

11,08,10

Влияние Н-Н взаимодействия и переменного электрического поля на процессы десорбции водорода из частично гидрированного графена

© А.И. Подливаев

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

E-mail: AlPodlivayev@mephi.ru

Поступила в Редакцию 2 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 22 сентября 2025 г.

Принята к публикации 24 октября 2025 г.

Проведено многомасштабное моделирование гидрирования графена под действием переменного электрического поля. Микроскопические параметры, описывающие десорбцию водорода, вычислялись на основе молекулярной динамики в рамках неортогональной модели сильной связи. Эти параметры использовались в уравнении химической кинетики, позволяющим описать динамическое поведение концентрации водорода за макроскопические времена. Показана возможность управляемо формировать неоднородности в распределении водорода на поверхности графена при воздействии внешнего электрического поля. При условиях, типичных для экспериментов по гидрированию графена (температура 350 К, время насыщения водородом 2 часа), оптимальная частота внешнего электрического поля составила $516 \cdot 10^{12}$ rad/s при амплитуде электрического поля в интервале 1–0.01 V/nm. Резонансное воздействие такого поля позволяет создавать на поверхности графена области, в которых концентрация водорода составляет 3–0.02 % от максимальной, достигаемой в отсутствии воздействия электрического поля.

Ключевые слова: Гидрирование графена, графан, десорбция, энергия активации, молекулярная динамика.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61979.239-25

1. Введение

Синтез графена [1] — планарной структуры (монослоя графита) с высокими прочностью [2] и подвижностью носителей заряда [3] — стимулировал интенсивное изучение планарных углеродных структур, комбинированных с отдельными элементами, молекулами и различными типами подложки.

Влияние этих внешних факторов на свойства графена в настоящее время активно изучается поскольку может иметь практическое применение при создании таких элементов графеновой электроники как транзисторы, микроконденсаторы, биосенсоры и т. п. (см., например, работы [4–8]). В работе [9] был теоретически предсказан, а позже, синтезирован [10] графан (graphane) — монослой графена (graphene), полностью насыщенного водородом с обеих сторон. Высокое содержание водорода в графане не исключает его применение в водородной энергетике, а комбинация проводящего графена и диэлектрического графана — применения в графеновой электронике. Возможность практической реализации такой комбинации зависит от термической устойчивости полностью или частично гидрированного графена. Исследованию характеристик графена с различной степенью гидрирования с переменной концентрацией хемисорбированного водорода посвящено множество экспериментальных и теоретических работ (см., например, [10–21]).

Кроме термической устойчивости водородных кластеров на поверхности графена для практической реализации элементов графеновой электроники на основе композиции графен-графан необходима технология нанесения водородного рисунка на графеновую плоскость. Возможным фактором, позволяющим локально воздействовать на процесс десорбции водорода является воздействие на гидрированный графен внешнего электрического поля (ВЭП), перпендикулярного поверхности графена. Влияние на систему водород-графен ВЭП, перпендикулярного плоскости графена изучалось в работе [22]. В этой работе было показано, что внешнее постоянное ВЭП с напряженностью ~ 1 V/Å соответствующего знака может существенно интенсифицировать процесс гидрирования графена атомарным водородом. В работе [16] исследовалось влияние внешней переменной силы, приложенной к одному атому графана — полностью гидрированного графена. В этой работе было показано, что в случае резонанса внешней силы и одной из фононных мод графана возможно усиление процесса дегидрирования этой структуры. Ранее десорбция газов с поверхности металла при акустическом воздействии исследовалась в работе [17], десорбция атомов галогенов и щелочных металлов с поверхности графена — в работе [18]. В работе [19] интенсификация процесса отжига радиационных дефектов в карбиде кремния гипотетически объясняется резонансным воздействием акустических фононов соответствующей частоты.

Способ формирования таких структур теоретически исследован в работе [23]. В этой работе общее межатомное взаимодействие С-Н системы определяется в рамках неортогональной модели сильной связи (Nonorthogonal Tight-Binding Model — NTBM, [24]) с дисперсионными поправками [25]. Основное взаимодействие в NTBM определяется как сумма энергии системы валентных электронов и парного взаимодействия ядер атомов с оставшимися (не валентными) электронами. Дисперсионные поправки [25] являются парными, дальнодействующими и малы по сравнению с основным потенциалом [24]. Электронная энергия С-Н системы определяется при решении уравнения Шредингера с гамильтонианом в приближении сильной связи. Вследствие этого общее межатомное взаимодействие является многочастичным. В работе [23] исследована возможность неоднородного гидрирования поверхности графена за счет локального воздействия ВЭП на гидрируемый образец. При этом частота ВЭП совпадает с резонансной частотой колебаний атомов водорода, ковалентно связанных с графеновым остовом. В этой работе было показано, что данное воздействие интенсифицирует процесс десорбции водорода, что позволяет контролируемо создавать обедненные водородом области. Также в работе [23], было показано, что поверхностная диффузия хемисорбированного водорода из насыщенной в обедненную водородом область не существенно „размывает“ границу между этими областями. Однако, в работе [23] был рассмотрен только случай низких концентраций хемисорбированного водорода. Вследствие этого Н-Н взаимодействием на поверхности графена пренебрегалось. Под Н-Н взаимодействием в С-Н кластере с многочастичным потенциалом условно подразумевается непрямое взаимодействие атомов водорода, обусловленное изменением электронной структуры системы при смещении атомов водорода на фоне слабого изменения координат атомов углеродного остова.

В настоящей работе изучается возможность формирования посредством локального воздействия внешнего переменного электрического поля двух областей с различным уровнем гидрогенизации. Подбираются такие режимы наводороживания, при которых в области, находящейся под воздействием ВЭП концентрация водорода будет мала (далее — обедненная водородом), а в соседней с ней областью (без воздействия) концентрация водорода Q сопоставима с предельно возможной ($Q \sim 1$, и далее эта область обозначается как обогащенная водородом).

