

# **Skalenübergreifende Simulation von Wasserstoffisotopen auf (0001) Berylliumoberflächen**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften**  
der Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**

von

Dipl.-Phys. Christopher Stihl

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Januar 2019  
Referent: Prof. Dr. Anton Möslang  
Korreferent: Prof. Dr. Ferdinand Evers



## Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden komplexe Prozesse modelliert, die sich unter Beteiligung von Wasserstoffisotopen an (0001)Berylliumoberflächen einstellen. Dabei stehen Desorptions- und Adsorptionsvorgänge im Fokus, da diese an den Blasenoberflächen in, mit Neutronen bestrahltem, Beryllium eine zentrale Rolle für dessen Tritiumzurückhaltung und -freisetzung in kommenden Fusionsreaktoren wie ITER und DEMO spielen.

Dazu wurde ein Multiskalenmodellierungsansatz gewählt, der auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basiert, wie sie im „Vienna Ab-initio Simulation Package“ (VASP) implementiert ist. Zunächst wurden algorithmische Parameter gefunden, die eine Konsistenz von sämtlichen Folgerechnungen ermöglichen. Anschließend wurden einfache Eigenschaften des „Ab-initio-Beryllium“ genannten Berylliums wie die Gitterkonstanten, das Kompressionsmodul und das Relaxationsverhalten der (0001)Oberfläche ermittelt. Alle diese Eigenschaften konnten in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Eigenschaften realer Berylliumproben gefunden werden. Die gleichen algorithmischen Parameter wurden herangezogen, um die flachsten Kristallscheiben zu finden, die noch realistische Oberflächenrelaxationen zeigen. Für kleine Oberflächenkonzentrationen wurden die „HCP“- und „FCC“-Positionen als stabile Adsorptionspositionen für Wasserstoffisotope auf diesen Kristallscheiben gefunden.

Durch so adsorbierte Wasserstoffisotope erzeugte Adsorptionsstrukturen wurden als zweidimensionale Substitutionslegierung aufgefasst, die aus Wasserstoffisotopen und Leerstellen bestehen. Dies erlaubt die Erfassung der Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Wasserstoffisotopen in Form der Methode der „Cluster Expansion“ (CE). Eine die konvexe Grundzustandshülle reproduzierende Trunkierung der CE wurde mittels „MIT Ab-initio Phase Stability“ (MAPS) Programmpaket gefunden. Dazu werden 21, auch drei Adsorptionsplätze umfassende, Clusterbeiträge berücksichtigt. MAPS wurde derart modifiziert, dass so gefundene CE-Trunkierungen exportiert und in der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten „kinetic Monte Carlo“-Simulation (KMC-Simulation) importiert werden konnten.

Die für die Modifikation dieser Adsorptionsstrukturen verantwortlichen atomaren Prozesse wurden mittels VASP aufgefunden. Dazu wurden „Ab-Initio Molecular Dynamics“ (AIMD), die Dimermethode und die „Climbing String Method“ (CSM) verwendet. AIMD und die Dimermethode sind in VASP und einer „VASP Transition State Theory“ (VTST) genannten Programmerweiterung implementiert, CSM wurde im Rahmen dieser Arbeit als Erweiterung für VTST implementiert. So konnte festgestellt werden, dass die Dynamik auf der Oberfläche wegen hoher

Energiebarrieren für von der Oberfläche in den Kristall diffundierende Wasserstoffisotope weitgehend isoliert betrachtet werden kann.

Das Ausbleiben von dissoziativer Adsorption unter den Bedingungen von, zum Verständnis von Adsorptions- und Desorptionsprozessen durchgeführten, Expositionsexperimenten konnte mittels AIMD nachvollzogen werden. Die zur Modellierung der Oberflächenentwicklung mit wachsender Wasserstoffisotopenexposition berücksichtigten atomaren Prozesse umfassen atomare Adsorption, Oberflächendiffusion und assoziative Desorption. Die Resultate dieser KMC-Simulationen lassen vermuten, dass Expositionsexperimente nur bedingt geeignet sind, um Blasenoberflächen abzubilden. Als entscheidender Unterschied zwischen den Oberflächen in Expositionsexperimenten und Blasenoberflächen kann der große Einfluss des Berylliumoxids auf die Ad- und Desorptionsdynamik angeführt werden.

Die im Expositionsexperiment der Berylliumoberfläche zugeordneten Desorptionspeaks konnten mit einem auf einer Ratengleichung basierenden und eine Vielzahl mittels VASP gefundener Desorptionsprozesse berücksichtigenden Desorptionsmodell angenähert werden. Dabei wurde sowohl die Verschiebung als auch die Aufweitung der Peaks mit wachsender Deuteriumexposition reproduziert. Zur Verifikation des einfachen Modells wurde ein KMC-korrigiertes Desorptionsmodell betrachtet. Dazu wurden alle für die berücksichtigten Prozesse relevanten Korrelationen mittels KMC-Simulationen der Oberflächendiffusion bei gegebenen Temperaturen und Konzentrationen ermittelt. Die Resultate des einfachen Modells wurden so qualitativ bestätigt und dessen erstaunliche Reproduktion des Experiments kann mit der kompensierenden Wirkung der vollständig vernachlässigten Wechselwirkungen zwischen adsorbiertem Deuterium und den nicht erschöpfend berücksichtigten Desorptionsprozessen erklärt werden. Insgesamt konnte so bestätigt werden, dass die beobachteten Desorptionspeaks allein mit der Kristalloberfläche und insbesondere ohne durch „active sites“ beschleunigte Desorptionsprozesse erklärt werden können.

Des Weiteren zeigt sich in den AIMD-Simulationen eine effektive Selbstbegrenzung der Deuteriumkonzentration auf der Berylliumoberfläche bei Exposition mit atomarem Deuterium. Eine derartige Selbstbegrenzung existiert für Implantationsexperimente nicht. Somit können bei hinreichend niedrigen Temperaturen hohe Konzentrationen von Wasserstoffisotopen auf der Oberfläche erreicht werden, bei denen mittels VASP eine Oberflächenrekonstruktion beobachtet werden konnte. Bei Annäherung von weiteren Wasserstoffisotopen aus dem Kristall an eine derartige Oberfläche konnte außerdem gezeigt werden, dass die Grundbausteine von Berylliumdihydrid aus zentralem Beryllium und tetrahedralen Wasserstoffisotopen auf der Oberfläche produziert werden können.

Abschließend werden Perspektiven für zukünftige Experimental- und Modellierungsarbeiten aufgezeigt. Das vorgeschlagene Experiment gibt mittels um „Electron Energy Loss Spectroscopy“ (EELS) erweiterte „Thermal Desorption Spectroscopy“ (TDS) Aufschluss auf die Desorptionsprozesse an facettierten Blasenoberflächen. Die in dieser Arbeit entwickelten Simula-

tionswerkzeuge und Datenbasen bieten sich als Grundlage für Folgesimulationen an, so können weitere wasserstoffreiche metallische Grenzflächen oder die großtechnisch relevante Bildung von Berylliumdihydrid mittels „Gaussian Approximation Potentials“ und „Accelerated Molecular Dynamics“ (AMD) simuliert werden.



## Abstract

In the present work, complex atomic processes involving hydrogen isotopes at the (0001)beryllium surface are modeled. A distinct focus is put on de- and adsorption processes at inner surface of bubbles, as formed in neutron-irradiated beryllium, because those are central to the tritium retention and release behavior in future fusion devices like ITER and DEMO.

To that end, a mutliscale modeling approach based on density function theory (DFT) as implemented in the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) was deployed. At first, algorithmic parameters enabling the consistency of follow-up calculations were established. Subsequently, simple properties of the simulated „ab-initio-beryllium“ consisting of the lattice parameter, the bulk modulus, and the surface relaxation of (0001) surfaces were computed. All of those properties were found to be reasonably close to experimentally observed values of actual beryllium specimen. The same algorithmic parameters were deployed again to find the shallowest crystal slabs which still exhibit realistic surface relaxations. At those slabs, „HCP“ and „FCC“ sites were identified as stable adsorption sites for hydrogen isotopes at low to medium surface coverages.

