В. Чулков\*,\*\*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Томск, Россия

\* Donostia International Physics Center,  
San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain

\*\* Departamento de Fisica de Materiales,  
Centro Mixto CSIC–UPV/EHU,  
Facultad de Ciencias Quimicas,  
Universidad del Pais Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea,  
San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain

E-mail: svbor@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2009 г.)

С использованием межатомного потенциала взаимодействия, полученного в приближении сильной связи, рассчитаны энергии связи и колебательные частоты свободных малых кластеров кобальта до двадцати атомов включительно. Показана определяющая роль минимальной частоты колебаний кластера в оценке его динамической устойчивости. На основании анализа энергетических параметров и колебаний кластера показано, что для Co стабильными являются кластеры с числом атомов  $n = 4, 6, 13$  и  $19$ .

## 1. Введение

С повышением уровня исследований в области сканирующей туннельной микроскопии и в связи с появившейся возможностью выращивать разнообразные кластеры на металлических подложках интерес к малым кластерам в последние годы значительно возрос [1–5]. Он вызван их уникальными физическими и химическими свойствами, которые очень чувствительны к размеру кластера. Большое внимание уделяется кластерам переходных металлов — как самостоятельным объектам исследования, так и для последующего их изучения на подложках. Кластеры переходных металлов, таких как Fe, Co и Ni, широко исследованы экспериментально [6–8] и теоретически [9–13]. Связано это с особенностями их электронного строения и тем фактом, что они обладают уникальными магнитными свойствами как в свободном состоянии, так и на подложках [14–16]. Кластеры переходных металлов также представляют интерес и для химиков, поскольку проявляют каталитическую активность в различных химических реакциях (гидрирования, изомеризации и др.) [17]. Еще одной причиной активного изучения кластеров переходных металлов является то, что к ним применимы хорошо известные и достаточно наглядные теоретические модели и уже существующие методы расчета в теории многих тел [18,19]. Информацию об основных геометрических структурах малых кластеров переходных металлов обычно получают из экспериментов по химическому зондированию [20,21] и фотоэлектронной спектроскопии [22–24]. Например, для кластеров Co большого размера ( $n = 55–120$ ) на основе их реакции с аммонием и водой было показано предпочтительное образование кластеров с икосаэдрической структурой [22]. Однако для кластеров Co среднего размера ( $20 \leq n \leq 55$ ) такое изучение затруднено, так как вся информация о структуре основывается на не прямых

измерениях, и эти кластеры оказываются большими для исследования спектроскопической техникой, но малыми для определения электронным микроскопом. Высокоточные спектроскопические характеристики получены только для димеров Fe, Co, Ni, определены их длины связи и частоты колебания [25,26]. Поэтому основные данные по структуре и энергетике малых кластеров Fe, Co и Ni были получены из теоретических исследований. Расчеты показали, что наиболее устойчивые конфигурации малых кластеров связаны с заполнением электронных оболочек и с симметрией межатомных связей [9–12,23]. В работе [10] с использованием расчетов *ab initio*, основанных на теории функционала плотности, исследовались различные стабильные структуры малых кластеров Co ( $n = 2–20$ ). Для кластеров с  $n = 15–20$  предпочтительным оказался рост гексагональных структур. Однако проведенные в работе [9] расчеты энергии связи с использованием самосогласованного метода сильной связи для кластера с  $n = 10–60$  показали, что большей стабильностью обладает икосаэдрическая структура. Наблюдающееся расхождение в определении стабильности кластера с помощью учета только электронной составляющей показывает необходимость учета и динамики кластера, поскольку она играет большую роль в системах со значительной поверхностной составляющей. Известно, что динамическая устойчивость поверхности определяется амплитудой колебаний поверхностных атомов, т.е. чем меньше амплитуда (выше частота), тем устойчивее поверхность [27–29]. Исходя из этого факта полагают, что динамическая устойчивость кластеров будет определяться максимальной частотой колебания кластера (определяемой максимальными связями) [30]. Анализ имеющихся работ по стабильности кластеров показал, что с точки зрения динамики устойчивость кластеров на сегодняшний день практически не исследована. Имеется лишь несколько экспериментальных и теоретических