В настоящей работе для вычисления концентрации хемисорбированного водорода в обедненной и обогащенной областях применяется комбинация двух подходов. В первом подходе в рамках неортогональной модели сильной связи (Nonorthogonal Tight-Binding Model — NTBM, [24]) с дисперсионными поправками [25] методом молекулярной динамики определяются энергии активации и соответствующие частотные факторы десорбции водорода с поверхности однородно гидрированного графена. В следующем подходе на основе энергий

активации и соответствующих частотных факторов полученных в настоящей работе и в работе [23] определяются концентрации водорода в двух областях, одна из которых находится под воздействием ВЭП, а в другой данное воздействие отсутствует.

2. Описание модели и метода расчета в рамках NTBM

Применяемый в настоящей работе метод расчета на основе NTBM [24,25] менее точен, чем методы *ab initio*, но требует меньших затрат компьютерных ресурсов. Программная реализация неортогональной модели сильной связи на языке FORTRAN опубликована в работе [26]. Потенциал на основе приближения сильной связи успешно применялся при моделировании углеродных кластеров, и кластеров, содержащих кроме атомов углерода атомы водорода, азота и кислорода (см., например, работы [13,23–30] и ссылки в них).

Аналогично работе [23] для исследования графена использовалась 2×2 сверхъячейка $C_{64}H_N$, где $N = 1, 32$ и 64 — количество атомов водорода в сверхъячейке. Декартовы координаты атомов ячейки ориентированы так, что ось Z перпендикулярна графеновой основе (плоскости, наименее отклоняющейся от атомов углерода). В работе приняты периодические условия с тремя векторами, образующими ячейку периодичности. Декартовы координаты этих векторов равны $(13.309, 0, 0)$, $(1.901, 13.173, 0)$, $(0, 0, \infty)$ (\AA). Также как в работе [23] рассматривалась только нормальная к поверхности графена компонента силы F_z . В рамках простейшего квазистационарного приближения в работе [23] величина этой силы на атом кластера с индексом i принималась в следующем виде: $F_z = q_i E_Z \sin(\omega t)$, где t — время, ω — частота ВЭП, q_i — милликеновский заряд соответствующего атома. В уравнении Шредингера, которое позволяет описать электронную систему кластера в рамках NTBM воздействие ВЭП не учитывается. Следует отметить, что когда в данной работе (также, как и в работе [23]) речь идет о частоте ω , то подразумевается циклическая (угловая или круговая) частота, измеряемая в единицах rad/s.

В отсутствие ВЭП моделирование проводилось в рамках микроканонического ансамбля [31]. В настоящей работе изучается возможность создания в облучаемой внешним электрическим полем области низкой концентрации водорода в то время как вне этой области величина его концентрация Q сопоставима с предельно возможной. В случае ненулевого ВЭП для концентрации водорода $Q = 0$ энергия активации и частотный фактор десорбции идентичны представленным в работе [23] для кластера $C_{64}H_1$. Также как в одном из вариантов, рассмотренных в работе [23] выбрана величина напряженности нормальной компоненты электрического поля $E_Z = 0.1 \text{ V/}\text{\AA}$. Это значение выбрано как предельно низкое, позволяющее проводить моделирование процесса

десорбции при разумном расходе компьютерных ресурсов. При меньших величинах E_Z статистическая ошибка определения среднего времени десорбции не позволяет уверенно отличить эту величину от полученной при $E_Z = 0$. Резонансная частота данного поля ω_{res} наиболее эффективно вызывающего дегидрирование графена при $E_Z = 0.1 \text{ V}/\text{\AA}$ и $Q \ll 1$ равна $516 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$ [23].

В рамках приближения NTBM методом молекулярной динамики (molecular dynamics, MD) определялись для различных температур время десорбции атома водорода τ_{desorb} . При понижении температуры вероятность процесса десорбции существенно уменьшается, что увеличивает время компьютерного расчета эволюции системы от начального состояния до момента отрыва атома водорода от графена. При расчетах на современных ПЭВМ моделирование этих процессов в рамках принятой модели возможно в области сравнительно высоких температур (от 1300 К и выше в зависимости от начальной концентрации хемисорбированного водорода). Однако, практический интерес для технологических процессов гидрирования графена представляет область более низких температур (ниже 1000 К). Поэтому необходима экстраполяция температурной зависимости величины τ_{desorb} в область низких температур. В отсутствие ВЭП определение величины τ_{desorb} может проводиться путем экстраполяции на основе формулы Аррениуса

$$\frac{1}{\tau_{\text{desorb}}} = A \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где T — температура, а E и A — энергия активации и частотный фактор десорбции, k_B — постоянная Больцмана.

Приближенное выражение (1) получено для описания термализованных систем, а в случае ненулевого ВЭП существует дополнительное неравновесное внешнее воздействие (энергообмен поля с фононными модами структуры $C_{64}H_{32}$, в которых существенно изменение длины С-Н связи). Однако, в качестве экстраполирующей функции в область низких температур выражение (1) выглядит предпочтительней других типов экстраполяции (степенной, экспоненциальной и др.).

Стандартная процедура определения энергий активации и частотных факторов проводилась методом MD следующим образом. Атомам кластера $C_{64}H_{32}$ придавались начальные скорости, которые определялись распределением Максвелла, соответствующего начальным температурам $T = 1300, 1350, 1400, \dots, 1800, 1850$ К (всего 28 различных значений температуры). Также атомам придавались начальные смещения, соответствующие начальной температуре. Амплитуды начальных стохастических смещений подбирались так, чтобы увеличение потенциальной энергии кластера (обусловленное температурой) равнялось полной кинетической энергии атомов. Численное решение задач молекулярной динамики проводилось посредством алгоритма Верле с временным шагом 0.3 fs. Зависимость логарифма времени десорбции одного из атомов водорода от величины обратной температуре позволяет в рамках регрессионного анализа

определить энергии активации и частотные факторы соответствующих процессов.