Adsorption structures emerging from thusly adsorbed hydrogen isotopes are taken as a substitutional alloy of hydrogen isotopes and vacancies. This enables the capturing of interactions among adsorbed hydrogen isotopes by means of the „Cluster Expansion“ (CE) method. A CE truncation that reproduces the convex ground state hull was found by means of the MIT Ab-initio Phase Stability (MAPS) code. The truncation consists of 21 clusters, comprising clusters with three lattice points. MAPS has been modified to export CE truncations in such a form that allows for their import into the „Kinetic Monte Carlo“ (KMC) simulation, which has been developed in the scope of this work.

Processes governing the modification of adsorption structures were found using VASP. To that end, „Ab-Initio Molecular Dynamics“ simulations, the dimer method as implemented in the „VASP Transition State Theory“ (VTST) extension, and the „Climbing String Method“ (CSM), as it has been implemented in the scope of this work, were deployed. It was found that the dynamics on the surface are largely isolated from those in the crystal due to high energy barriers for hydrogen isotopes diffusing into the crystal.

The lack of dissociative adsorption under conditions of deuterium exposure experiments, which were carried out to understand ad- and desorption, were reproduced by AIMD simulations. Atomic processes modeling the evolution of the surface dynamics with increasing exposure to

deuterium comprise atomic adsorption, surface diffusion, and associative desorption. Results of such KMC simulations suggest that exposure experiments are only partially suitable to approximate bubble surfaces. The influence of berylliumoxide is argued to be a decisive difference between the dynamics at bubble surfaces and in exposure experiments.

Peaks that were assigned to clean beryllium by experiment could be reproduced by a simple desorption model which is based on a rate equation taking many desorption processes, as found by VASP, into account. Both, the shift and widening of the peaks with increasing deuterium exposure observed in the experiment were captured. To assess the validity of the simple model, a KMC-corrected model was considered as well. To that end, all correlations relevant to the considered desorption processes were estimated by KMC simulations of the surface diffusion at given temperatures and surface concentrations. The results of the simple model were verified qualitatively and its surprisingly close reproduction of experimental findings is explained by compensating underestimation due to neglected processes and overestimation due to ill-kept repulsion among adsorbed hydrogen isotopes. Altogether, it is shown that the observed desorption peaks can be explained by processes from the ideal surface without any accelerated desorption from active sites.

Moreover, an effective self-limitation of the surface hydrogen concentration from atomic deuterium exposure has been identified in AIMD simulations. Such a self-limitation does not exist in implantation experiments. Thus, high surface concentrations at which geometric optimization by VASP predicts surface reconstructions can occur when temperatures are kept sufficiently low. It is also shown that building blocks of beryllium hydride are readily produced, if additional hydrogen isotopes diffuse out of the crystal towards such surfaces.

Finally, aspects of future experimental and computational work are given. A proposed experiment could give further details on desorption processes from faceted bubble surfaces by means of Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) enhanced by electron energy loss spectroscopy (EELS). The simulation tools and databases constructed in this work can be used as building blocks of follow-up simulations such as the investigation of hydrogen-rich interfaces of other metals. Another aspect of industrial-scale concern would be to simulate the formation of beryllium hydride by means of Gaussian Approximation Potentials (GAP) trained on the comprehensive DFT data base of this work in conjunction with Accelerated Molecular Dynamics (AMD).

## Danksagung

Ich möchte meinen Dank an Herrn Prof. Dr. A. Möslang für die überaus freundliche Aufnahme am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik, die Betreuung meiner Arbeit und die Übernahme des Referats richten. Herrn Prof. Dr. F. Evers danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P. Vladimirov. Mit der Aufnahme in die Arbeitsgruppe für Atomistische Modellierung und Validierung ging eine unerschöpfliche Bereitschaft zum wissenschaftlichen und zwischenmenschlichen Austausch einher. Ohne die großzügig bemessene Zeit und die wohlwollende Betreuung an entscheidenden Punkten dieser Arbeit, wäre ihre Fertigstellung in dieser Form nicht denkbar gewesen. Außerdem möchte ich mich für die durchgehend konstruktive Diskussionskultur und die freundliche Zusammenarbeit bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und darüber hinaus bedanken. Der so geschaffene kollegiale Umgang hat dazu beigetragen, dass ich meine Zeit als Doktorand am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik in guter Erinnerung behalten werde.

Abseits des beruflichen Umfelds möchte ich außerdem meiner Familie und meinen Freunden danken, auf deren Rückhalt ich mich immer und in allen Lebenslagen verlassen konnte.

Karlsruhe, im November 2018

*Christopher Stihl*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation	2
1.2	Zusammenfassung experimenteller Befunde	14
1.3	Problemstellung & Zielsetzung	26
<b>2</b>	<b>Der Multiskalenmodellierungsansatz</b>	<b>29</b>
2.1	Physikalische Grundlagen	29
2.1.1	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	33
2.1.2	Die Methode der „Cluster Expansion“ (CE)	37
2.1.3	Der kinetische Monte Carlo (KMC) Ansatz	40
2.2	Etablierte Implementierungen	43
2.2.1	DFT im „Vienna Ab-initio Simulation Package“	43
2.2.2	Die „VASP Transition State Theory“ Erweiterungen zur Sattelpunktsuche	47
2.2.3	Die Implementierung der CE im „MIT Ab-initio Phase Stability“ Programmpaket	51
2.3	Eigenentwicklungen & Programmerweiterungen	54
2.3.1	Die Implementierung der „Climbing String Method“ als Erweiterung von VTST	55
2.3.2	Die Gitter-KMC-Implementierung	61
<b>3</b>	<b>Resultate</b>	<b>67</b>
3.1	Ab-Initio-Beryllium	67
3.1.1	Algorithmische Parameter	67
3.1.2	Physikalische Parameter	71
3.2	Ab-initio-(0001)Oberflächen von Beryllium	74
3.3	Energieparametrisierung von Wasserstoff auf (0001)Oberflächen durch eine trunkierte Cluster Expansion	79
3.4	Zur Simulation von Expositionsexperimenten relevante atomare Prozesse an der (0001)Berylliumoberfläche	85
3.4.1	Adsorption von Wasserstoff	86
3.4.2	Verteilung von adsorbiertem Wasserstoff	88
3.4.3	Desorption von Wasserstoff	91

3.5	KMC-Simulation eines Expositionsexperiments . . . . .	101
3.5.1	Prozessimplementierungen . . . . .	102
3.5.2	Die resultierende KMC-Simulation . . . . .	108
3.6	Erscheinung von Berylliumdihydrid-Polymeren . . . . .	110
3.7	Modellierung von Temperatur-programmierter Desorption . . . . .	113
3.7.1	Ein naives Desorptionsmodell zweiter Ordnung . . . . .	114
3.7.2	Ein erweitertes Desorptionsmodell höherer Ordnung . . . . .	115
3.7.3	Ein KMC-korrigiertes Desorptionsmodell höherer Ordnung . . . . .	118
<b>4</b>	<b>Diskussion . . . . .</b>	<b>127</b>
4.1	Ab-Initio-Beryllium . . . . .	127
4.2	Wasserstoff auf der Berylliumoberfläche . . . . .	128
4.3	Systematische CE-Trunkierung mittels MAPS . . . . .	128
4.4	Prozesse mit Wasserstoffbeteiligung an der Oberfläche . . . . .	136
4.4.1	Adsorption . . . . .	136
4.4.2	Desorption . . . . .	143
4.5	KMC-Simulation . . . . .	147
4.5.1	Implementierung . . . . .	147
4.5.2	Resultate . . . . .	150
4.6	Die Rolle von Berylliumdihydrid-Polymeren . . . . .	154
4.7	Desorptionsmodelle . . . . .	155
<b>5</b>	<b>Einordnung &amp; Fazit . . . . .</b>	<b>159</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick . . . . .</b>	<b>161</b>
<b>A</b>	<b>Appendix . . . . .</b>	<b>163</b>
A.1	„DelRule“-Repräsentationen für Cluster mit zwei Gitterplätzen . . . . .	163
A.2	„DelRule“-Repräsentationen für Cluster mit drei Gitterplätzen . . . . .	165
A.3	Minimum- und Sattelpunktkonfigurationen von Prozessen höherer Ordnung in erweiterten Desorptionsmodellen . . . . .	166
A.4	Exemplarische Äquilibrierungsverhalten der KMC-Simulationen zur verbesser- ten Abschätzung der wahrscheinlichkeitsartigen Koeffizienten . . . . .	169
A.5	Entwicklung der Desorptionspeaks mit zunehmender Deuteriumexposition im erweiterten Desorptionsmodell . . . . .	172
A.6	Entwicklung der Desorptionspeaks mit zunehmender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell . . . . .	177

