

Термическая устойчивость водородных кластеров на поверхности графена и Стоун–Уэльсовского графена

А. И. Подливаев¹⁾

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 апреля 2020 г.

После переработки 24 апреля 2020 г.

Принята к публикации 24 апреля 2020 г.

В рамках неортогональной модели сильной связи исследовалась возможность создания различных термически устойчивых элементов водородного рисунка на поверхности графена и Стоун–Уэльсовского графена – недавно предсказанного нового аллотропа графена. Численно исследована миграция атома водорода, адсорбированного на эти структуры. Энергия активации миграции атома водорода на поверхности графена ниже аналогичной энергии для Стоун–Уэльсовского графена, и данные величины равны, соответственно, 0.52 и 0.84 эВ. Исследована термическая устойчивость водородных кластеров, имеющих вид 6-и атомных колец на поверхности графена, а также 5, 6 и 7-и атомных колец на поверхности Стоун–Уэльсовского графена. Определены соответствующие энергии активации (они равны 1.61, 1.25, 1.36, и 1.27 эВ), а также частотные факторы термического распада в формуле Аррениуса. Даны оценки времен жизни этих кластеров при температурах замерзания и кипения воды.

DOI: 10.31857/S1234567820110026

Введение. Созданный недавно монослой графита – графен [1] обладает аномально высокой проводимостью [2] и уникальной прочностью [3]. Кроме этого, в дискуссионной статье [4] приведены аргументы о возможности возникновения в графеновых материалах высокотемпературной сверхпроводимости. Перспективность применения графена в технике и электронике стимулировала поиск его аллотропов и производных, а также детальное изучение свойств этого материала. В течение сравнительно короткого промежутка времени при допировании квазидвумерных углеродных структур атомами иных химических элементов были синтезированы графан [5], графин [6], графдин [7], диаман на подложке SiC (0001) [8] и фторированный алмаз (F-диаман) на подложке CuNi (111) [9]. Теоретически было предсказано множество графеноподобных структур (см., например, работы [10–17]).

Только за последние два года синтезировано квазидвумерное вещество – композит полианилина и оксида графена [18] и были предсказаны ψ -графен [19], PBCF-графене [20], M-графен [21], азуграфен (azugraphene [22]) и Стоун–Уэльсовский графен [23].

Предсказанный в работе [23] на основе первопринципных расчетов Стоун–Уэльсовский графен является полуметаллом. Интерес к этому аллотропу в настоящей работе обусловлен тем, что он обла-

дает термодинамической устойчивостью, превышающей устойчивость всех известных ранее аллотропов, уступая в этой характеристике только исходному графену, и его энергия выше энергии графена на величину 0.149 эВ/атом. Ближайший к нему по энергии связи азуграфен [22] энергетически менее выгоден на величину 16 мэВ/атом. Стоун–Уэльсовский графен может быть представлен как графен с периодически расположенными в нем дефектами Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW [24]). Элементарная ячейка данного аллотропа может быть получена из соответствующей ячейки графена путем трансформации Стоуна–Уэльса при повороте одной связи на угол 90°. Авторами работы [23] новый материал был назван SW-графеном. Фрагменты плоскостей графена и SW-графена, состоящие из 144 атомов углерода, представлены на рис. 1а и b соответственно.

Потенциальная возможность экспериментального создания SW-графена следует не только из его высокой термодинамической устойчивости, уступающей только устойчивости графена. В работе [25] теоретически обоснован механизм образования устойчивых углеродных структур низкой размерности, в частности, фуллеренов. Важную роль в процессе самосборки этих структур играет упорядочение, обусловленное эволюцией дефектов Стоуна–Уэльса, а также перечислены каталитические процессы, понижающие энергию активации возникновения и отжига этих дефектов. К объединению SW-дефектов в