Величины E и A в кластере $C_{64}H_N$ при числе атомов водорода $N = 32$ определяются в настоящей работе методом MD. Данные для $N = 1$ и 64 соответствовали представленным в работах [23] и [32]. В общем случае зависимость величин E и A от концентрации адсорбированных атомов не является линейной (смотри, например, работы [33–36]). Детальное определение этих характеристик при величинах N отличных от 1, 32 и 64 требует чрезмерного расхода компьютерных вычислений и поэтому проводилось посредством упрощенной линейной интерполяции по данным, полученным при $N = 1, 32$ и 64. Максимальное возможное количество N в кластере графана $C_{64}H_N$ равно 64. В дальнейшем считается, что относительные концентрации водорода $Q = 1, 0.5$ и 0 для величин $N = 64, 32$ и 1, соответственно. Такое условное соответствие между величинами Q и N подразумевает, что кластер, содержащий 64 атома углерода достаточно велик, и его увеличение не приведет к заметному изменению десорбционных характеристик единственного атома водорода расположенного на поверхности графена. Линейная интерполяция энергии активации $E(Q)$, которая зависит от средней концентрации атомов водорода Q представляются в следующем виде:

$$E(Q) = \begin{cases} E(Q=0) + 2Q \cdot (E(Q=0.5) - E(Q=0)); \\ 0 \leq Q \leq 0.5 \\ 2[E(Q=1) \cdot (Q-0.5) + E(Q=0.5) \cdot (1-Q)]; \\ 0.5 \leq Q \leq 1 \end{cases} \quad (2)$$

Аналогичным образом проводится линейная интерполяция частотного фактора десорбции $A(Q)$.

Для изучения эволюции системы посредством уравнений химической кинетики интерес представляют конфигурации, которые можно адекватно описывать в рамках приближений с локально равномерным распределением атомов водорода. Если конфигурации кластеров $C_{64}H_{64}$ и $C_{64}H_1$ с равномерным распределением водорода определяются единственным образом (с точностью до трансляционного смещения водородной системы), то в кластере $C_{64}H_{32}$ атомы водорода могут быть расположены различными способами. В настоящей работе были рассмотрены три способа расположения водорода на графеновом остове. Для всех способов размеры периодической ячейки соответствовали размерам оптимальной ячейки графена, в котором отсутствует водород (размеры ячейки указаны выше). В каждом варианте проводилась релаксация координат всех атомов. Равновесная конфигурация определялась градиентным методом релаксации. Максимальная величина межатомных сил в равновесных структурах $C_{64}H_{32}$ в этом случае не превышала значения $\sim 10^{-8} \text{ eV}/\text{\AA}$. Формы первых двух кластеров представлены на рисунках 1, *a* и 1, *b*. В третьем случае 32 атома водорода располагались над и под

атомами углерода стохастически, но при этом любой атом углерода ковалентно связывался не более, чем с одним атомом водорода. Были рассмотрены 32 варианта стохастического распределения водорода (из кластера $C_{64}H_{64}$ при помощи случайной выборки удалялась половина атомов водорода). Это позволило определить среднее значение величины потенциальной энергии кластера и стандартную статистическую ошибку определения этой величины. Расчеты показали, что минимальной потенциальной энергией обладает кластер, вид сверху на который представлен на рис. 1, a. В этом кластере атомы водорода расположены цепочками. При этом водородные цепочки, расположенные над углеродной основой параллельны цепочкам, расположенным под углеродной основой. Альтернативой такой структуре является кластер, представленный на рис. 1, b. В этом кластере „верхние“ водородные цепочки перпендикулярны „нижним“. Отклонения потенциальной энергии оптимального кластера от потенциальной энергии кластера, представленного на рис. 1, b равна $0.10 \text{ eV}/(\text{атом водорода})$. Потенциальная энергия, усредненная по 32 вариантам кластеров со случайным распределением водорода отличается от оптимальной энергии на $0.19 \pm 0.01 \text{ eV}/(\text{атом водорода})$. Для дальнейшего моделирования выбирается кластер, изображенный на рис. 1, a, как наиболее устойчивый. На рис. 1, c представлен объемное изображение этого кластера. Незначительное различие энергий этих трех типов различного расположения водорода (двух представленных на рис. 1 и стохастического) позволяет надеяться на то, что в этих конфигурациях такие десорбционные характеристики как энергии активации десорбции существенно различаться не будут. Действительно, величины энергий десорбции атома водорода при отрыве его от графена и графана равны, соответственно, 1.14 [23] и 2.26 [32] eV, что существенно превосходит величину $0.19 \text{ eV}/(\text{атом водорода})$ отклонения потенциальных энергий в кластерах $C_{64}H_{32}$ различного типа.

3. Метод расчета. Уравнение химической кинетики.

Качественно описать временну́ю эволюцию изучаемой структуры в широком интервале температур позволяет уравнение химической кинетики, которое получено в рамках приближения среднего поля. Определяемой величиной при таком подходе является локальная средняя концентрация Q атомов водорода над и под углеродным остовом (см. рис. 1, a).

Уравнение химической кинетики (уравнение баланса плотности потоков атомов водорода) может быть представлено в следующем виде:

$$dQ(t)/dt = \Phi(Q(t)),$$

$$\Phi(Q) = (1 - Q)/\tau_{\text{adsorb}} - Q/\tau_{\text{desorb}}(Q), \quad (3)$$

где t — время, τ_{adsorb} — характерное время адсорбции атомарного водорода на чистый (не гидрированный)

графен. Первое слагаемое в правой части второй строки уравнения (3) описывает увеличение концентрации водорода за счет хемисорбции атомарного водорода из окружающей среды. Величина интенсивности адсорбции определяется характерным временем τ_{adsorb} насыщения поверхности исходного графена атомами водорода и пропорционально концентрации водородных вакансий $(1 - Q)$. Последнее слагаемое правой части уравнения (3) описывает процесс термической десорбции с характерным временем τ_{desorb} , которое подчиняется закону Аррениуса (1) (энергия активации и частотный фактор, при этом, зависят от концентрации Q). Уравнение (3) дополняется следующим начальным условием:

$$Q(t = 0) = 0. \quad (4)$$

Это условие подразумевает, что с начального момента насыщение исходно чистого графена происходит под воздействием внешнего переменного электрического поля.