работ [8,11,12]. Колебания малых кластеров кобальта изучались в [11] для  $n \leq 5$  и [12] для  $n \leq 6$ , но частота колебания димера, полученная в этих работах, существенно отличается от экспериментального значения. Наилучшее согласие с экспериментальными данными для димера было получено в работе [31]. В приближении сильной связи авторы подробно исследовали колебания как свободных кластеров Co ( $n \leq 3$ ), так и кластеров на поверхностях Cu(111), Cu(110) и Cu(001). Что касается колебаний кластеров большего размера, то они не были исследованы ни экспериментально, ни теоретически, и анализа на динамическую устойчивость кластеров не проводилось. Связано это прежде всего с трудностями как экспериментального, так и расчетного характера.

В настоящей работе проводится расчет равновесных расстояний, длин связи и частот колебаний свободных кластеров кобальта с числом атомов  $n \leq 20$ . Проанализирована динамическая устойчивость возможных метастабильных и стабильных структур для каждого размера кластера.

## 2. Метод расчета

Расчет равновесной кристаллической структуры и колебательных характеристик малых кластеров кобальта проводился с использованием потенциалов межатомного взаимодействия, полученных в методе сильной связи ТВА (tight-binding approximation) [32]. Подробное описание приложения этого метода к расчету колебательных характеристик представлено в работе [33]. В данном методе общая энергия системы представлена как сумма зонной энергии (вклад, отвечающий притяжению атомов)  $E_B$  и энергии отталкивания  $E_R$  атомов

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U_i = \sum_i (E_B^i + E_R^i), \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем атомам системы. Зонная энергия определяется многочастичными межатомными взаимодействиями вида

$$E_B^i = - \left( \sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp[-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)] \right)^{1/2}, \quad (2)$$

отталкивающий член описывается парным модифицированным потенциалом отталкивания Борна–Майера

$$E_R^i = \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3)$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = (A_{\alpha\beta}^1(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1) + A_{\alpha\beta}^0) \exp[-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)]. \quad (4)$$

В уравнениях (2)–(4)  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ - и  $j$ -атомами;  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают различные типы атомов;  $r_0^{\alpha\beta}$  является ближайшим расстоянием в объемном чистом металле ( $\alpha = \beta$ ) и подгоночным параметром для случая  $\alpha \neq \beta$ . Свободные параметры  $A_{\alpha\beta}^1$ ,  $A_{\alpha\beta}^0$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$

и  $p_{\alpha\beta}$  подгоняются под экспериментальные значения энергии связи, упругих постоянных и энергии образования вакансий в объемном Co, а также оптимизированы с использованием результатов из первых принципов, полученных из KKR (Korringa–Kohn–Rostoker)-расчетов для одноатомной примеси Co в объемной меди на поверхности Cu(111).

## 3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим сначала кластеры, содержащие до десяти атомов кобальта включительно. На рис. 1 представлены основные стабильные структуры этих кластеров, полученные после релаксации методом молекулярной динамики при нулевой температуре. В таблице приведены вычисленные значения межатомных расстояний, энергий связи и частот колебаний для кластеров кобальта от 2 до 6 атомов. Сравнение результатов расчета для двухатомного кластера (димера) с данными фотоэлектронной спектроскопии [25,26] показывает хорошее согласие полученных значений длины связи, энергии связи и частот колебаний в отличие от *ab initio* расчетов [11,12]. Экспериментальное значение длины связи  $R_e$  и частоты  $\omega$  составляет  $2.31 \text{ \AA}$  и  $34.74 \pm 2.48 \text{ meV}$  соответственно. Наш расчет дает значения  $R_e = 2.23 \text{ \AA}$  и  $\omega = 36.47 \text{ meV}$ . В работе [11] вычисленная частота колебания ( $55.08 \text{ meV}$ ) существенно выше экспериментальной, в то время как в работе [12], наоборот, имеет заниженное значение ( $29.28 \text{ meV}$ ). Следует ожидать, что использование подходов, описанных в работах [11,12], для расчетов частоты колебаний для кластеров большего размера также будут завышены или занижены.