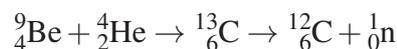
# 1 Einleitung

Beryllium ist das vierte Element des Periodensystems. Das in dichtester Kugelpackung kristallisierende Metall ist aufgrund seiner außergewöhnlichen Kombination physikalischer Eigenschaften für diverse, hochspezialisierte Anwendungen als reines Metall von großer Relevanz. Ein Beispiel dafür ist der Einsatz als Strahlführung im Kollisionsbereich sämtlicher Detektoren des Large Hadron Colliders.[91] Berylliums geringe Dichte von lediglich  $1.855 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [79] erlaubt den hochenergetischen Teilchen, die in der Kollision entstehen, die Strahlführung ohne signifikante Wechselwirkung zwecks Detektion zu verlassen. Gleichzeitig erlaubt Beryllium durch sein sehr hohes Elastizitätsmodul von 287 GPa [15] eine hohe Steifigkeit, die das im Inneren der Strahlführung benötigte hohe Vakuum ermöglicht. Außerdem erlaubt seine thermische Stabilität und sein Diamagnetismus einen Betrieb bei kryogenischen Temperaturen nur wenig oberhalb von 0K ohne die, beispielsweise zur Fokussierung benötigten, Magnetsysteme zu beeinträchtigen. Eine weitere Verwendung findet Beryllium als Material für Fenster in Röntgenröhren [60], da es mit seiner niedrigen Ordnungszahl weitgehend transparent für Röntgenstrahlung ist. Auch in der Luft- und Raumfahrt sowie der Wehrtechnik findet Beryllium Verwendung. Mit seiner geringen Dichte bei gleichzeitig hohem Elastizitätsmodul, seiner vergleichsweise hohen Schmelztemperatur von  $1290^\circ\text{C}$  [79] und seiner hervorragenden spezifischen Wärmeleitfähigkeit von etwa  $200 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  [15, 79] ist es Funktions- und Konstruktionswerkstoff in Militärflugzeugen und Raketen, inklusive deren Düsen und Wiedereintrittshüllen. [15, 79]

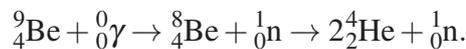
Die Verwendung von Beryllium zu diesen und weiteren Zwecken ist dabei stets das Resultat eines Abwägungsprozesses zwischen der Abdeckung des jeweiligen Anforderungsprofils und den signifikanten Nachteilen, welche die Verwendung von Beryllium gegenüber etwaigen Alternativen mit sich bringt. Insbesondere ist zu beachten, dass Beryllium und berylliumhaltige Verbindungen bei regelmäßigem Einatmen eine chronische, unheilbare Lungenerkrankung mit dem Namen Berylliose [55] auslösen kann. Die Verwendung von Beryllium bedingt daher die strikte Befolgung strenger Sicherheitsprotokolle zur Vermeidung von Kontaminationen von Arbeitsplätzen und Personal. Des Weiteren ist Beryllium mit einem Masseanteil von nur etwa 5,3 ppm [5] ein seltenes Element der Erdkruste. Mit einer Weltjahresproduktion von lediglich 100t [20] und einem weltweiten, förderbaren Vorkommen von geschätzt 80000t [20] ist die Verwendung von Beryllium somit auch kostenintensiv.

Da das stabile Berylliumisotop  ${}^9_4\text{Be}$  auch technisch vorteilhafte nukleare Eigenschaften hat, kommt es neben den obigen, konventionellen Verwendungen auch im Bereich nuklearer Technologien zum Einsatz.  ${}^9_4\text{Be}$  hat einen großen Streuquerschnitt von circa 6 barn für Neutronen mit kinetischen Energien von etwa 20 keV.[87] Diese Eigenschaft macht  ${}^9_4\text{Be}$  zu einem guten Neutronenreflektor und -moderator, wie er in diversen Fissionsreaktordesigns verwendet wird, um einen Neutronenverlust durch Reflektion zurück in das Spaltmaterial zu verhindern und schnelle Neutronen durch wiederholte Streuvorgänge zu thermalisieren.[18, 17]

Eine weitere Eigenschaft mit technischer großer Bedeutung ist die Wechselwirkung von  ${}^9_4\text{Be}$  mit Alphateilchen, also einem Heliumkern  ${}^4_2\text{He}$ , und  $\gamma$  Photonen mit einer Energie von mindestens 1.66 MeV. Dabei durchläuft  ${}^9_4\text{Be}$  die Transmutationsprozesse



und



Beide Prozesse setzen jeweils ein Neutron,  ${}^1_0\text{n}$ , frei und motivieren daher die Verwendung von Beryllium als zentralen Teil diverser Neutronenquellen. [17]

## 1.1 Motivation

Der wohl weitaus verheißungsvollste, nukleare Einsatz von Beryllium ist seine Verwendung im Kontext der thermonuklearen Fusionstechnologie. So ist beabsichtigt, Beryllium sowohl als Plasmadeckschichtmaterial der innersten Wand des Vakuumgefäßes, als auch als Neutronenmultiplikator für Brutmoduldesigns des „International Thermonuclear Experimental Reactor“ (ITER) zu verwenden[34, 92]. Diesem, gegenwärtig im französischen Kernforschungszentrum Cadarache im Bau befindlichen Versuchsreaktor mit Plasmaeinschluss in der Tokamakbauweise soll ein „Demonstration Power Plant“ (DEMO) folgen. Vorbehaltlich der Evaluation der Brutmoduldesigns in ITER, ist Beryllium auch als Neutronenmultiplikator im Brutkonzept des, als Nachfolger des ITER geplanten, „Demonstration Power Plant“ (DEMO) vorgesehen. [72, 28] Eine erste, heute bereits abgeschlossene, Konsequenz dieses Vorhabens ist die Verwendung des gegenwärtig weltgrößten Tokamak-Versuchsreaktors „joint european torus“ (JET) als Experimentalplattform für erste ITER-Konzepte, darunter ein aufwändiger Umbau der innersten Wand des Vakuumgefäßes von Wolfram- zu Berylliumkacheln im Rahmen des „ITER-like wall“ Projekts[10]. Dabei werden die Bedingungen, denen Fusionsmaterialien wie Beryllium dabei ausgesetzt sind, im Wesentlichen durch das Fusionsplasma erzeugt. Die folgenden Abschnitte motivieren daher das enorme, globale Forschungsinteresse an thermonuklearen Fusionskraftwerken und führen die notwendigen Eigenschaften eines Fusionsplasmas, wie es zur Produktion elektrischer Leistung in Kernfusionsreaktoren geeignet ist, sowie dessen Einschluss

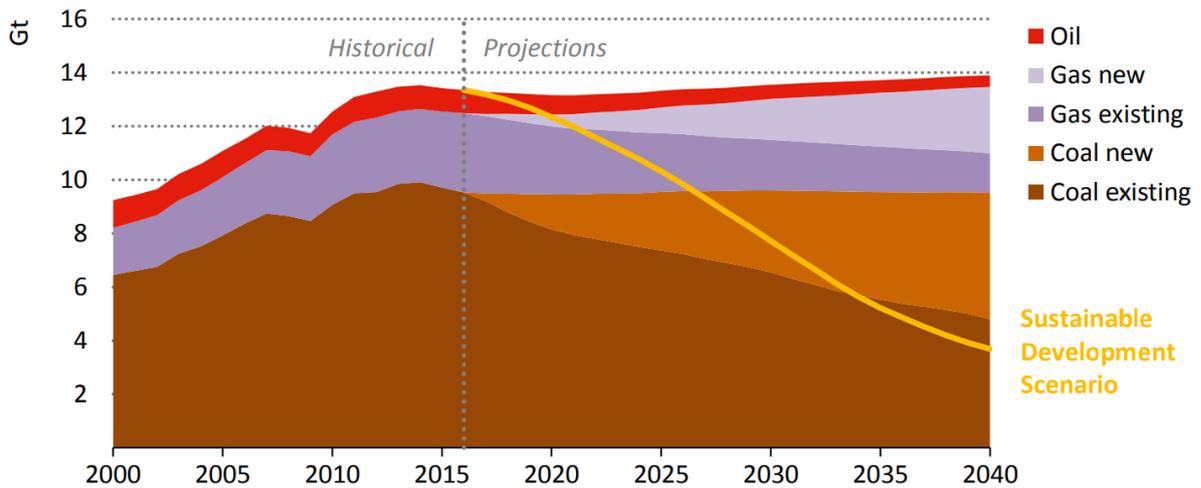


Bild 1.1: Historische Entwicklung und die, „New Policies Scenario“ genannte, optimistische Projektion der Emission von CO<sub>2</sub> zur Energieversorgung in den nächsten Jahrzehnten laut IEA. [33]

ein. So wird schließlich die Relevanz von Beryllium mitsamt seiner konkreten Verwendungszwecke motiviert.