Величина $1/\tau_{\text{adsorb}}$ ограничена сверху частотой столкновений атомов водорода с поверхностью графена, поскольку не каждое столкновение атома водорода с поверхностью чистого графена сопровождается образованием ковалентной C-H связи. Считая атомарный водород идеальным газом условие этого ограничения принимает следующий вид: $1/\tau_{\text{adsorb}} < n \cdot \bar{v} \cdot S/4$. В этом выражении переменными n ($\text{ат}/\text{м}^3$), \bar{v} ($\text{м}/\text{s}$) и S ($\text{м}^2/\text{ат}$) обозначены, соответственно, атомная плотность водорода в окружающей среде, средняя скорость атома водорода и площадь поверхности графена, приходящаяся на один атом углерода. При нормальных условиях (парциальное давление атомарного водорода равно $\sim 10^5 \text{ Pa}$, температура $T \sim 300 \text{ K}$) это ограничение принимает следующий вид: $1/\tau_{\text{adsorb}} < 0.5 \cdot 10^9 \text{ (1/s)}$. При атмосферном давлении и температуре $T \sim 1000 \text{ K}$ ограничение имеет следующий вид: $1/\tau_{\text{adsorb}} < 0.27 \cdot 10^9 \text{ (1/s)}$. В работе [10] приведены характеристики газовой смеси из которой проводится насыщение графена атомарным водородом. Величина парциального давления водорода в смеси аргона с водородом составляла $\sim 10 \text{ Pa}$. При этом, значительная часть водорода находилась в инертном молекулярном состоянии. Величина времени полного насыщения графена водородом, приведенная в работе [10] составляла около двух часов.

Частотный фактор десорбции $A(Q = 0.5)$, который определяет частоту отрыва хотя бы одного из 32 атомов водорода от кластера $C_{64}H_{32}$ в 32 раза больше частотного фактора отрыва одного атома с фиксированным номером (частотный фактор отрыва атома водорода с номером 1 в 32 меньше частотного фактора отрыва в случае, когда оторваться может любой из 32 атомов). Аналогичная remarка относится также к переопределению частотного фактора $A(Q = 1)$, полученного на основе данных работы [32]. Энергии активации и соответствующие им частотные факторы, полученные с учетом перечисленных поправок, представлены в следующем разделе.

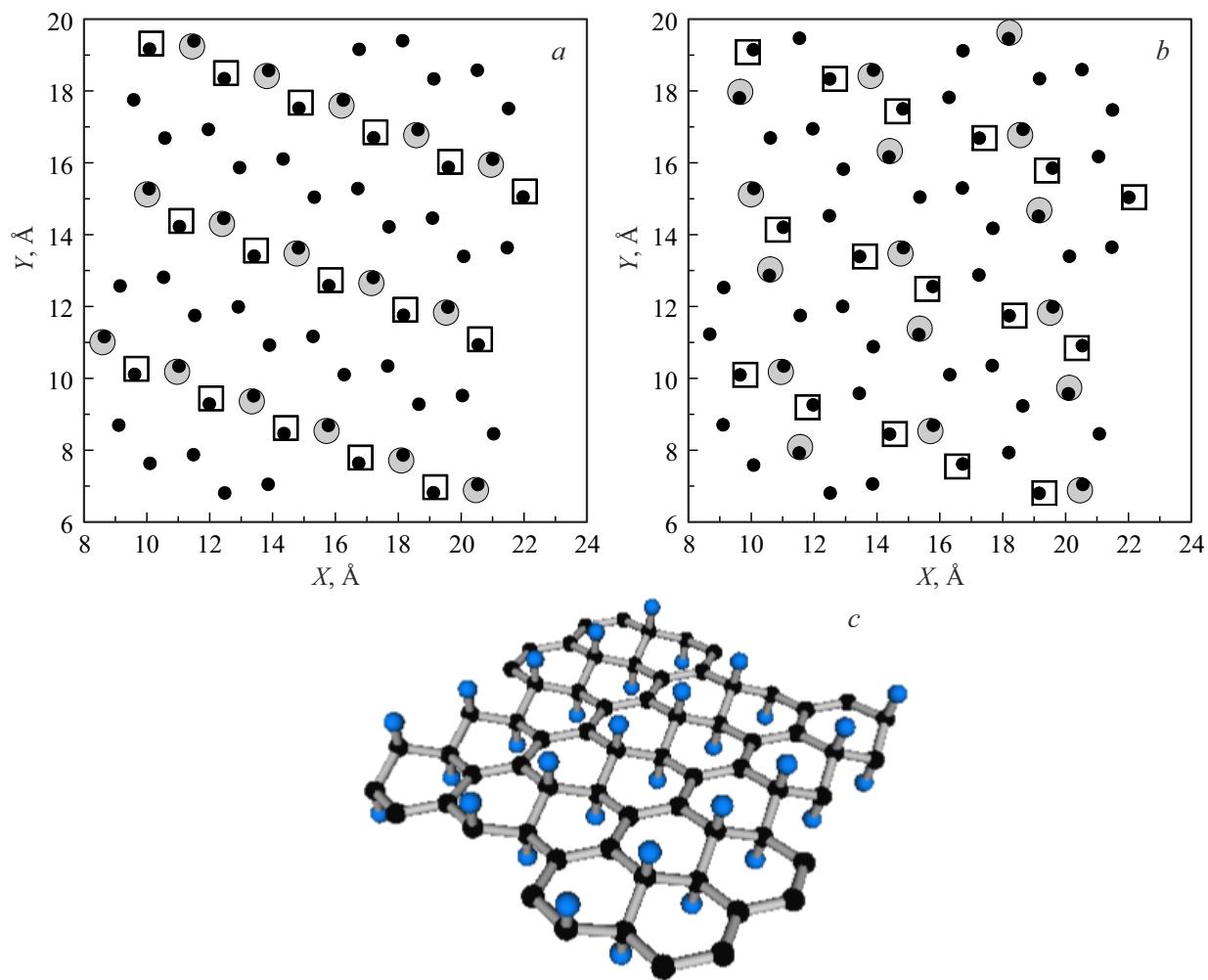


Рис. 1. Различные типы расчетной ячейки с кластерами $C_{64}H_{32}$. (a) — форма наиболее устойчивого расчетного кластера (вид сверху). (b) — альтернативная форма расчетного кластера в котором водородные цепочки, расположенные над графеновой основой перпендикулярны цепочкам, расположенным ниже основы (вид сверху). Большие серые кружки — атомы водорода, расположенные под атомами углерода, бесцветные квадраты — атомы водорода, расположенные над атомами углерода. (c) — объемное изображение наиболее устойчивого кластера. Большие синие кружки — атомы водорода, черные кружки — атомы углерода.