¹⁾e-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

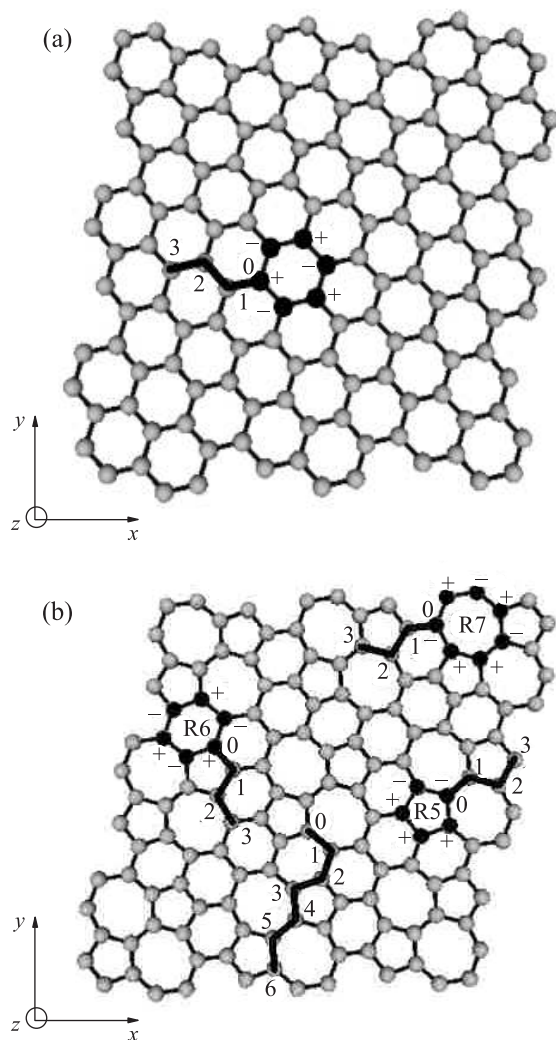


Рис. 1. Расчетные сверхъединицы C_{144} графена (а) и SW-графена (б) с отмеченными на них кольцами гидрирующего водорода. Черным цветом и знаком “+”/“−” отмечены атомы углеродного остова, образующие ковалентную связь с атомами водорода, которые находятся над/под углеродной “плоскостью”. Цифрами 0, 1, 2... отмечены пути миграции атома водорода на углеродной поверхности

плотные скопления может приводить взаимное притяжение этих дефектов на расстояниях, превышающих размеры элементарной ячейки графена [26], а в экспериментальной работе [18] есть гипотеза, о том, что одним из факторов, увеличивающих дефектность исходного образца оксида графена является появление в нем многочисленных SW-дефектов – элементов SW-графена.

Насыщение водородом планарных углеродных структур существенно изменяет их механические характеристики и электронную структуру. Так, полное двустороннее гидрирование графена и SW-графена,

обладающих высокой проводимостью, превращает их в диэлектрический графан [5] и SW-графан [27]. По данным работ [28] и [29], ширина запрещенной зоны в графене $E_g = 5.4$ и 5.34 эВ соответственно. При полном и частичном гидрировании ψ -графена [30] образуются устойчивые диэлектрические структуры с шириной запрещенной зоны, сопоставимой с шириной запрещенной зоны графана. В SW-графане и графене величины E_g практически совпадают [27]. Термическая устойчивость границы раздела графан-графан [31] делает возможным формирование устойчивых диэлектрических областей на поверхности графена, что может найти применение, например, при создании резонансно-туннельных структур в элементах современной электроники [32]. В работе [31] показано, что диффундирующий по поверхности графена атом водорода притягивается к массиву гидрированного графена, и это обеспечивает термическую устойчивость макроскопической области гидрированного графена. Основной же целью представленной работы является определение термической устойчивости малых (до 7 атомов) водородных кластеров на поверхности графена и SW-графена.

Исходный графан состоит из шестиатомных колец. В работах [19, 22, 23] предсказаны родственные графену структуры, образованные как шестиатомными, так и пяти- и семиатомными кольцами. Гидрирование колец различного размера расширяет возможности создания приборов электроники на основе графан-графановых структур.