Die Internationale Energieagentur (IEA) veröffentlichte 2017 in ihrer jährlichen Veröffentlichung „World Energy Outlook“ alternative, „New Policies Scenario“ und „Sustainable Development Scenario“ genannte, Projektionen für die Entwicklung der weltweiten Energiewirtschaft innerhalb der nächsten Jahrzehnte. [32] Die „New Policies Scenario“ genannte Projektion basiert dabei auf Annahmen, die sich sowohl auf kürzlich getroffene Maßnahmen, also auch auf getroffene Absichtserklärungen stützen. Abbildung 1.1 zeigt, dass selbst in dieser optimistischen Projektion nicht mit einer signifikanten Reduktion der Emission von CO<sub>2</sub> gerechnet werden kann [33]. Eine Perspektive zur Entkopplung der globalen Entwicklung des Primärenergiekonsums und der Emission von CO<sub>2</sub> wird in der „Sustainable Development Scenario“ genannten Projektion betrachtet. Das soll durch die Erhöhung der Energieeffizienz, den vermehrten Einsatz erneuerbarer Energien, der Abscheidung und Speicherung von CO<sub>2</sub> bei dessen Erzeugung, sowie einem Ausbau nuklearer Energieträger realisiert werden [31].

Vor dem Hintergrund dieser Maßnahmen birgt kommerzielle Kernfusionsenergie große Potentiale. Gegenüber der inhärent räumlich wie zeitlich eingeschränkten Leistungsfähigkeit von Solar-, Wind- und Wasserkraftanlagen sind Kernfusionsreaktoren für zukünftige Grundlastanforderungen prädestiniert. Gegenüber Kernspaltungsreaktoren sind die prinzipbedingt drastisch erhöhte Betriebssicherheit und die entfallende Endlagerproblematik extrem langlebiger nuklearer Zerfallsprodukte von großem Vorteil [68]. Des Weiteren ist der benötigte Fusionsbrennstoff in praktisch unerschöpflichem Maß verfügbar, da Deuterium in sämtlichen Wasservorräten der Erde vorkommt und Tritium, beispielsweise aus dem aus Meerwasser extrahierbarem, Lithium erbrütet werden kann [9]. Kommerziell verfügbare Kernfusion ist daher eine Technologie mit

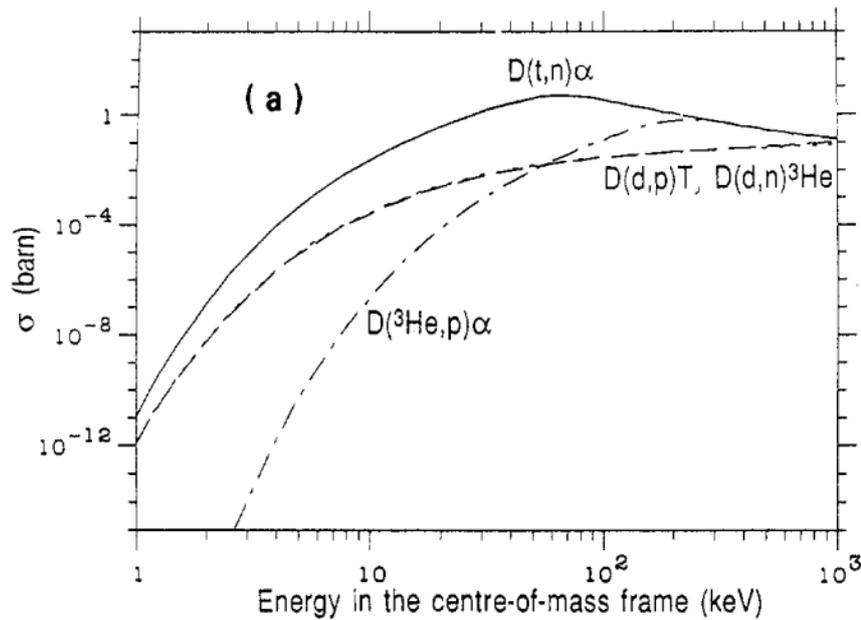
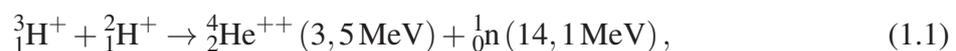


Bild 1.2: Wirkungsquerschnitte als Funktion der kinetischen Energie der Reaktanten von potentiellen Fusionsprozessen. [8]

einem einzigartigen Potential zur langfristigen treibhausgasemissionsfreien Energieversorgung, das die hohen Investitionen und Unwägbarkeiten [89] auf dem Weg zu ihrer Realisierung rechtfertigt.

Zunächst muss ein Brennstoff für ein praktisch handhabbares Fusionsplasma gefunden werden. Die Wirkungsquerschnitte, und damit die Eintrittswahrscheinlichkeiten, zu diesem Zweck potentiell handhabbarer Fusionsreaktionen sind in Abb. 1.2 als Funktion der relativen kinetischen Energie ihrer jeweiligen Reaktanten aufgetragen. [8] Es ist offensichtlich, dass die  $D(t, n) \alpha$ -Reaktion wegen ihrer durchweg deutlich höheren Wirkungsquerschnitte bei kleineren kinetischen Energien, und damit kleineren Temperaturen, die attraktivste Reaktion zur Anwendung in Fusionsreaktoren ist. Daher wird für Fusionsplasmen, wie sie in ITER und DEMO angestrebt und daher gegenwärtig unter anderem in JET untersucht [42] werden, ein Treibstoffgemisch aus gleichen Teilen Deuterium und Tritium verwendet. Die Fusion eines Tritium- ( ${}^3_1\text{H}$ ) und Deuteriumkerns ( ${}^2_1\text{H}$ ) erfolgt dabei gemäß



womit die durch den Massendefekt freigesetzte Energie zu etwa 20 % auf den Heliumkern und etwa 80 % auf das Neutron entfällt. [82] Die hohen kinetischen Energien für nichtvernachlässigbare Eintrittswahrscheinlichkeiten solcher Fusionsprozesse sind dabei der Notwendigkeit geschuldet, dass sich die jeweils positiv geladenen Deuterium und Tritiumionen entgegen ihrer elektrostatischen Coulomb-Abstoßung hinreichend annähern müssen, um Fusionsprozesse un-

terlaufen zu können. [69] Klassisch betrachtet müssten sich die Ionen auf wenige Femtometer annähern und dabei eine Coulomb-Barriere von etwa 480keV überwinden, um den Neutronen und Protonen beider Ionen über die starke Wechselwirkung zu ermöglichen, einen solchen Fusionsprozess zu unterlaufen. Tatsächlich erlaubt ein quantenmechanischer Tunneleffekt bereits Ionen mit erheblich kleinerer Energie relativ zueinander, diesen Prozess zu unterlaufen[43]. Daraus resultiert das Maximum des Wirkungsquerschnitts in Abb. 1.2 bereits bei etwa 70keV.