4. Результаты

В рамках NTBM получены и представлены в табл. 1 десорбционные характеристики кластера $C_{64}H_N$.

Таблица 1. Энергии активации E и соответствующие частотные факторы десорбции A кластера $C_{64}H_N$

$N(Q)$, [литература]	E_Z , eV/Å	E , eV	A , 1/s
1(0), [23]	0	1.14 ± 0.19	$(1.99 \pm 0.31) \cdot 10^{14}$
	0.1	0.96 ± 0.20	$(5.1 \pm 0.8) \cdot 10^{13}$
	0.01*	1.12	$1.18 \cdot 10^{14}$
	0.001*	1.138	$1.975 \cdot 10^{14}$
32(0.5)	0	1.62 ± 0.14	$(7.7 \pm 1.5) \cdot 10^{13}$
64(1), [32]	0	2.46 ± 0.17	$(2.9 \pm 0.7) \cdot 10^{15}$

Частотные факторы и энергии активации в строках табл. 1, помеченных символом $\langle\langle\ast\rangle\rangle$ получены посредством линейной интерполяции между двумя реперными точками $E_Z = 0$ и $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}$.

Учитывая разброс данных таблицы 1 для $Q = 1$ величина τ_{desorb} лежит в интервале $10^{-4} < \tau_{\text{desorb}} < 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ при $T = 1000 \text{ K}$, и в интервале $10 < \tau_{\text{desorb}} < 4 \cdot 10^3 \text{ s}$ при $T = 700 \text{ K}$. Эти данные не противоречат результатам экспериментальной работы [10]. В этой работе полный выход водорода из графана наблюдался в результате отжига графана в течении суток при температуре 700 K. Отметим, что в процессе насыщения графена атомарным водородом от начальной концентрации $Q = 0$ до предельной ($Q = 1$) при температуре равной 700 K величина τ_{desorb} изменяется на несколько порядков. При этой температуре и концентрации $Q = 0$ ($N = 1$) в отсутствие и при воздействии ВЭП величины τ_{desorb} равны $8 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, соответственно.

Расчеты показали, что переменное ВЭП с частотой $\omega_{\text{res}} = 516 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$ оказывает заметное влияние только на характеристики кластера $C_{64}H_1$. Отклонение от этой резонансной частоты существенно снижает эффективность воздействия ВЭП на эту систему. В работе [23] было показано, что изменение частоты с оптимальной ω_{res} (резонансно разрушающей кластер $C_{64}H_1$) до $526 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$ приводит к тому, что амплитуда вынужденных этим полем колебаний уменьшается в 1.9 раза. В кластере $C_{64}H_{32}$ две максимальные фоновые частоты равны $570 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$ и $290 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$. В кластере $C_{64}H_{64}$ две максимальные фоновые частоты равны $590 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$ и $250 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$. Таким образом, резонансная частота попадает в запрещенную зону частот кластеров $C_{64}H_{32}$ и $C_{64}H_{64}$ и не оказывает существенного влияния на фоновую систему. Подобный эффект падения эффективности воздействия ВЭП на графан в процессе десорбции из него водорода был отмечен ранее в теоретической работе [16]. В кластере $C_{64}H_1$ присутствует единственная мода с частотой $526 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$. Частота следующей за ней моды равна $294 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$. Данная особенность фонового спектра оправдывает также учет влияния на колебание кластера только компоненты электрического поля E_Z . Единственной фоновой модой, входящей в резонанс с ВЭП, является высокочастотная мода в которой атом водорода смещается в направлении оси Z . Частоты оставшихся мод в которых возможно смещение в направлениях осей X и Y имеют частоты заметно ниже максимальной. Поэтому в данной работе пренебрегается компонентами поля E_X и E_Y из-за отсутствия резонансного взаимодействия их с фоновой системой кластера.

На рис. 2 представлена зависимость производной по времени $\Phi(Q)$ при различных значениях температуры, а также параметров τ_{adsorb} и E_Z . Излом графиков на рис. 2, *a* обусловлен изломом на кусочно-линейной интерполяции зависимости $\tau_{\text{adsorb}}(Q)$ (1, 2) в точке $Q = 0.5$. На рис. 2, *b* и 2, *c* при $Q = 0.5$ второе слагаемое в правой части уравнения (3) мало, поэтому излом кривых на этих рисунках не наблюдается.

На рис. 2 видно, что при больших значениях τ_{adsorb} решение уравнения (3) имеет 3 стационарные точки ($\Phi(Q) = 0$). Значения концентрации в этих точках обозначаются в дальнейшем как Q_{min} , Q_{mid} и Q_{max} в соответствие с их величинами. На всех линиях рис. 2 величина Q_{max} практически не отличается от единицы. При малых значениях τ_{adsorb} наблюдается единственная стационарная точка с величиной Q_{max} . Переход из режима с тремя стационарными точками в режим с одной происходит при пограничном значении времени адсорбции, которая обозначается далее как τ_{adsorb}^c . При $\tau_{\text{adsorb}} = \tau_{\text{adsorb}}^c$ величины концентраций $Q_{\text{min}} = Q_{\text{mid}}$, и концентрация в этой точке обозначается в дальнейшем символом Q^C . Значения величин τ_{adsorb}^c и Q^C при различных значениях температуры и амплитуды ВЭП приведены в табл. 2.