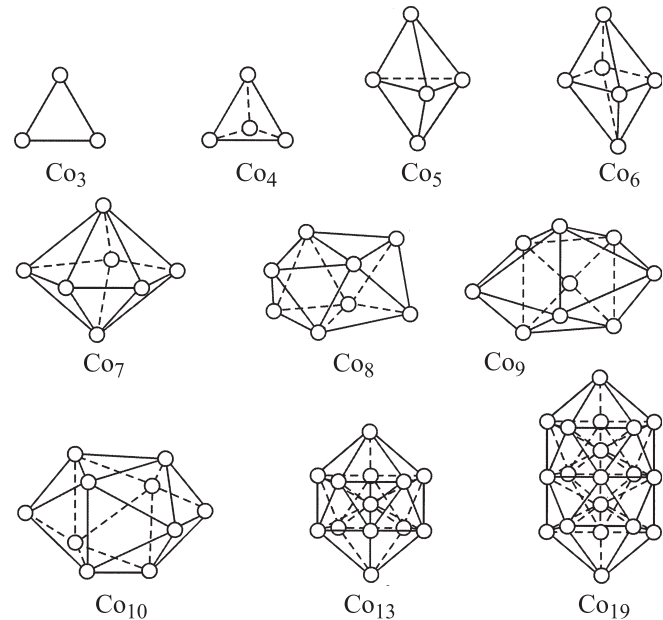


Рис. 1. Равновесные структуры для кластеров кобальта.

Равновесные длины связи ( $R_e$ ), энергии связи ( $E_b$ ) и частоты колебания ( $\omega_e$ ) свободных кластеров кобальта ( $n \leq 6$ ) (в скобках указана кратность вырождения колебания)

Кластер	$R_e, \text{Å}$	$E_b, \text{eV/atom}$	$\omega_e, \text{meV}$	Литературная ссылка
Co <sub>2</sub>	2.23	1.43	36.47	
	1.95	2.51	55.08	[11]
	2.473		29.28	[12]
	1.96	1.45		[10]
	2.31	1.72		[24]*
		1.32		[34]*
			34.74 ± 2.48, 35.98	[25]*
Co <sub>3</sub>	2.33	1.89	25.78(2), 36.35	
	2.12, 2.12, 2.24	2.92	27.29, 29.15, 46.15	[11]
	2.10, 2.19, 2.19		16.13, 16.38, 28.16	[12]
	2.25, 2.25, 2.06	1.78		[10]
Co <sub>4</sub>	2.38	2.22	18.11(2), 26.97(3), 37.61	
	2.13, 2.77	3.36	11.66, 13.27, 32.13, 35.36, 35.36, 43.54	[11]
	2.61–2.80		5.33, 9.68, 13.52, 15.01, 16.38, 27.54	[12]
	2.34	2.27		[10]
Co <sub>5</sub>	2.39, 2.43	2.40	13.27(2), 21.82, 24.32(2), 25.82(2), 33.42, 36.47	
		3.52	16.25(2), 25.06(2), 27.17, 31.51(2), 40.44, 47.14	[11]
	2.69 × 4, 2.79 × 4		3.97, 10.05, 11.41, 15.13, 17.24, 17.49, 24.94	[12]
	2.34	2.55		[10]
Co <sub>6</sub>	2.41	2.57	17.10(3), 18.21(2), 24.81(3), 31.16(3), 35.43	
	2.76		7.19, 12.53, 14.02, 16.75, 26.30	[12]
	2.27	2.93		[10]

\* Экспериментальные данные.

