

Н.Н. ДЕГТЯРЕНКО, А.А. ПИСАРЕВ

*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия*

## **ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДА ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА**

Для анализа кинетики взаимодействия плазмы с поверхностями реакторов термоядерного синтеза, обращенными к плазме, важно понимание энергетики элементарных процессов, протекающих при адсорбции, абсорбции и десорбции водорода [1÷11].

В данной работе выполнено численное исследование поведения молекул и атомов водорода вблизи поверхности вольфрама, как со стороны газа, так и в приповерхностных слоях металла. Численные расчеты выполнены методом теории функционала плотности (DFT), которая оперирует с электронной плотностью системы, что исключает необходимость параметризации взаимодействия частиц. Используя DFT, рассчитывается энергия системы «атомы металла – атомы водорода» при произвольном расположении атомов относительно друг друга и ищется оптимальное расположение, характеризующееся минимумом потенциальной энергии системы.

### **Результаты**

В случае анализа хемосорбции, молекула  $H_2$  помещалась на некотором расстоянии над поверхностью W. После этого молекула смещалась к поверхности, и рассчитывалась конфигурация и энергия системы в этом состоянии. На расстояниях более  $4 \text{ \AA}$  молекула не изменяла свое положение при оптимизации конфигурации системы. При расстоянии от поверхности менее  $4 \text{ \AA}$  межатомное расстояние H-H увеличивалось, и молекула притягивалась к поверхности. По мере адиабатического погружения молекулы в электронное облако вблизи поверхности вольфрама она распадается на два атома [15] и адсорбируется в устойчивом состоянии на поверхности, которое обычно называют хемосорбированным состоянием. В оптимизированной конфигурации атомы водорода находятся на расстоянии  $2.46 \text{ \AA}$  друг от друга и занимают положения над соседними перпендикулярными ребрами поверхностной ячейки вольфрама на расстоянии порядка  $1.35 \text{ \AA}$  от поверхностных атомов вольфрама.

Детальный анализ показывает, что барьер для распада молекулы  $H_2$  при хемосорбции отсутствует, и распад происходит спонтанно и безактивационно на расстоянии примерно  $2 \text{ \AA}$  от поверхности. Расчеты,

выполненные при различной ориентации молекул в исходном положении относительно поверхности, показали, что безактивационный разрыв молекулы  $H_2$  происходит вне зависимости от первоначальной ориентации.

Потенциальная энергия системы молекула водорода-вольфрам плавно уменьшается по мере приближения молекулы к поверхности. За ноль условно принята минимально возможная энергия (в хемосорбированном положении). Энергия системы начинает уменьшаться на расстоянии порядка  $4 \text{ \AA}$  от поверхности. К началу распада молекулы на расстоянии примерно  $2 \text{ \AA}$  она уменьшается вдвое. Разница между энергией двух атомов на поверхности и энергией двух атомов в молекуле в газе (теплота хемосорбции) составляет  $\epsilon_2 \approx 2 \text{ эВ}$ .

Если вблизи поверхности появляется Франк-Кондоновский атом водорода, образовавшийся в результате диссоциации молекулы под действием внешних факторов, то он также адсорбируется на поверхности. Расчетное значение энергии связи атомов  $H$  в молекуле вдали от поверхности  $W$  составило  $\epsilon_4 \approx 4,2 \text{ эВ/мол}$ .

Обратный процесс десорбции возможен только в виде молекулы (так называемая ассоциативная десорбция). Два атома  $H-H$ , близко расположенные на поверхности вольфрама образуют молекулу  $H_2$  в процессе одновременного удаления из хемосорбированного состояния в сторону вакуума на расстояние не менее  $4 \text{ \AA}$ . Это возможно при преодолении барьера  $\epsilon_2 \approx 2 \text{ эВ}$ . Выход в вакуум в атомарном виде требует существенно больших энергетических затрат при переходе из хемосорбированного состояния, и поэтому такой процесс маловероятен.

Расчеты энергии системы с атомами водорода под поверхностью вольфрама показали, что на большом расстоянии от поверхности энергия системы выше, нежели энергия системы при нахождении молекулы в газе, то есть растворение водорода в вольфраме требует активации и идет с поглощением тепла, то есть эндотермически. Разница энергий  $\epsilon_5 \approx 1.1 \text{ эВ/мол}$ , что соответствует теплоте растворения водорода в вольфраме из газовой фазы.