При концентрации $Q = Q_{\text{mid}}$ производная по концентрации правой части уравнения (3) $d\Phi(Q_{\text{mid}})/dQ_{\text{mid}} > 0$.

В следствие этого стационарная точка с данной концентрацией является неустойчивой. Малое отклонение концентрации от величины Q_{mid} возрастает с течением времени. Напротив, стационарные точки с величинами концентраций $Q = Q_{\text{min}}$ или $Q = Q_{\text{max}}$ являются устойчивыми. Малое отклонение концентрации от этих величин экспоненциально уменьшается с течением времени. В контексте существования двух устойчивых и одной промежуточной неустойчивой стационарной точки $Q = Q_{\text{mid}}$ особую роль начинает играть начальное условие (4). От этого условия зависит уже не только динамика установления равновесной концентрации $Q(t = +\infty)$, но и значение этой концентрации. Действительно, если воздействие ВЭП начинается не одновременно с процессом гидрирования, а в момент, когда концентрация превысила значение $Q_{\text{mid}}(Q(t = 0) > Q_{\text{mid}})$ функция $\Phi(Q)$ попадает в правую область положительных значений (см. рис. 2). В результате концентрация адсорбированного водорода под воздействием ВЭП возрастает и стремится к величине Q_{max} , а не к желаемой величине Q_{min} .

Разложим функцию $\Phi(Q)$ в устойчивой стационарной точке $Q = Q_0(Q_0 = Q_{\text{min}}, Q_{\text{max}})$ в ряд Тейлора до линейного слагаемого с учетом зависимости от концентрации величин $E(Q)$ и $A(Q)$. Подстановка этого разложения в уравнение (3) с учетом закона Аррениуса (1) дает следующее линейное дифференциальное уравнение:

$$dQ(t)/dt = (Q_0 - Q)/\tau_0,$$

$$1/\tau_0 = 1/\tau_{\text{adsorb}}$$

$$+ \left(1 + Q_0 \frac{dA(Q_0)}{dQ_0} / A(Q_0) - Q_0 \frac{dE(Q_0)}{dQ_0} / (k_B T) \right) / \tau_{\text{decorr}}(Q_0), \quad (5)$$

с начальным условием (4). Величина τ_0 в уравнении (5) характеризует время локальной релаксации концентрации Q к стационарной концентрации Q_0 . Отметим, что для величины $\tau_{\text{decorr}}(Q_{\text{max}})$, получаемой из интерполяционной формулы (2) и закона Аррениуса (1) при всех комплектах параметров $\{\tau_{\text{adsorb}}, E_Z, T\}$ (которые представлены на рис. 2 и в таблице 2) выполнялось сильное неравенство $1/\tau_{\text{adsorb}} \gg 1/\tau_{\text{decorr}}(Q_{\text{max}})$. В следствие этого из уравнения (5) величины τ_{adsorb} и $\tau_0(Q_{\text{max}})$ практически совпадают.

При формировании неоднородно насыщенного водородом графена подразумевается, что исходно очищенный графен при температуре T помещается в водородную среду с заданной величиной τ_{adsorb} . При этом, часть поверхности графена подвергается воздействию ВЭП. В результате насыщения водородом обеих областей концентрация в облучаемой части должна достигать величины Q_{min} , а в затененной области — величины Q_{max} . В процессе эволюции, которая определяется уравнением (3) концентрация Q от нулевого значения увеличивается до концентрации ближайшей стационарной точки (Q_{min} при $\tau_{\text{adsorb}} > \tau_{\text{adsorb}}^c$ или Q_{max} $\tau_{\text{adsorb}} < \tau_{\text{adsorb}}^c$). Выполнение этих двух неравенств дает следующее условие