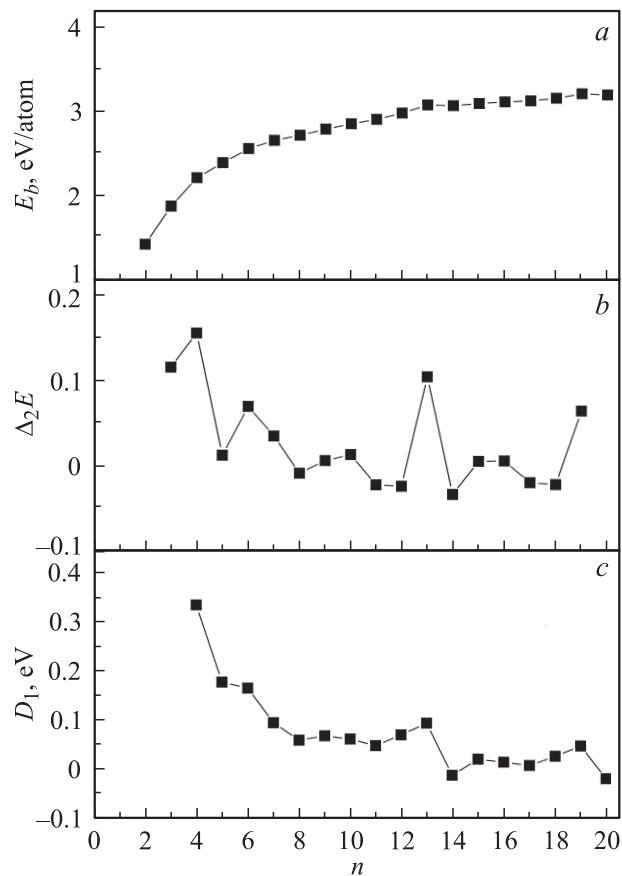
Согласно проведенному нами расчету, равновесной структурой для Co<sub>3</sub> является равносторонний треугольник с  $R_e = 2.33 \text{ Å}$  и энергией связи  $E_b = 1.89 \text{ (eV/atom)}$ . Для этой атомной конфигурации имеются две колебательные частоты. Одна из них (25.78 meV) соответствует деформационным и антисимметричным колебаниям. Симметрия системы приводит к вырождению частот этих колебаний. Максимальная частота (36.35 meV) соответствует оптическим колебаниям кластера. Мы рассчитали также колебания для Co<sub>3</sub>, имеющего форму равнобедренного треугольника с двумя типами сторон: две длинные стороны (2.36 Å) и одна короткая (2.26 Å) и две короткие стороны (2.30 Å) и одна длинная (2.40 Å). Различие в 0.1 Å между длинными и короткими сторонами мы приняли аналогично разности сторон, полученной из расчетов *ab initio* [11]. Понижение симметрии структуры привело к увеличению (до 38 meV) максимальной частоты колебания и к расщеплению вырожденного колебания на два, с частотой 22 и 28 meV соответственно.

Для кластера из четырех атомов кобальта Co<sub>4</sub> после релаксации минимальной энергией обладала треугольная пирамида (тетраэдр), в которой  $R_e$  между всеми атомами тетраэдра одинаково и равно 2.38 Å. Вследствие высокой симметрии тетраэдра и увеличения степеней свободы имеется шесть колебательных частот, пять из которых вырождены в соответствии с симметрией

связей. Энергия минимальной (максимум амплитуды) и максимальной частоты (минимум амплитуды) колебаний равна 18.11 и 37.61 meV соответственно. В работе [9] на основе расчетов длины связи и энергии связи делается вывод, что одна из наиболее стабильных структур содержит четыре атома в плоскости и является ромбом. Однако наш расчет колебательных частот такой структуры показал следующее: минимальная частота становится мнимой, что свидетельствует о динамической неустойчивости данной конфигурации. Для кластера Co<sub>5</sub> после релаксации различных атомных конфигураций было получено, что равновесной является треугольная бипирамида. В этом случае в соответствии с симметрией связей имеем три пары двукратно вырожденных колебаний с частотами 13.27, 24.32 и 25.82 meV. Энергия низкочастотного колебания значительно понижается в сравнении с кластером Co<sub>4</sub>, что свидетельствует об увеличении доли высокоамплитудных колебаний. Для этой структуры также наблюдаются два высокочастотных колебания. Колебание с энергией 33.42 meV связано с синфазными  $z$ -смещениями, а колебания с энергией 36.47 meV — с антифазными  $z$ -смещениями вершинных атомов (с максимальным межатомным расстоянием) относительно центра масс кластера. Для кластера Co<sub>6</sub> исходной структурой до релаксации выбирали четырехугольную бипирамиду, трансформирующуюся после релаксации в