В теоретических работах [33–36] была продемонстрирована устойчивость аллотропов графана, в которых атомы водорода, связанные с соседними атомами углерода, располагались близко друг к другу – по одну сторону от углеродного листа. В экспериментальной работе [37] методами сканирующей туннельной микроскопии выявлены локальные адсорбатные структуры односторонне гидрированного графена на подложке SiC как при низком, так и при высоком водородном насыщении. При низком уровне гидрогенизации водород собирался в димеры, а при высоком – в плотные устойчивые кластеры, преимущественно на выступающих (за счет профиля подложки) участках графеновой поверхности.

Приведенные выше теоретические и экспериментальные результаты позволяют надеяться на устойчивость локальных островков водорода в виде водородных колец (ВК) на поверхностях графена и SW-графена, тем более, что в настоящей работе будет исследована не только (и не столько) односторонняя, но и двусторонняя локальная гидрогенизация

планарных углеродных структур. Будет также проведено сравнение характеристик миграции отдельного атома водорода, на поверхностях графена и SW-графена.

Методы расчета. Для моделирования графена и SW-графена мы использовали сверхъячейки C_{144} , состоящие из 9 примитивных ячеек (см. рис. 1). Граничные условия были периодическими в двух планарных направлениях (x, y) и свободными в поперечном направлении z . Периоды сверхъячейки определялись из условия минимума потенциальной энергии после релаксации по координатам всех атомов.

Межатомные взаимодействия C–C, H–H и C–H рассчитывались в рамках неортогональной модели сильной связи [38], которая учитывает валентные электроны всех атомов углерода и водорода. Эта модель хорошо зарекомендовала себя при исследовании термической устойчивости SW-графена [39] и SW-графана [27], а также при исследовании статических характеристик и термической устойчивости различных углеродных и углеводородных наноструктур (см. работы [29, 31, 40–44] и ссылки в них). Программная реализация на языке FORTRAN межатомного потенциала [38] опубликована в работе [45]. В этой программе представлен инструментарий, необходимый для атомистических расчетов – определение межатомных сил, поиск стационарных точек (локальных минимумов и седловых точек) на поверхности потенциальной энергии PES (Potential Energy Surface) в пространстве обобщенных координат атомов, определение электронного и фононного спектра изучаемого кластера, и др.

Температурная устойчивость изучаемых в настоящей работе атомных конфигураций будет исследована исходя из профиля PES. Для определения канала термического распада водородного кластера на поверхности планарной углеродной структуры будут рассмотрены наиболее вероятные траектории движения атомов водорода, включающие как поверхностную диффузию отдельного атома водорода на расстояние 3–6 Å от его первоначального положения, так и удаление этого атома от графеновой плоскости в вертикальном направлении на расстояние, превышающее 10 Å. На каждой изучаемой траектории определялись седловые точки PES, характеризующие энергетический барьер распада E_a и выбиралась оптимальная траектория, обладающая минимальным значением E_a . Величина E_a для водородного кластера, содержащего N атомов водорода, которые расположены на поверхности сверхъячейки графена/SW-графена C_{144} определяется следующим образом:

$$E_a(C_{144}H_N) = E_{\text{sad}}(C_{144}H_N) - E_{\text{min}}(C_{144}H_N), \quad (1)$$

где $E_{\text{min}}(C_{144}H_N)$ – потенциальная энергия исходной системы, $E_{\text{sad}}(C_{144}H_N)$ – потенциальная энергия седловой точки PES, разделяющей исходное состояние системы и дефектную конфигурацию.