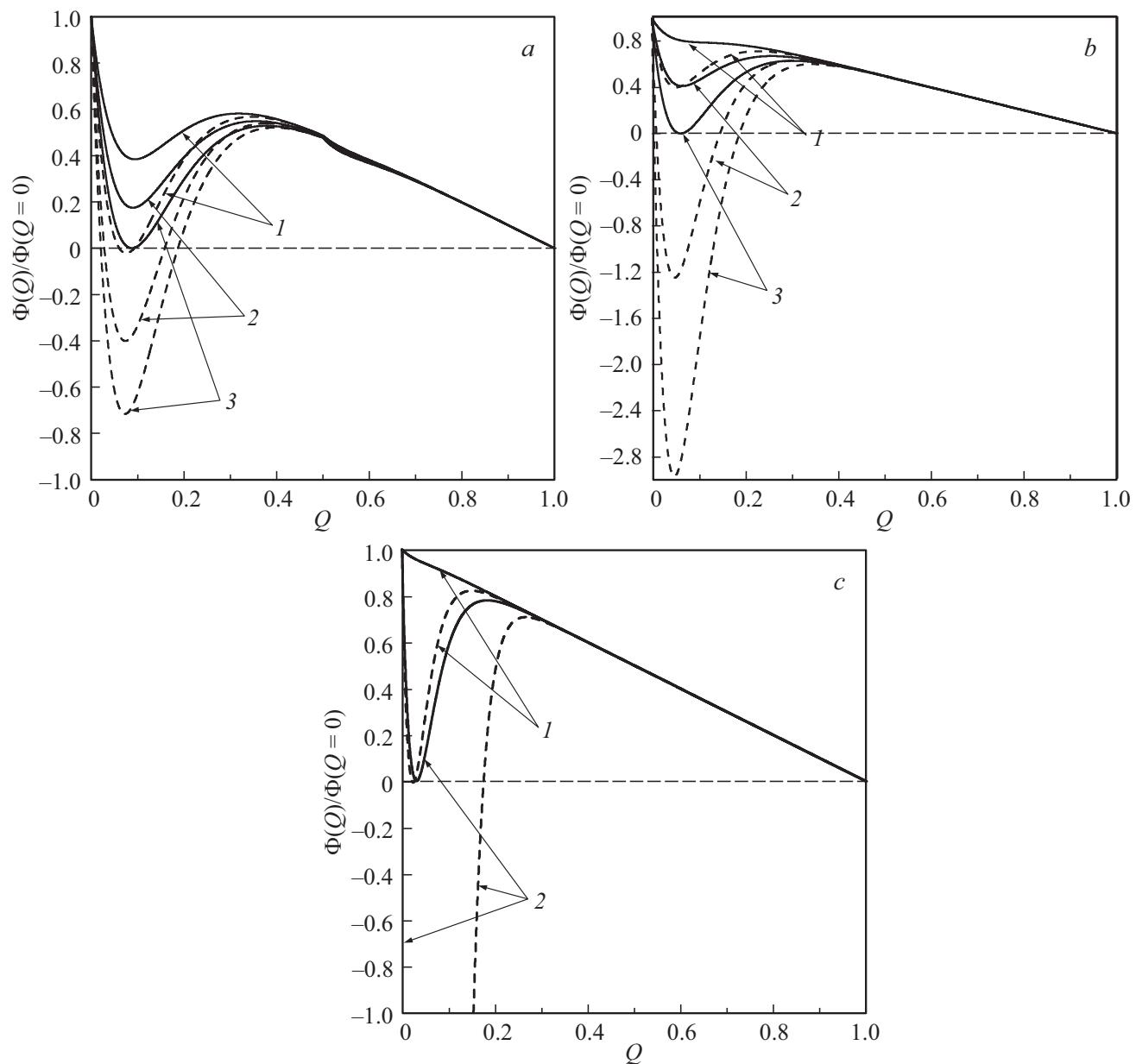


Рис. 2. Зависимость $\Phi(Q)/\Phi(Q = 0)$. Сплошные линии соответствуют зависимости $\Phi(Q)/\Phi(Q = 0)$ в отсутствие ВЭП ($E_Z = 0$). Штриховые линии соответствуют величине $E_Z = 0.1 \text{ eV}/\text{\AA}$. (a) — $T = 1000 \text{ K}$. Линии 1, 2 и 3 соответствуют величинам τ_{adsorb} равным, соответственно, $5 \cdot 10^{-8}$, $7 \cdot 10^{-8}$ и $8.661 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. (b) — $T = 700 \text{ K}$. Линии 1, 2 и 3 соответствуют величинам τ_{adsorb} равным, соответственно, $5 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-5}$ и $3.563 \cdot 10^{-5} \text{ s}$. (c) — $T = 350 \text{ K}$. Линии 1 и 2 соответствуют величинам τ_{adsorb} равным, соответственно, 149 и 11400 s . Ниспадающая ветвь линии 2 на поле рис. 2, с практически совпадает с вертикальной осью графика и поэтому на графике незаметна. Минимум этой линии достигается в точке $Q = 0.023$, а значение $\Phi(Q = 0.023)/\Phi(Q = 0) = -74$.

Таблица 2. Характеристики стационарных точек уравнения (3)

	$T = 350 \text{ K}$		$T = 700 \text{ K}$		$T = 1000 \text{ K}$		
	$E_Z, \text{eV}/\text{\AA}$	0	0.1	0	0.1	0	0.1
$\tau_{\text{adsorb}}^c, \text{s}$	149	11400		$3.563 \cdot 10^{-5}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$	$8.661 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$
Q^c	0.031	0.024		0.062	0.05	0.088	0.07

формирования неоднородной концентрации водорода, хемисорбированного на поверхности графена:

$$\tau_{\text{adsorb}}^c(E_Z = 0) < \tau_{\text{adsorb}} < \tau_{\text{adsorb}}^c(E_Z = 0.1 \text{ eV}/\text{\AA}) \quad (6)$$

Для температуры $T = 350 \text{ K}$ неравенство (6) имеет следующий вид $149 < \tau_{\text{adsorb}} < 11400 \text{ s}$. Для времени насыщения $\tau_{\text{adsorb}} = 2 \text{ часа}$ величины $Q_{\text{min}}(E_Z = 0.1 \text{ eV}/\text{\AA})$ и $Q_{\text{max}}(E_Z = 0)$ равны, соответственно 0.0002 и 1. Характерные времена установления равновесных концентраций τ_0 в облучаемой внешним полем и не облучаемой областях равны, соответственно, 1.4 и 7200 s.

Уравнение химической кинетики (3) с дополняющими его выражениями (1), (2) и (4) позволяют определить динамику накопления водорода при любых значениях амплитуды E_Z если для этого значения напряженности поля известны энергия активации и частотный фактор десорбции. При величине $E_Z \ll 0.1 \text{ eV}/\text{\AA}$ расчет характеристик десорбции методом молекулярной динамики требует чрезмерного расхода компьютерных ресурсов. В работе [23] для малых значений E_Z определение энергии активации и частотного фактора десорбции проводилось посредством линейной интерполяции между двумя интерполяционными узлами $E_Z = 0$ и $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}$. Результаты аналогичной интерполяции для $E_Z = 0.01$ и $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ представлены в табл. 1 (отмечены символом «*»). Для температуры $T = 350 \text{ K}$ определены границы интервалов величины τ_{adsorb} (см. выражение (6)) при котором возможно формирование неоднородного распределения хемисорбированного водорода).

Для величины $E_Z = 0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ выражение (6) принимает следующий вид: $10150 < \tau_{\text{adsorb}} < 11400 \text{ s}$. Для величины $\tau_{\text{adsorb}} = 10150 \text{ s}$ время, за которое концентрация в теневой области достигает 0.99 равно 49907 s.

Для величины $E_Z = 0.001$ выражение (6) принимает следующий вид: $10850 < \tau_{\text{adsorb}} < 11400 \text{ s}$. Для величины $\tau_{\text{adsorb}} = 10850 \text{ s}$ время, за которое концентрация в теневой области достигает 0.99 равно 52137 s.