правильный октаэдр, который имеет большее значение энергии связи (2.41 eV/atom) и является стабильной структурой, что согласуется с другими теоретическими расчетами [9,10]. Высокая симметрия октаэдра приводит к максимальному вырождению колебательных частот и наличию одной максимальной частоты (35.43 meV), определяемой совместными антифазными  $z$ -смещениями вершинных атомов и  $x$ у-смещениями атомов, лежащих в основании пирамид. Минимальная частота повышается до 17.10 meV. Для кластера  $Co_7$  равновесной структурой после релаксации является пентагональная бипирамида (рис. 1). Снижение симметрии кластера приводит к понижению минимальной и максимальной частот колебаний до 12.52 и 34.58 meV соответственно. После релаксации расчет равновесных расстояний, энергий связи и частот колебаний для 8, 9 и 10 атомных кластеров показал, что наиболее стабильными являются искаженные тетрагональный додекаэдр  $Co_8$ , тригональная призма с тремя полуоктаэдрами  $Co_9$  и архимедова антипризма с двумя полуоктаэдрами  $Co_{10}$  соответственно. Таким образом, для кластеров кобальта ( $n = 2-10$ ) полученные стабильные структуры разумно согласуются с результатами предыдущих теоретических работ [9,10]. Из анализа рассчитанных частот колебаний этих кластеров следует, что они являются динамически устойчивыми, так как у них отсутствуют мнимые частоты.

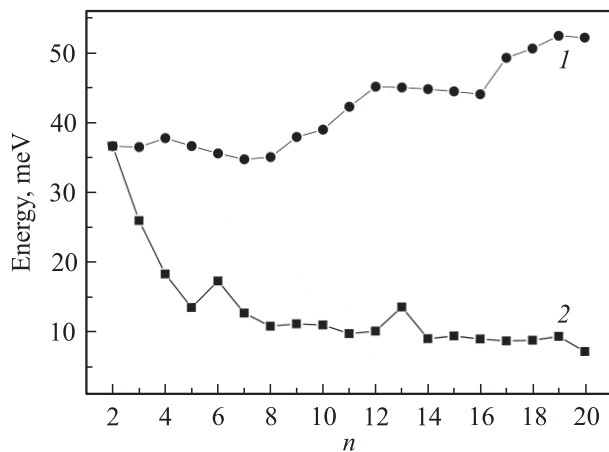
Для кластеров большего размера ( $n = 11-20$ ) исходные структуры до релаксации выбирали как производные икосаэдра, убирая или добавляя атомы, а также гексагональные структуры с укладкой атомов как для объемного ГПУ-кобальта. Имеющиеся теоретические расчеты показывают, что стабильными являются как икосаэдрические структуры [9], так и гексагональные на основе ГПУ-решеток [10]. Нами получено, что для одиннадцатиатомного кластера наиболее стабильной структурой является ГПУ-структура (3,5,3), в основании которой лежит пентагон и по три атома в верхней и нижней плоскости. Начиная с  $Co_{12}$  наибольшую энергию связи имеют икосаэдрические структуры. Для тринадцати атомов это идеальный икосаэдр с атомом внутри  $Co_{13}$ , а для девятнадцати атомов — двойной икосаэдр  $Co_{19}$ . Для  $n = 12-15$  полученные в работе [10] стабильные гексагональные структуры в наших расчетах имеют меньшие значения энергии связи и для них появляются мнимые частоты колебаний, что свидетельствует об их динамической неустойчивости. Начиная с  $n = 16$  гексагональные структуры становятся устойчивыми относительно колебаний кластера, но имеют меньшее значение энергии связи, чем икосаэдрические. Разница в энергии связи увеличивается с ростом числа атомов кластера, изменяясь от 0.02 eV ( $n = 16$ ) до 0.06 eV ( $n = 20$ ) с максимумом в 0.07 eV при  $n = 19$ . В этом случае большое влияние начинает оказывать координатное окружение атомов кластера. Известно, что энергия связи велика для ближайших соседей и уменьшается с ростом расстояния между атомами кластера. При росте размеров кластера



**Рис. 2.** Зависимости энергии связи на атом (a), второй производной общей энергии ( $\Delta_2 E$ ) (b) и энергии диссоциации одного атома (c) от числа атомов для кластеров кобальта,  $n = 2-20$ .