Рассматривалась релаксация положения атомов водорода под поверхностью вольфрама. Устойчивыми начальными положениями являются положения глубже второго слоя атомов вольфрама (расстояния от поверхности более  $1.5 \text{ \AA}$ ). Атомы, которые оказались между первым и вторым слоем атомов вольфрама (расстояния менее  $1 \text{ \AA}$ ) спонтанно выходили из металла на поверхность. То есть выход на поверхность является безактивационным.

Атомы, оказавшиеся на поверхности, могут легко перемещаться вдоль поверхности, поскольку энергия активации диффузии по поверхности мала  $\epsilon_{\text{adiab}} \approx 0,22$  эВ [10]. Проведено моделирование различных конфигураций 4 атомов водорода, которые могут предположительно образоваться при встрече атомов водорода адсорбированных на поверхности (100) вольфрама. Энергия всех компактных конфигураций атомов H на поверхности оказалось выгоднее энергии их случайного расположения примерно на 0.1 эВ.

### **Выводы**

Из проведенных методом DFT расчетов взаимодействия атомов и молекул водорода с вольфрамом вблизи поверхности (100) можно сделать следующие заключения:

Распад молекулы начинается на расстоянии порядка  $2 \text{ \AA}$  от поверхности  
Диссоциация происходит безактивационно.

После диссоциации молекулы атомы оказываются в хемосорбированном состоянии на поверхности в положениях над соседними перпендикулярными друг другу ребрами ячейки металла на расстоянии порядка  $1.35 \text{ \AA}$  от атомов вольфрама.

Теплота хемосорбции двух атомов составляет порядка  $\epsilon_2 \approx 2$  эВ

Абсорбция двух атомов водорода из молекулярной фазы происходит эндотермически с теплотой растворения порядка  $\epsilon_5 \approx 1$  эВ.

Величины теплоты адсорбции и абсорбции (растворения) молекулярного водорода в вольфраме удовлетворительно согласуются с известными экспериментальными значениями.

При перемещении атома водорода вглубь металла энергия системы в равновесных положениях атома постепенно возрастает и уже во втором межплоскостном пространстве становится близкой к значениям, характерным для больших глубин.

Атом водорода, находящийся между первой и второй плоскостью решетки вольфрама, спонтанно и безактивационно выходит на поверхность в хемосорбированное состояние, а атомы водорода, расположенные глубже, нуждаются в активации для перехода в первое межплоскостное пространство для выхода на поверхность.

Упорядоченное расположение атомов водорода на поверхности энергетически более выгодно ( $\sim 0.1$  эВ), нежели случайное расположение.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности Национального Исследовательского Ядерного

Университета "МИФИ" при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Грант № 0723-2020-0043).

### Литература

- [1] Shi-Yao Qin, et al. 2015 Journal of Nuclear Materials 465 135-141
- [2] Temmerman G D, Hirai T, Pitts R A, 2018 Plasma Phys. Control. Fusion 60 (4) 044018
- [3] Lu G H, Zhou H B and Becquart C S, 2014 Nucl. Fusion 54 (8) 086001
- [4] Qin S Y, et al. 2017 Sci. China-Phys. Mech. Astron. 60 (6) 067021
- [5] Schmid K et al., 2017 Phys. Scr. 170 014037
- [6] Giannozzi P, et al. 2009 J.Phys.:Condens.Matter 21 395502
- [7] Biget M P, Rizk R, Bessis A 1975 Solid State Com. 16 (7) 949-952
- [8] Degtyarenko N, Pisarev A // 2015 Physics Procedia 71 30
- [9] Degtyarenko N, Pisarev A //2016 Journal of Physics: Conf. Series 748 012010
- [10] Degtyarenko N, Pisarev A //2017 Journal of Physics: Conf. Series 941 012023
- [11] Boda A, Ali Sk M, Shenoy K T, Mohan S //2020 Inter. Journal of Hydrogen Physics 45 29095
- [12] Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T et al. // 2017 J. Phys.: Condens. Matter 29 465901
- [13] Van Setten M J, Giantomassi M et al // 2018 Comput. Phys. Commun. 226 39
- [14] Grimvall G, Magyarikópe B, Ozolin's B and Persson K A // 2012 Rev. Mod. Phys. 84 945.
- [15] Burmistrov S N, Dubovskii L B // 2017 Low Temperature Physics 43 1152