Zum Zweck der Erzeugung elektrischer Energie muss im Plasma innerhalb des Fusionsreaktors mehr Energie aus Fusionsreaktionen gemäß Gleichung (1.1) freigesetzt werden, als zum Betrieb des Reaktors benötigt wird. Im Zuge der Suche nach Kriterien für die Praktikabilität eines solchen Betriebs hat Lawson, damals für Fusionssysteme, in denen die Reaktionsprodukte der Fusionsprozesse den Plasmaeinschluss gänzlich verlassen, [56] eine Reaktoreffizienz  $\eta$  gemäß der Leistungsdichtebilanz

$$P_{\text{Verlust}} = \eta (P_{\text{Verlust}} + P_{\text{Fusion}}) \quad (1.2)$$

mit der Verlustleistung  $P_{\text{Verlust}}$  und der Fusionsleistung  $P_{\text{Fusion}}$  definiert. Diese Leistungsbilanz drückt aus, dass die Verlustleistung  $P_{\text{Verlust}}$  mit einer Heizleistung kompensiert werden muss, die nach Konvertierung mit der Effizienz  $\eta$  aus der gesamten, das Plasma verlassenden, Leistung  $P_{\text{Verlust}} + P_{\text{Fusion}}$  gewonnen wird.

Eine Herleitung des Lawson-Kriteriums für ein Fusionsplasma aus Deuterium und, zu gleichen Teilen, Tritium beginnt mit der Berechnung der Wärmeenergiedichte eines solchen Plasmas. [2, 69] Bei gegebener Temperatur  $T$  gilt mit  $\frac{1}{2}k_B T$  je Freiheitsgrad und Teilchen für die Wärmeenergiedichte des Fusionsplasmas

$$W = \frac{3}{2} (n_D + n_T + n_{e^-}) k_B T = 3nk_B T. \quad (1.3)$$

Hierbei wird ein quasineutrales Plasma, das heißt eine effektive Deuterium- und Tritiumdichte von  $n_T = n_D = \frac{n_{e^-}}{2}$ , mit der Elektronendichte  $n_{e^-} = n$  angenommen. Die zeitliche Änderung dieser Plasmawärmedichte ergibt sich zu

$$\frac{dW}{dt} = P_{\text{He}} + P_{\text{Heizung}} - P_{\text{Verlust}} \quad (1.4)$$

mit  $P_{\text{He}}$  als resultierende Leistungsdichte von, im Plasma thermalisierenden, Heliumkernen aus Fusionsprozessen gemäß Gleichung (1.1), der extern eingebrachten Heizleistungsdichte  $P_{\text{Heizung}}$  und einer effektiven Energieverlustdichte  $P_{\text{Verlust}}$ .

Die Leistungsdichte der effektiven Eigenheizung des Plasmas durch Heliumkerne  $P_{\text{He}}$  ist, gemäß Gleichung (1.1), Teil der gesamten Fusionsleistungsdichte

$$P_{\text{DT}} = P_{\text{He}} + P_{\text{n}} \quad (1.5)$$

mit der Leistungsdichte aus erzeugten Neutronen  $P_{\text{n}}$ . Diese, durch die Gesamtheit aller im Plasma ablaufenden Fusionsprozesse erzeugte, Fusionsleistungsdichte ergibt sich zu

$$P_{\text{DT}} = R_{\text{DT}}(T) \cdot E_{\text{DT}} = \left(\frac{n}{2}\right)^2 \cdot \langle \sigma \cdot v \rangle(T) \cdot E_{\text{DT}}, \quad (1.6)$$

wobei  $R_{\text{DT}}(T)$  die Rate der temperaturabhängigen Fusionsprozesse und  $E_{\text{DT}} = E_{\text{He}} + E_{\text{n}} = 17,6 \text{ MeV}$  die, durch einen einzelnen Fusionsprozess gemäß Gleichung (1.1), freigesetzte Energie ist. Die Fusionsprozessrate  $R_{\text{DT}}(T)$  ist also proportional zu dem Erwartungswert des Produkts aus dem, von der Relativgeschwindigkeit der Ionen  $v$  abhängigen, Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  und der Relativgeschwindigkeit der Ionen  $\langle \sigma \cdot v \rangle(T)$ . Dieser Erwartungswert ist wegen der, aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung für eine gegebene Temperatur  $T$  resultierenden, Verteilung der Relativgeschwindigkeit der Ionen selbst eine Funktion der Temperatur  $T$ . Aus Gleichung (1.6) ergibt sich auch ein Ausdruck für die Fusionsenergiedichte  $P_{\text{He}}$ , die als Teil der Leistungsdichtebilanz des Plasmas in Gleichung (1.4) relevant ist. Durch das Thermalisieren des, gemäß Gleichung (1.1) mit jedem Fusionsprozess erzeugten, Heliumkerns, wird dem Plasma eine effektive Leistungsdichte

$$P_{\text{He}} = \left(\frac{n}{2}\right)^2 \cdot \langle \sigma \cdot v \rangle(T) \cdot E_{\text{He}} \quad (1.7)$$

mit  $E_{\text{He}} = 3,5 \text{ MeV}$  zur Verfügung gestellt.

Die effektive Energieverlustdichte  $P_{\text{Verlust}}$  setzt sich hauptsächlich aus Beiträgen von einem unvermeidlichen Verlust geladener Teilchen samt ihrer kinetischen Energie aus dem magnetischen Einschluss und Bremsstrahlung zusammen. Die Bremsstrahlungsverlustdichte  $P_{\text{Brems}}$  hängt neben der Temperatur  $T$  auch von den Dichten und Ladungen der beteiligten Teilchen ab. Es gilt dabei insbesondere

$$P_{\text{Brems}} \propto n_1 n_2 Z_1 Z_2 \quad (1.8)$$

mit den Teilchendichten  $n_1$  und  $n_2$ , sowie Kernladungszahlen  $Z_1$  und  $Z_2$  der beteiligten Teilchen. [21]

Des Weiteren kann mit Hilfe der Wärmedichte des Plasmas  $W$  gemäß Gleichung (1.3) und der effektiven Energieverlustdichte  $P_{\text{Verlust}}$  die typische Energieeinschlusszeit

$$\tau_E := \frac{W}{P_{\text{Verlust}}} \quad (1.9)$$

des Plasmas als wichtige Kennzahl definiert werden. Als eine ähnlich wichtige Kennzahl wird mit dem Quotienten aus Fusionsleistungsdichte  $P_{\text{DT}}$  gemäß Gleichung (1.6) und externer Heizleistungsdichte  $P_{\text{Heizung}}$  der Verstärkungsfaktor

$$Q := \frac{P_{\text{DT}}}{P_{\text{Heizung}}}. \quad (1.10)$$

des Fusionsreaktors definiert.

Im stationären Zustand ändert sich die Wärmedichte des Plasmas nicht. Mit  $\frac{dW}{dt} = 0$  wegen Gleichung (1.4) folgt so für die Energiedichtebilanz des Plasmas

$$P_{\text{He}} + P_{\text{Heizung}} = P_{\text{Verlust}}. \quad (1.11)$$

Mit Gleichung (1.9), Gleichung (1.10), dem Quotienten von Gleichung (1.6) und Gleichung (1.7), sowie

$$P_{\text{He}} = \frac{E_{\text{He}}}{E_{\text{DT}}} P_{\text{DT}} \quad (1.12)$$

folgt aus Gleichung (1.11)

$$P_{\text{DT}} \left( \frac{E_{\text{He}}}{E_{\text{DT}}} + \frac{1}{Q} \right) = \frac{W}{\tau_E}. \quad (1.13)$$

Mit Gleichung (1.3) und Gleichung (1.6) folgt schließlich das Lawson-Kriterium

$$n\tau_E = \frac{12}{E_{\text{DT}} \left( \frac{E_{\text{He}}}{E_{\text{DT}}} + \frac{1}{Q} \right)} \langle \sigma \cdot v \rangle (T). \quad (1.14)$$

Ein Spezialfall mit großer Bedeutung für Fusionsplasmen ist die Zündung oder „ignition“ genannte Bedingung, in der die Leistungsdichte der thermalisierenden Heliumkerne  $P_{\text{He}}$  gerade die effektive Verlustleistungsdichte  $P_{\text{Verlust}}$  kompensiert. Es gilt daher  $P_{\text{He}} = P_{\text{Verlust}}$ , was gerade die stationäre Leistungsbalance gemäß Gleichung (1.11) mit  $P_{\text{Heizung}} = 0$  ist und bedeutet, dass sich das Plasma selbst aufrecht erhält. Für den in Gleichung (1.10) definierten Verstär-