Для выбора канала термического распада между поверхностной диффузией и отрывом водорода от поверхности графена определим следующую величину (энергию десорбции):

$$E_{\infty}(C_{144}H_N) = E(C_{144}H_{N-1} + H) - E_{\text{min}}(C_{144}H_N), \quad (2)$$

где $E(C_{144}H_{N-1} + H)$ – энергия системы $C_{144}H_{N-1}$ и удаленного от нее на расстояние более 10 Å атома водорода. Величины E_a и E_{∞} суть характеристики кинетической устойчивости, а для сравнения термодинамической устойчивости структур, содержащих различное количество атомов водорода определим следующую величину:

$$E_{\text{clust}}(C_{144}H_N) = [E_{\text{min}}(C_{144}H_N) - E(C_{144})]/N - [E_{\text{min}}(C_{144}H_1 - E(C_{144}))]. \quad (3)$$

Физический смысл величины $E_{\text{clust}}(C_{144}H_N)$ – изменение энергии системы в расчете на один атом водорода в случае, когда все атомы водорода из первоначальной конфигурации с энергией $E_{\text{min}}(C_{144}H_N)$ удаляются друг от друга на большое расстояние, оставаясь, однако, прикрепленными к углеродной основе ковалентными связями. Отрицательное значение величины E_{clust} свидетельствует о притяжении атомов водорода на поверхности графена (SW-графена) друг к другу.

Полагаем, что при движении по графеновой плоскости температурная зависимость времени миграционного перескока атома водорода τ между соседними устойчивыми положениями подчиняется закону Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \cdot \exp(-E_a/k_B T), \quad (4)$$

где T – температура, k_B – константа Больцмана, величина E_a определяется выражением (1), а частотный фактор A определяется по формуле Виньярда (Vineyard [46]) из фононных спектров исходной и седловой конфигураций.

Подвижность отдельного атома водорода. Представленные в литературных источниках данные о величине энергии активации миграции отдельного атома водорода по графеновой плоскости заметно различаются между собой. В работах [47, 48] даны интервалы значений $0.2 < E_a < 0.8$ эВ и $0.8 < E_a < 1$ эВ соответственно, а в работе [49] величина $E_a = 0.3$ эВ. Определенные в настоящей работе величины E_a и A равны, соответственно, 0.52 эВ и 9.72 ·

Таблица 1. Характеристики термической устойчивости водородных структур, содержащих N атомов водорода на поверхности графена и SW-графена

	N	E_{clust} (эВ/атом)	E_{∞} (эВ)	E_a (эВ)	$A \cdot 10^{-14}$ (с^{-1})	τ (с) $T = 273$ К	τ (с) $T = 373$ К
Графен	1	0	0.94	0.52	9.72	$4 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$
	6	-0.441	1.82	1.61	9.65	10^{14}	$5.8 \cdot 10^6$
SW-графен	1	0	1.49	0.84	9.9	3.2	$2.2 \cdot 10^{-4}$
	5	-0.303	1.62	1.25	8.1	$1.5 \cdot 10^8$	95
	6	-0.341	1.73	1.36	4.6	$2.7 \cdot 10^{10}$	$5.1 \cdot 10^3$
	7	-0.313	1.78	1.27	5.4	$5 \cdot 10^8$	256
	144 [27]	-0.502	2.32*	$2.62 \pm 0.55^*$	$11000 \pm 3000^*$	$2 \cdot 10^{30^*}$	$2 \cdot 10^{17^*}$

* Данные в последней строке табл. 1 для полностью насыщенного водородом SW-графена (SW-графана) представлены на основе результатов работы [27]. При этом данные в последних 4-х столбцах этой строки описывают не миграцию атома водорода на поверхности SW-графена (поверхностная диффузия невозможна из-за плотного расположения атомов водорода). Эти данные получены в работе [27] методом молекулярной динамики и характеризуют нормальный отрыв атомарного водорода от SW-графана (наиболее вероятный путь дегидрирования SW-графана).