ближайшие соседи одних атомов не являются ближайшими для других.

Полученная в нашей работе для основных состояний свободных кластеров кобальта зависимость энергии связи от числа атомов в кластере представлена на рис. 2, a. Видно, что она растет монотонно с увеличением размера кластера и для наибольшего рассмотренного в этой работе кластера ( $n = 20$ ) еще значительно отличается от рассчитанной энергии связи на атом объемного кобальта (4.35 eV) и экспериментального значения (4.4 eV) для ГПУ-кобальта [10]. Характеристикой стабильности кластера из  $n$  атомов служит вторая производная полной энергии  $\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$ , где  $E(n)$  — общая энергия  $n$ -атомного кластера. Рассчитанные значения  $\Delta_2 E(n)$  представлены на рис. 2, b, где видны пики при  $n = 4, 6, 13$  и  $19$ , соответствующие наиболее устойчивым из рассмотренных кластеров. На рис. 2, c приведена рассчитанная в нашей работе энергия диссоциации одного атома Co в зависимости от размера кластера. Полученные максимумы кривой  $D_1(n)$  при  $n = 6, 13$  и минимум при  $n = 14$  совпадают с данными эксперимента [34]. Для анализа устойчивости структур на рис. 3 приведена зависимость минимальной



**Рис. 3.** Максимальная (1) и минимальная (2) энергии колебаний кластеров кобальта.

и максимальной энергии колебаний от размера кластера. Максимальная частота осциллирует и постепенно увеличивается с размером кластера. Из рисунка также видно, что минимальная энергия колебаний имеет максимумы при  $n = 6, 13$  и  $19$ . Эти структуры обладают высокой симметрией атомных связей. Атомы в данных кластерах имеют максимальное число ближайших соседей, расстояние между ближайшими атомами одинаковое. Для октаэдра каждый атом имеет четыре ближайших соседа на расстоянии  $2.41 \text{ \AA}$  и один атом на расстоянии  $3.41 \text{ \AA}$ . Для икосаэдра  $\text{Co}_{13}$  атом, находящийся внутри икосаэдра, имеет двенадцать одинаковых соседей на расстоянии  $2.39 \text{ \AA}$ , а все остальные имеют одинаковое число (по пять) ближайших соседей на расстоянии  $2.51 \text{ \AA}$ . Для двойного икосаэдра окружение у атомов остается таким же, как и для икосаэдра  $\text{Co}_{13}$ , но расстояния между ближайшими атомами становятся равными  $2.36$  и  $2.53 \text{ \AA}$ . Такая высокая симметрия атомных связей приводит к сильному вырождению частот колебаний кластера, как видно из таблицы. Таким образом, определение энергий колебаний кластеров является необходимым условием оценки стабильности структур свободных малых кластеров.

#### 4. Заключение

Результаты расчета длин связей и энергии связи свободных малых кластеров кобальта с числом атомов от двух до двадцати показали, что основными стабильными структурами являются магические кластеры с  $n = 4, 6, 13$  и  $19$ . Данные кластеры имеют правильные геометрические структуры: тетраэдр ( $n = 4$ ), октаэдр ( $n = 6$ ), икосаэдр ( $n = 13$ ) и двойной икосаэдр ( $n = 19$ ). Определяющим фактором высокой стабильности данных структур является симметрия связи, т.е. наличие максимального числа ближайших соседей и одинакового расстояния между ближайшими атомами. Магические

кластеры обладают также высокой динамической устойчивостью, которая характеризуется значительным вырождением частот колебаний и уменьшением величины амплитуды колебаний данных кластеров. С ростом числа атомов в кластере от  $n = 16$  до  $n = 20$  увеличивается разность энергии связи икосаэдрической и гексагональной структур. Это может свидетельствовать о том, что являясь наиболее стабильной при росте кластеров малого размера, икосаэдрическая структура будет оставаться предпочтительной с увеличением размера кластера.