Уменьшение величины E_Z от 0.01 до $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ сопровождается уменьшением величины интервала формирования неоднородного распределения с 1350 с до 550 s. При этом время насыщения образца водородом изменяется слабо. Также практически не изменяется концентрация водорода в области действия ВЭП (эта величина $Q \sim 0.03$).

5. Заключение

Приведенные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что воздействие внешнего электрического поля способно эффективно уменьшать взаимное притяжение атомов адсорбированного водорода. Это уменьшение Н-Н взаимодействия способно подавлять процесс насыщения графена водородом и создавать в облучаемых областях дефицит хемисорбированного водорода. Необходимым условием достижения такого результата является воздействие ВЭП в течении всего

процесса гидрирования. Практически значимые температуры процесса насыщения лежат в области температур комнатных. Расчеты, проведенные при постоянных значениях температуры, времени десорбции показывают, что при низких значениях амплитуды E_Z от 0.01 до $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ добиться чистоты облучаемой области лучше 3% остаточного водорода вряд ли возможно. Также серьезным ограничением является требование строгого выполнения условия (6). При этом, условие (6) возможности реализации неоднородного распределения водорода является условием только необходимым. Действительно, в предлагаемом режиме в облучаемой области существуют два стационарных устойчивых состояния (концентрация водорода в первом состоянии близка к нулю, а во втором — к единице). В связи с этой неоднозначностью возникает вопрос об устойчивости границы облучаемой области с низкой концентрацией и не облучаемой области с высокой концентрацией водорода. Решение данного вопроса является самостоятельной задачей и требует учета поверхностной диффузии атомов водорода на поверхности графена через границу раздела этих областей. Рассмотрение влияния поверхностной диффузии на формирование неоднородного распределение предполагается в последующих работах.

Благодарности

Автор благодарен К.П. Катину за обсуждение результатов работы.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке программы НИЯУ МИФИ Приоритет 2030.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова. *УФН* **184**, 1045 (2014).
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [4] К.А. Крылова, Л.Р. Сафина, Р.Т. Мурзаев, С.А. Щербинин, Ю.А. Баймова, Р.Р. Мулуков. *ФТТ* **65**, 1579 (2023).
- [5] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Н.В. Чучкалов, Г.М. Михеев. *ФТТ* **66**, 280 (2024).
- [6] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **66**, 306 (2024).
- [7] С.Ю. Давыдов. А.А. Лебедев. *ФТТ* **65**, 2048 (2023).
- [8] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **67**, 2, 372 (2025).
- [9] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
- [10] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Science* **323**, 610 (2009).

- [11] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B* **77**, 035427 (2008).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035427>
- [12] S. Casolo, O.M. Løvvik, R. Martinazzo, G.F. Tantardini. *J. Chem. Phys.* **130**, 054704 (2009).
<https://doi.org/10.1063/1.3072333>
- [13] Л.А. Опёнов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **90**, 6, 505 (2009).
- [14] P. Chandrachud, B.S. Pujari, S. Haldar, B. Sanyal, D.G. Kanhere. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 465502 (2010).
DOI 10.1088/0953-8984/22/46/465502
- [15] A. Ranjbar, M.S. Bahramy, M. Khazaei, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B* **82**, 165446 (2010).
doi.org/10.1103/PhysRevB.82.165446
- [16] Bo Liu, Julia A Baimova, S.V. Dmitriev, Xu Wang, Hongwei Zhu, Kun Zhou. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 305302 (2013).
doi:10.1088/0022-3727/46/30/305302
- [17] С.Ю. Давыдов. В.И. Марголин. Поверхность **8**, 5 (1983).
- [18] С.Ю. Давыдов. ФТТ **59**, 4, 825 (2017).
- [19] С.Ю. Давыдов. ФТП **58**, 9, 482 (2024).
- [20] H. González-Herrero, E. Cortés-del Río, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, P. Palacios, J. Gómez-Rodríguez, I. Brihuega, F. Yndurain. *2D Materials* **6**, 2, 021004 (2019).
- [21] L. Hornekær, E. Rauls, W. Xu, Ž. Šljivančanin, R. Otero, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 186102 (2006).
DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.186102
- [22] Z.M. Ao, F.M. Peeters. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 253106 (2010).
doi: 10.1063/1.3456384
- [23] A.I. Podlivaev, K.P. Katin. *Appl. Surf. Sci.* **686**, 162125 (2025).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.162125>
- [24] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, К.Р. Катин. *Molecular Simulation* **42**, 305 (2016).
DOI: 10.1080/08927022.2015.1044453
- [25] А.И. Подливаев, К.С. Гришаков, К.П. Катин, М.М. Маслов. Письма в ЖЭТФ **113**, 3, 182 (2021).
DOI: 10.31857/S1234567821030071
- [26] К.Р. Катин, К.С. Grishakov, А.И. Podlivaev, М.М. Маслов. *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 2065 (2020).
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01229>
- [27] А.И. Подливаев, К.П. Катин. Письма в ЖЭТФ **92**, 1, 54 (2010).
- [28] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. ФТТ **57**, 7, 1450 (2015).
- [29] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. Письма в ЖЭТФ **103**, 3, 204 (2016).
- [30] К.Р. Катин, А.И. Kochaev, S. Kaya, K.I. Orlov, I.V. Bereznickzy, М.М. Маслов. *Appl. Surf. Sci.* **684**, 161923 (2025).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161923
- [31] E.M. Pearson, T. Halicioglu, W.A. Tiller. *Phys. Rev. A* **32**, 3030 (1985). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.3030>
- [32] Л.А. Опёнов, А.И. Подливаев. Письма в ЖТФ **36**, 1, 69 (2010).
- [33] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН, **122**, 1, 125 (1977).
<https://www.mathnet.ru/ufn9670>
- [34] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН, том 157 (4), 631 (1989).
<https://www.mathnet.ru/ufn7641>
- [35] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **38**, 4, 41 (2012).
- [36] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **40**, 13, 52 (2014).

Редактор Ю.Э. Китаев