10^{14} с^{-1} (согласно данным работы [48] $A \sim 10^{16} \text{ с}^{-1}$). Все величины E_{clust} , E_{∞} , E_a , и A , полученные в этом разделе исходя из выражений (1)–(3) и формулы Виньярда, а также полученные в последующих разделах, занесены в общую табл. 1. Также в табл. 1 занесены полученные из выражения (4) величины τ – времена жизни изучаемых структур при температурах $T = 273$ и $T = 373$ К (точки замерзания и кипения воды). Данные, приведенные в табл. показывают, что основным каналом термической неустойчивости является не отрыв атома водорода от графена, а поверхностная диффузия ($E_{\infty} > E_a$). Также данные таблицы подтверждают выводы работы [47] о микроскопичности времени перескока атома водорода на соседний углеродный атом графеновой плоскости при комнатной температуре.

Все C–C связи в графене эквивалентны с точностью до трансляции и поворота кристалла. Поэтому для определения энергии поверхностной миграции отдельного атома водорода достаточно определить энергетический барьер, разделяющий положение атома водорода на соседних атомах углеродного листа. Однако для SW-графена энергия взаимодействия отдельного атома водорода с углеродным листом зависит от того, к какому атому углерода прикреплен водород. Характеризующая это различие величина E_{∞} лежит в интервале $0.45 < E_{\infty} < 0.94$ эВ. Для определения энергии миграции атома водорода необходимо найти оптимальную траекторию миграции, обладающую минимальной высотой энергетического барьера E_a . Оптимальная траектория выделена жирной линией и проходит над атомами основы, которые отмечены на рис. 1b цепочкой 0–1–2–3–4–5–6. Атомы углеродной основы с индексами 0 и 6 являются эквивалентными друг другу и расположены в соседних элементарных ячейках периодиче-

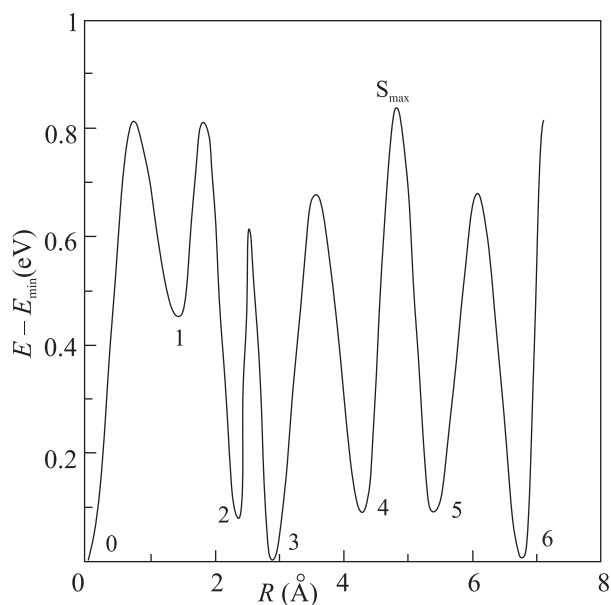


Рис. 2. Потенциальная энергия системы $C_{144}H_1$ при движении мигрирующего по поверхности SW-графена атома водорода по оптимальной траектории. Минимумы, отмеченные цифрами 0–6 соответствуют положению мигрирующего атома над атомами углерода с аналогичными номерами (см. рис. 1b)

ской структуры SW-графена. Энергия связи атома водорода на узлах 0 и 6 минимальна и обозначается далее как E_{min} . Энергия системы $C_{144}H_1$ при движении вдоль оптимальной траектории 0–1–2–3–4–5–6 представлена на рис. 2. На этом рисунке (а также на последующих рис. 3 и 4) координата реакции R – расстояние от мигрирующего атома до его первоначального состояния над атомом основы с индексом 0. Энергетический барьер миграции расположен на траектории между точками 4 и 5 и отмечен