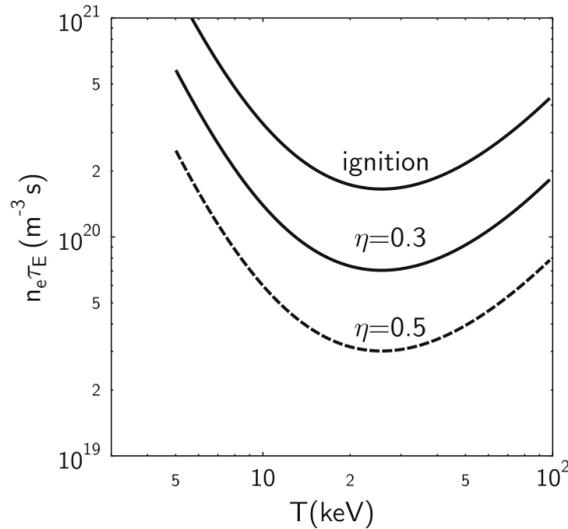


Bild 1.3: Plot des Lawson-Kriteriums für ein stationäres Plasma bei verschiedenen Reaktoreffizienzen. [69]

kungsfaktor folgt unter dieser Bedingung  $Q \rightarrow \infty$  und aus Gleichung (1.14) wird schließlich das Lawson-Kriterium für ein Plasma unter „ignition“ Bedingungen

$$n\tau_E = \frac{12}{E_{\text{He}}} \frac{T}{\langle \sigma \cdot v \rangle(T)}. \quad (1.15)$$

Abbildung 1.3 zeigt die gegenseitige Abhängigkeit der, zum stationären Betrieb laut Lawson-Kriterium nötigen, Kenngrößen für verschiedene Reaktoreffizienzen  $\eta$  wie in Gleichung (1.2) definiert. Der mit „ignition“ bezeichnete Graph für den selbsterhaltenden Betrieb visualisiert die rechte Seite von Gleichung (1.15) und entspricht  $\eta = 0,154$ . [69] Es ist zu erkennen, dass der Plasmaeinschluss, gemessen durch das Produkt aus Teilchendichte  $n$  und Energieeinschlusszeit  $\tau_E$  mit sinkender Reaktoreffizienz anspruchsvoller wird. Für den selbsterhaltenden Betrieb muss demnach ein Plasmaeinschluss von knapp  $2,0 \cdot 10^{21} \frac{\text{s}}{\text{m}^3}$  bei einer Temperatur von etwa 25 keV, oder fast  $300 \cdot 10^6 \text{ K}$ , erreicht werden.

Da Temperaturen von mehreren Hundert Millionen Kelvin weit jenseits der Schmelztemperaturen sämtlicher Materialien liegen, scheidet der direkte Einschluss des Plasmas in einem materiellen Gefäß aus. Ausgehend von dem simplen Produkt aus Plasmadichte  $n$  und Energieeinschlusszeit  $\tau_E$  auf den linken Seiten der Lawson-Kriterien in Gleichung (1.14) und Gleichung (1.15) ergeben sich fundamantal verschiedene Konzepte zum Plasmaeinschluss. So wäre es etwa denkbar, ein sehr dichtes Plasma für eine sehr kurze Zeit im Rahmen der Trägheitsfusion einzuschließen. Eine andere Möglichkeit ist der, über lange Zeit stabile, Einschluss eines hinreichend dichten Fusionsplasmas in Magnetfeldern verschiedener Typen, namentlich Tokamak oder Stellarator. [13]

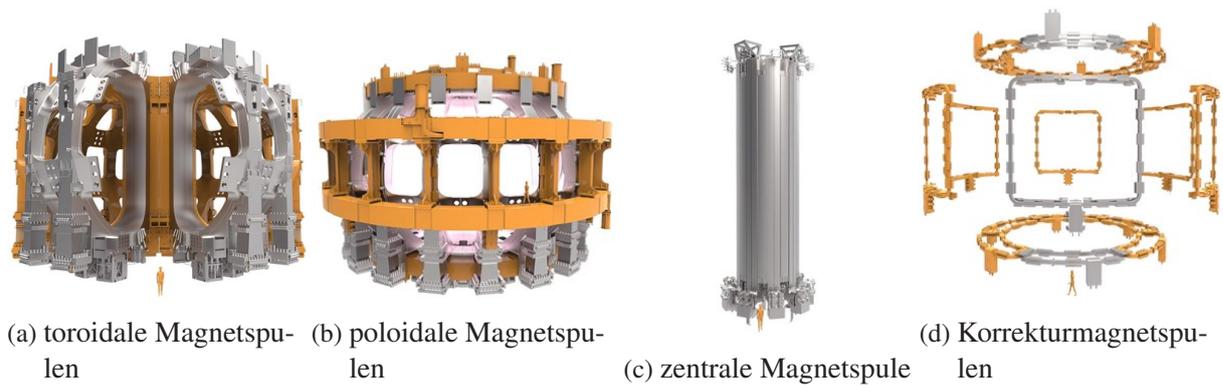


Bild 1.4: Visualisierungen der Magnetsysteme für Plasmaeinschluss und -kontrolle im ITER [35]

Sowohl ITER als auch DEMO sollen einen Magneteinschluss vom technisch am weitesten entwickelten Typ Tokamak, einer mit „Toroidale Kammer in Magnetspulen“ zu übersetzenden Transliteration aus dem Russischen, realisieren. [2] Damit ist in beiden Systemen angestrebt, die Lawson-Kriterien in Gleichung (1.14) beziehungsweise Gleichung (1.15) durch einen stabilen, magnetischen Plasmaeinschluss über lange Zeiträume zu erfüllen. Der Magneteinschluss von Plasma basiert auf dem einfachen physikalischen Phänomen der Lorentz-Kraft. Diese Kraft lenkt Teilchen der Masse  $m$  mit Ladung  $q$  und einer Geschwindigkeit  $\vec{v}$  in einem elektrischen Feld  $\vec{E}$  und Magnetfeld  $\vec{B}$  gemäß

$$m \frac{d}{dt} \vec{v} = q \left( \vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right) \quad (1.16)$$

ab. Von zentraler Bedeutung ist dabei die Beobachtung, dass die Trajektorie geladener Teilchen mit einer endlichen Geschwindigkeitskomponente parallel zu  $\vec{B}$  eine Helix um die Magnetfeldlinien darstellt. Der Schluss dieser Magnetfeldlinien zu Ringen durch eine toroidale Anordnung von Magnetspulen zwingt die Trajektorien geladener Teilchen somit näherungsweise auf Torusoberflächen. Dieses fundamentale Konzept liegt dem magnetischen Einschluss von Plasmen als Gase vollständig ionisierter Atome zugrunde und findet sich daher auch in der markanten, toroidalen Gestalt sämtlicher Maschinen der Typen Tokamak und Stellarator wieder.

Angefangen bei den, durch den toroidalen Aufbau der Magnetfeldspulen unvermeidlichen, Inhomogenitäten der Magnetfeldintensität innerhalb des Torus bis hin zu komplizierten Turbulenzerscheinungen im eingeschlossenen Plasma ergeben sich bei der Realisierung dieses idealen Konzepts im Rahmen von Tokamaks oder Stellaratoren teils bis heute intensiv untersuchte Phänomene der Plasmaphysik, die den Rahmen dieser Einführung sprengen. [43, 13, 2] Um das, für den Plasmaeinschluss vom Typ Tokamak benötigte, effektive Magnetfeld erzeugen zu können, werden in ITER daher vier, in Abb. 1.4 hervorgehobene, Gruppen aus Magnetspulen verbaut. [64] Jedes dieser Systeme hat dabei eine vornehmliche Teilaufgabe, sodass bei koordiniertem Betrieb aller dieser Magnetsysteme ein zum Einschluss geeignetes, effektives Magnetfeld ent-

steht. Die toroidalen Spulen sind 18, wie in Abb. 1.4a toroidal angeordnete, supraleitende Magnetspulen. Ihre Hauptaufgabe ist es, die geschlossenen Magnetfeldlinien zwecks effektivem Einschluss der geladenen Teilchen zu produzieren. Dazu erzeugen sie ein Magnetfeld mit einer Energie von bis zu 41 GJ und einer maximalen Feldstärke von 11,8 T. Jede „D“-artig geformte Spule wiegt etwa 310t und ist 9m breit sowie 17m hoch.