#### Список литературы

- [1] J.A. Stroschio, D.M. Eigler. *Science* **254**, 1319 (1991).
- [2] К. Оура, В.Г. Лившиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. Введение в физику поверхности. Наука, М. (2006). 490 с.
- [3] D.V. Tsvilin, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirshner. *Phys. Rev. B* **68**, 205 411 (2003).
- [4] J.A. Stroschio, R.J. Celotta. *Science* **306**, 242 (2004).
- [5] Н.А. Леванов, В.С. Степанюк, В. Хергерг, А.А. Кацнельсон, А.Э. Мороз, К. Коко. *ФТТ* **41**, 1329 (1999).
- [6] W.A. de Heer, P. Milani, A. Chatelain. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 488 (1990).
- [7] S.E. Apsel, J.W. Emmert, J. Deng, L.A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1441 (1996).
- [8] J.P. Bucher, D.C. Douglas, L.A. Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052 (1991).
- [9] J.L. Rodríguez-López, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian, A. Vega. *Phys. Rev. B* **67**, 174 413 (2003).
- [10] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, A. Mookerjee. *Phys. Rev. B* **76**, 014 429 (2007).
- [11] M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub. *Chem. Phys. Lett.* **271**, 133 (1997).
- [12] A.N. Andriotis, M. Menon. *Phys. Rev. B* **57**, 10 069 (1998).
- [13] Ю.А. Гафнер, С.Л. Гафнер, П. Энтель. *ФТТ* **46**, 1287 (2004).
- [14] H. Beckmann, R. Schafer, Wenqi Li, G. Bergmann. *Europhys. Lett.* **33**, 563 (1996).
- [15] R. Schäfer, G. Bergmann. *Solid State Commun.* **98**, 45 (1996).
- [16] V.S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **54**, 14 121 (1997).
- [17] А.Я. Юффа, Г.В. Лисичкин. *Успехи химии* **5**, 1452 (1986).
- [18] W.A. De Heer. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [19] V.K. Ivanov, A.N. Ipatov. Many-body calculations for metallic clusters using the jellium model. Correlations in clusters and related systems / Ed. J.-P. Connerade. World Sci., Singapore (1996). P. 141.
- [20] E.K. Parks, B.J. Winter, T.D. Klots, S.J. Riley. *J. Chem. Phys.* **96**, 8267 (1992).
- [21] E.K. Parks, L. Zhu, J. Ho, S.J. Riley. *Z. Phys. C* **26**, 41 (1993).
- [22] M. Pellarin, B. Baguevard, J.L. Vialle, J. Lernece, M. Broyer, J. Miller, A. Perez. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 349 (1994).
- [23] M.B. Knickelbeim, S. Yang, S.J. Riley. *J. Chem. Phys.* **93**, 94 (1990).
- [24] H. Kietzmann, J. Morenzin, P.S. Bechthold, G. Ganteför, W. Eberhardt, D.-S. Yang, P.A. Hackett, R. Fournier, T. Pang, C. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4528 (1996).

- [25] A. Kant, B. Strauss. *J. Chem. Phys.* **41**, 3806 (1964).
- [26] M. Moskovits, D.P. DiLella. *J. Chem. Phys.* **73**, 4917 (1980).
- [27] Yu. Sklyadneva, G.G. Rusina, E.V. Chulkov. *Surf. Sci.* **416**, 17 (1998).
- [28] Yu. Sklyadneva, G.G. Rusina, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B* **65**, 235 419 (2002).
- [29] S.D. Borisova, G.G. Rusina, S.V. Eremeev, G. Benedek, P.M. Echenique, I.Yu. Sklyadneva, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B* **74**, 165 412 (2006).
- [30] U. Kreibitz, M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1995). P. 532.
- [31] S.D. Borisova, S.V. Eremeev, G.G. Rusina, V.S. Stepanyuk, P. Bruno, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B* **78**, 075 428 (2008).
- [32] N.A. Livanov, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, D.I. Bazhanov, P.H. Dederichs, A. Katsnelson, C. Massobrio. *Phys. Rev. B* **61**, 2230 (2000).
- [33] С.Д. Борисова, Г.Г. Русина, С.В. Еремеев, Е.В. Чулков. *ФТТ* **51**, 1198 (2009).
- [34] D.A. Hales, C.-X. Su, L. Lian, P.B. Armentrout. *J. Chem. Phys.* **100**, 1049 (1994).