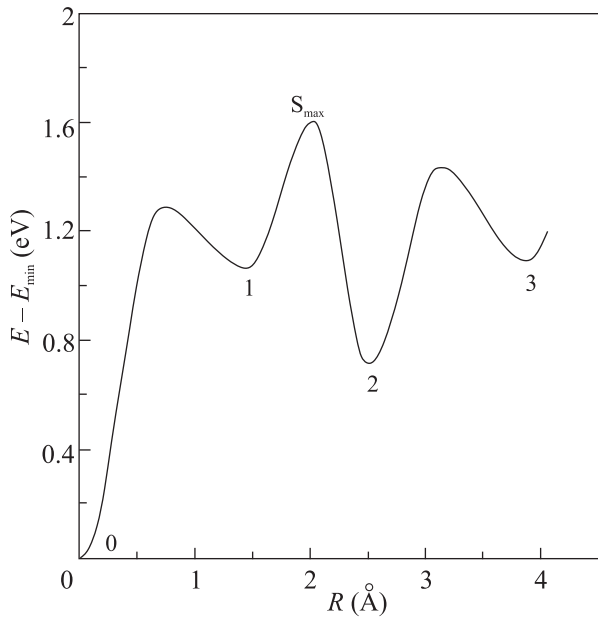


Рис. 3. То же, что на рис. 2 для описания миграции на поверхности графена атома водорода, оторвавшегося от шестиатомного водородного кольца

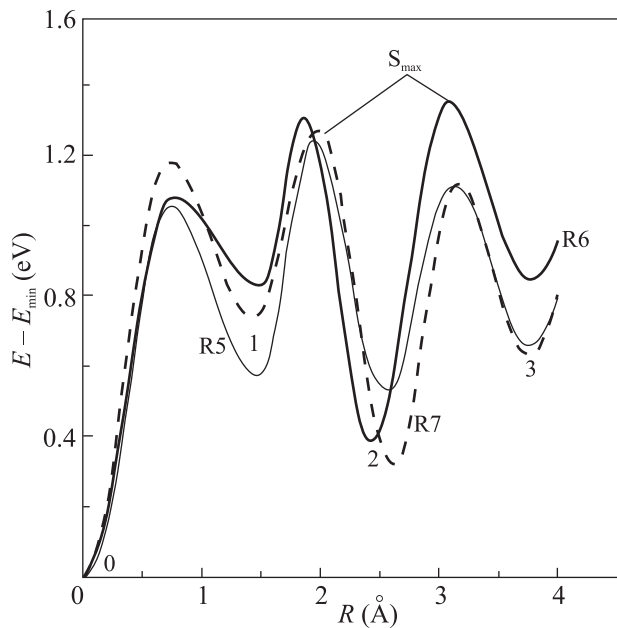


Рис. 4. То же, что на рис. 2 для описания миграции на поверхности SW-графена атомов водорода, оторвавшихся от пяти-, шести- и семиатомных водородных колец. Тонкая, средняя и жирная пунктирные линии, отмеченные символами R5, R6 и R7 относятся к пяти-, шести- и семиатомным водородным кольцам, соответственно

на рис. 2 символом S_{\max} . Также как и для графена основным каналом термической неустойчивости

является не отрыв атома водорода от SW-графена, а поверхностная диффузия ($E_{\infty} > E_a$, см. данные табл. 1). Также из приведенных в табл. 1 времен миграции τ следует, что несмотря на большую, чем в графене энергию активации миграции, отдельный атом водорода на поверхности SW-графена не может быть использован как элемент графеновой электроники при комнатных температурах.

Температурная устойчивость водородных колец. Энергия связи водорода с графеном зависит от взаимного расположения атомов адсорбированного водорода [50], что экспериментально подтверждается процессами образования водородных кластеров [37]. В результате исследования различного расположения шести атомов водорода в сверхъядерке графена $C_{144}H_6$ было установлено, что конфигурацией с минимальной энергией ($E_{\min}(C_{144}H_6)$) является шестиатомное кольцо, где соседние гидрирующие атомы водорода расположены аналогично графану [5] – с противоположных сторон графеновой плоскости (см. рис. 1а). Оптимальная траектория отрыва отдельного атома водорода от кольца выделена на рис. 1а жирной ломаной линией и обозначена цепочкой 0–1–2–3. Энергия системы $C_{144}H_6$ при движении вдоль оптимальной траектории 0–1–2–3 представлена на рис. 3. Энергетический барьер миграции (величина $E_a = 1.61$ эВ) отмечен на рис. 3 символом S_{\max} и расположен на траектории между точками 1 и 2.