Die poloidalen Spulen sind sechs, wie in Abb. 1.4b ringartig um die toroidalen Spulen angeordnete, supraleitende Magnetspulen. Ihre Hauptaufgabe ist es durch ihre Magnetfelder mit einer Gesamtenergie von etwa 4GJ und einer Feldstärke von bis zu 6T stabilisierend auf das Plasma einzuwirken indem es in eine geeignete Form und Lage gegenüber der innersten Wand des Vakuumgefäßes gezwungen wird. Der größte dieser Magnetringe hat einen Durchmesser von 24m, der Schwerste eine Masse von etwa 400t.

Die zentrale Spule ist eine, wie in Abb. 1.4c aufrecht und zentral in den toroidalen Spulen stehende, Struktur von sechs supraleitenden Magnetspulen. Ihre Hauptaufgabe ist es, nach dem Prinzip eines Transformators ein starkes elektrisches Feld im Volumen innerhalb der toroidalen Spulen zu erzeugen. Zu Beginn des Einschaltvorgangs, auch „ramp up“, ionisiert das starke Feld das eingespritzte Gasgemisch aus Deuterium und Tritium. Anschließend wird so für etwa 300s bis 500s ein Plasmastrom von 15MA erzeugt, der als ohmsche Heizung für das Plasma fungiert. Dieser Strom erzeugt außerdem ein Magnetfeld, welches durch Superposition mit dem Feld der toroidalen Spulen zu einer gewünschten Torsion der Magnetfeldlinien auf Torusoberflächen innerhalb des Plasmavolumens führen. Mit einer Magnetfeldenergie von bis zu 6,4GJ, einer Feldstärke von maximal 13 T, 18m Höhe, sowie 4m im Durchmesser und einem Gewicht von etwa 1000t ist es das größte Magnetspulensystem des ITER.

Die Korrekturspulen in Abb. 1.4d sind sechs zwischen den toroidalen und poloidalen Spulen angeordnete, Gruppen von kleineren, supraleitenden Magnetspulen. Ihre Aufgabe ist es, zu große Magnetfeldunregelmäßigkeiten zu kompensieren, wie sie etwa durch Toleranzen bei Fertigung und Einbau der übrigen Magnete entstehen können. Mit ihren bis zu 8m langen Abmessungen und Strömen von etwa 10kA sind sie die kleinsten Magnetsysteme zur Plasmakontrolle des ITERs.

Da die Leiterwindungen der obigen Magnetspulensysteme supraleitend sein müssen, um die, für die starken Magnetfelder benötigten, hohen Ströme führen zu können, muss eine hinreichend niedrige Betriebstemperatur gewährleistet werden. Gleichzeitig muss das Plasma innerhalb eines sehr hohen Vakuums gehalten werden, da es andernfalls durch Bremsstrahlungsverluste, die gemäß Gleichung (1.8) proportional zum Produkt der Ladungen der beteiligten Teilchen wachsen, sehr schnell abkühlen würde. So resultieren sehr hohe Ansprüche an die, das Plasma und die Magnetsysteme umgebenden, Komponenten. Diese gewährleisten, selbst während Unfällen, einen sicheren Betrieb der supraleitenden Magnete in großer Nähe von nur etwa 1m zum über 100 Millionen K heißen Fusionsplasma. [3] Daher werden alle obigen Magnetspulensysteme von einem vakuumierten Kryostaten von 29m Durchmesser und einer Höhe von 29m

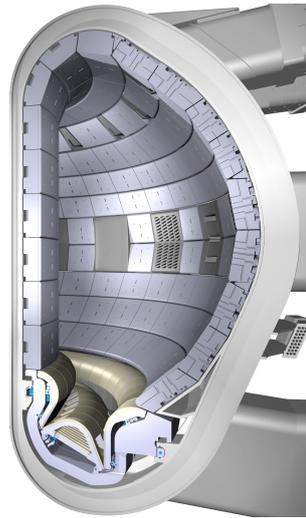


Bild 1.5: Visualisierung der Auskleidung der Vakuumkammer. [36]

umfasst. Die Spulensysteme selbst umfassen außerdem eine toroidale Vakuumkammer. Diese Vakuumkammer mit einem Außendurchmesser von 24m und einer Höhe von 11,4m umfasst wiederum das Fusionsplasma, das in ITER innerhalb eines Volumens von  $810\text{m}^3$  durch die von den umliegenden Magneten erzeugten Feldern berührungsfrei magnetisch eingeschlossen ist. Damit liegen sehr heiße Bereiche rund um das Fusionsplasma innerhalb sehr kalter Bereiche mit den supraleitenden Magnetspulen. Um eine zu große, zunehmend schwerer zu kompensierende, Eintragung von Heizleistung durch Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Neutronenbeschuss in die kryogenen Volumen der Magnete zu verhindern, müssen daher weitere Maßnahmen getroffen werden. So ist zwischen den supraleitenden Magnetspulen und der toroidalen Vakuumkammer im Inneren sowie dem Gehäuse des Kryostaten im Äußeren je eine mit Helium auf Temperaturen von maximal 100K gekühlte, thermische Abschirmung installiert. Das erlaubt eine Betriebstemperatur von etwa 4K für die verbauten Magnetsysteme, wie es die verbauten Supraleiter voraussetzen. Die innere Wand der Vakuumkammer wird, wie in Abb. 1.5 angedeutet, größtenteils, mit fliesenartig angeordneten Modulen ausgekleidet.

Jedes dieser etwa 1 m breiten und 1,5 m hohen Module besteht aus einem weiter außen im Vakuumgefäß angebrachten Basisblock und einem auswechselbaren, zum Plasma ausgerichteten und „first wall“ genannten Schild mit einer etwa 1 cm dicken Schicht aus reinem Beryllium. [73] Jedes Modul besitzt eine aktive Wasserkühlung um die auf ihre Oberfläche einwirkende Heizleistung des Fusionsplasmas abführen zu können. Abbildung 1.6 skizziert die Konstruktion eines solchen Kachelmoduls aus, mit Beryllium beschichtetem Schild, und an der toroidalen Vakuumkammer angebrachtem Basisblock im Detail. Die Wahl von Beryllium als Material auf der Plasma zugewandten Seite ist das Resultat diverser, für diesen Zweck vorteilhafter, physikalischer Eigenschaften. So werden durch den Beschuss mit geladenen Teilchen aus dem Fusionsplasma mit Fluenzen von  $1 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^2}$  im Normalbetrieb permanent Atome aus der Oberfläche

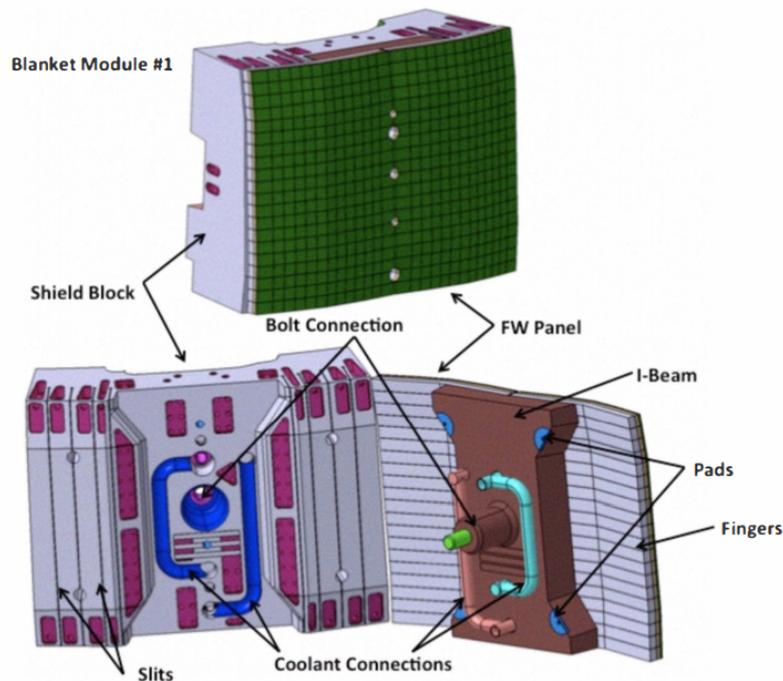


Bild 1.6: Detaillierte Skizze des Aufbaus eines typischen Fliesenmoduls aus Basisblock und „first wall“ genanntem Schild auf der Innenseite der Vakuumkammer. [73]