На основе SW-графена были определены конфигурации пяти, шести и семиугольных ВК с минимальными энергиями $E_{\min}(C_{144}H_{5,6,7})$. Их форма, а также оптимальные траектории отрывающихся от них атомов водорода представлены на рис. 1б. Пяти, шести и семиатомные ВК отмечены символами R5, R6 и R7, соответственно. Отличительной особенностью формы пятиатомного кольца является расположение трех соседних атомов водорода с одной стороны углеродной поверхности. Энергия систем $C_{144}H_{5,6,7}$ при миграции атома водорода вдоль оптимальной траектории 0–1–2–3 представлена на рис. 4. Энергетический барьер миграции для систем $C_{144}H_{5,7}$ расположен на траектории между точками 1 и 2, а для $C_{144}H_6$ – между точками 2 и 3.

Так же, как и в случае отдельного мигрирующего атома водорода, основным каналом термической неустойчивости ВК на поверхности графена и SW-графена является поверхностная диффузия ($E_{\infty} > E_a$, см. данные табл. 1).

Термодинамическая устойчивость шестиатомного ВК на поверхности графена, которая определяется величиной E_{clust} , превышает устойчивость ВК на поверхности SW-графена и уступает только

SW-графану (см. данные в последней строке табл. 1). Кинетическая устойчивость шестиатомного ВК на поверхности графена, определяемая величиной E_a , также превышает устойчивость ВК на поверхности SW-графана. Среди всех ВК, расположенных на поверхности SW-графана, самой высокой термодинамической и кинетической устойчивостью обладает шестиатомное кольцо. Представленные в табл. 1 энергии активации распада пяти, шести и семиатомного колец коррелируют с данными экспериментальной работы [51], где исследовалась термическая десорбция водорода из углеродных нанолитов. В этой работе было выделено шесть различных каналов десорбции и предполагалось, что один из них, с энергией, равной 1.15 эВ был обусловлен отрывом водорода от дефектов Стоуна–Уэльса.

Заключение. Исследование устойчивости малых водородных кластеров на поверхности графена и SW-графана показало, что термическое повреждение этих структур обусловлено поверхностной миграцией атомов водорода. Термическая устойчивость наиболее прочных кластеров в виде замкнутых шестиатомных колец достаточно высока для применения в графеновой электронике. При температуре заморозки воды время их термического разрушения на поверхностях графена и SW-графана равно, соответственно $\sim 10^7$ и 10^3 лет. Существенный рост устойчивости кластеров при переходе от одиночных атомов водорода к водородным кольцам определяет перспективное направление дальнейших исследований – изучение кинетической устойчивости рисунка, образованного смежными водородными кольцами на поверхности графена и SW-графана.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 18-02-00278-а и выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
3. А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, *УФН* **184**, 1045 (2014).
4. G. E. Volovik, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 537 (2018).
5. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
6. 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, and K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
7. Y. Li, L. Xu, H. Liu, and Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2572 (2014).
8. Y. Gao, T. Cao, F. Cellini, C. Berger, W. A. de Heer, E. Tosatti, E. Riedo, and A. Bongiorno, *Nature Nanotech.* **13**, 133 (2018).
9. P. V. Bakharev, M. Huang, M. Saxena, S. W. Lee, S. H. Joo, S. O. Park, J. Dong, D. Camacho-Mojica, S. Ji, S. Jin, Y. Kwon, M. Biswal, F. Ding, S. K. Kwak, Z. Lee, and R. S. Ruoff, *Nature Nanotech.* **15**, 59 (2020).
10. X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, *J. Appl. Phys.* **112**, 074315 (2012).
11. Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo, and X. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 225505 (2012).
12. Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A. R. Oganov, *Nano Lett.* **15**, 6182 (2015).
13. S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **112**, 2372 (2015).
14. Е. А. Беленков, В. В. Мавринский, Т. Е. Беленкова, В. М. Чернов, *ЖЭТФ* **147**, 949 (2015).
15. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 144 (2009).
16. J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X. C. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Nano Lett.* **9**, 3867 (2009).
17. H. Einollahzadeh, S. M. Fazeli, and R. S. Dariani, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **17**, 610 (2017).
18. G. M. de Araújo, L. Codognoto, and F. R. Simões, *J. Solid State Electrochemistry*, (2020); <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04517-1>.
19. X. Li, Q. Wang, and P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3234 (2017).
20. W. Zhang, C. Chai, Q. Fan, Y. Song, and Y. Yang, *Chem. Nano. Mat.* **6**, 139 (2020).
21. C. Kou, Y. Tian, M. Zhang, E. Zurek, X. Qu, X. Wang, K. Yin, Y. Yan, L. Gao, M. Lu, and W. Yang, *2D Mater.* **7**, 025047 (2020).
22. J. Liu and H. Lu, *RSC Adv.* **9**, 34481 (2019).
23. H. Yin, X. Shi, C. He, M. Martinez-Canales, J. Li, C. J. Pickard, C. Tang, T. Ouyang, C. Zhang, and J. Zhong, *Phys. Rev. B* **99**, 041405 (2019).
24. A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
25. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, *УФН* **167**, 751 (1997).
26. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 190 (2015).
27. А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **110**, 692 (2019).
28. S. Lebégue, M. Klintonberg, O. Eriksson, and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **79**, 245117 (2009).
29. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 98 (2017).
30. X. Huang, M. Ma, L. Cheng, and L. Liu, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **115**, 113701 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113701>.

31. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **90**, 505 (2009).
32. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, Е. Э. Белова, Й. Брюнинг, А. С. Федоров, Письма в ЖЭТФ **85**, 84 (2007).
33. B. S. Pujari, S. Gusarov, M. Brett, and A. Kovalenko, Phys. Rev. B **84**, 041402 (2011).
34. V. I. Artyukhov and L. A. Chernozatonskii, J. Phys. Chem. A **114**, 5389 (2010).
35. K. S. Grishakov, K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, and M. M. Maslov, Appl. Surf. Sci. **463**, 1051 (2019).
36. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, ЖТФ **82**, 140 (2012).
37. R. Balog, B. Jørgensen, J. Wells, E. Lægsgaard, P. Hofmann, F. Besenbacher, and L. Hornekær, J. Am. Chem. Soc. **131**, 8744 (2009).
38. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and K. P. Katin, Molecular Simulation **42**, 305 (2016).
39. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **109**, 746 (2019).
40. А. И. Подливаев, ФТТ **62**, 979 (2020).
41. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, ФТТ **61**, 2521 (2019).
42. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **104**, 192 (2016).
43. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **107**, 747 (2018).
44. M. M. Maslov and K. P. Katin, Chem. Phys. Lett. **644**, 280 (2016).
45. K. P. Katin, K. S. Grishakov, A. I. Podlivaev, and M. M. Maslov, J. Chem. Theory Comput. **16**, 2065 (2020).
46. G. V. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids. **3**, 121 (1957).
47. A. V. Krashennnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, P. Pyykkö, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **102**, 126807 (2009).
48. Y. Xia, Z. Li, and H. J. Kreuzer, Surf. Sci. **605**, 170 (2011).
49. D. V. Boukhalov, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 15367 (2010).
50. K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, and M. M. Maslov, Phys. Lett. A **381**, 2686 (2017).
51. X. Zhao, R. A. Outlaw, J. J. Wang, M. Y. Zhu, G. D. Smith, and B. C. Hollowaya, J. Chem. Phys. **124**, 194704 (2006).