ausgeschlagen. Finden diese anschließend als Verunreinigungen ihren Weg in das Fusionsplasma, resultiert eine gemäß Gleichung (1.8) mit der Kernladungszahl wachsende Abkühlung des Plasmas durch Bremsstrahlung. Daher sorgt Beryllium mit seiner geringen Kernladungszahl für verhältnismäßig geringe Verluste dieser Art, die durch eine zusätzliche Heizleistung kompensiert werden müssten. [37] Die außerordentlich hohe Wärmeleitfähigkeit von etwa  $200 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  und der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient von lediglich  $11,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [60] ermöglichen den Abfluss von enormen Wärmeflüssen. Diese können, während Start- und Stoppvorgängen des Fusionsplasmas vorübergehend und auf ausgewählten „first wall“-Schilden,  $5 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$  und mehr erreichen [65, 73] betragen. Zu diesem Zweck werden „limiter“ genannte, spezielle Fliesenmodule eingesetzt, die vorübergehend bis zu  $7,5 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$  abführen können. [65] Gewöhnliche Fliesenmodule werden während des stationären Betriebs mit etwa  $1 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$  bis  $2 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$  belastet [73]. In den, in Abb. 1.5 angedeuteten, äquatorialen Aussparungen werden verschiedene Module zur Erbrütung des Tritiums im laufenden Fusionsbetrieb installiert. Darunter wird auch ein Testmodul im „Helium Cooled Pebble Bed“ (HCPB) genannten Design sein [29]. Wird dieses HCPB-Design nach seinem Einsatz in ITER für hinreichend gut befunden, soll ein weiterentwickeltes HCPB-Modul für DEMO konstruiert werden, dessen Aufbau in Abb. 1.7 skizziert ist. Abbildung 1.7 ist zu entnehmen, dass das HCPB-Modul sich in Richtung des brennenden Fusionsplasmas aus einzelnen Bruteinheiten zusammensetzt. Jede dieser Bruteinheiten besteht dabei im Wesentlichen aus einer Schichtstruktur aus Kammern, die alternierend mit Beryllium oder Lithiumkeramik kugeln gefüllt sind. Auf der plasmaabgewandten Seite wird Helium zwecks

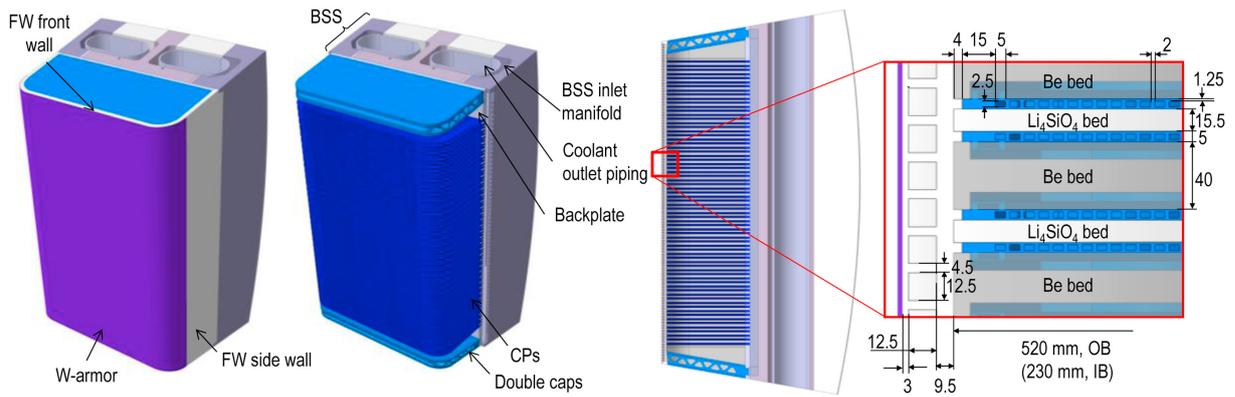


Bild 1.7: Schematischer Aufbau des aktuellen HCPB-Designs für DEMO. [28]



(a) Be-Kugeln

(b)  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Kugeln

Bild 1.8: Kugeln der Kugelbetten in den Bruteinheiten des HCPB-Testmoduls. [29]

Kühlung und Spülung der mit Lithium und Beryllium gefüllten Kammern in die Bruteinheit ein- und wieder ausgeleitet. Die Kammerfüllung mit Kugeln aus Beryllium und Lithiumkeramik garantiert zu diesem Zweck eine hinreichend gute Gasdurchlässigkeit. Die Kugeln von maximal 1 mm Durchmesser sind in Abb. 1.8a und Abb. 1.8b gezeigt. Beryllium kommt dabei wegen seiner Reaktion auf Neutronenbeschuss durch das Fusionsplasma gemäß



als Material zur Neutronenmultiplikation zum Einsatz. Dieser Vorgang ist notwendig, da für jeden Fusionsprozess gemäß Gleichung (1.1) im Plasma mindestens ein weiteres Tritiumatom erbrütet werden muss, um einen geschlossenen Tritiumkreislauf zu erreichen. Da mit jeder dieser Fusionsreaktionen nur ein Neutron freigesetzt wird und Neutronenverluste durch anderweitige Reaktionen mit dem Reaktor nicht vermieden werden können, müssen sämtliche Verluste durch Neutronenmultiplikation kompensiert werden. Auf diesem Wege müssen hinreichend

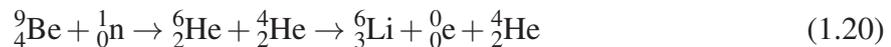
viele Neutronen zur Verfügung gestellt werden, damit das Tritium während des Plasmabetriebs erbrütet werden kann. Das passiert gemäß



und



in den mit Lithiumkeramikugeln gefüllten Kammern. Im geringeren Maß wird darüber hinaus gemäß



gefolgt von einer Reaktion nach Gleichung (1.19) in den mit Berylliumkugeln gefüllten Kammern Tritium erzeugt.

Damit ist offensichtlich, dass Beryllium im Fusionskontext unvermeidlich mit Wasserstoffisotopen wechselwirken wird. Insbesondere im Fall des radioaktiven Tritiums motiviert dieser Umstand sorgfältige Untersuchungen sämtlicher in diesem Zusammenhang relevanter Phänomene, da eine Akkumulation ein Sicherheitsrisiko bedeuten kann. Entsprechend große Anstrengungen wurden unternommen, um ein Verständnis für das Verhalten von Wasserstoffisotopen in Beryllium zu entwickeln. Eine Auswahl der Resultate dieser Bemühungen wird daher im folgenden Kapitel präsentiert.

## 1.2 Zusammenfassung experimenteller Befunde

Beryllium wird bei seiner, im vorigen Abschnitt motivierten, Verwendung in wichtigen Subsystemen des ITER und DEMO neben großen thermischen Belastungen auch großen Neutronenflüssen und einem direkten Beschuss mit geladenen Teilchen aus dem Fusionsplasma ausgesetzt. Dabei werden die geladenen Teilchen mit Energien von einigen eV bis keV aus dem Randbereich des Fusionsplasmas in Flüssen von etwa  $10^{19} \frac{1}{\text{m}^2\text{s}}$  bis  $10^{21} \frac{1}{\text{m}^2\text{s}}$  emittiert [76]. Diese Belastung lässt sich unter Laborbedingungen gut durch die Implantation von Wasserstoffisotopen mittels Ionenkanonen, in denen die Ionen entsprechende Beschleunigerspannungen durchlaufen, annähern. Dementsprechend gibt es eine Vielzahl von Experimenten, in denen Wasserstoffisotope zunächst derartig implantiert werden. Anschließend werden die so präparierten Berylliumproben mittels zahlreicher Instrumentarien hinsichtlich der daraus resultierenden Phänomene, sowie diesen zugrundeliegenden atomaren Prozesse, untersucht [74, 90, 67, 66]. Die Belastung durch den Neutronenfluss in ITER und DEMO ist gegenwärtig mangels geeig-

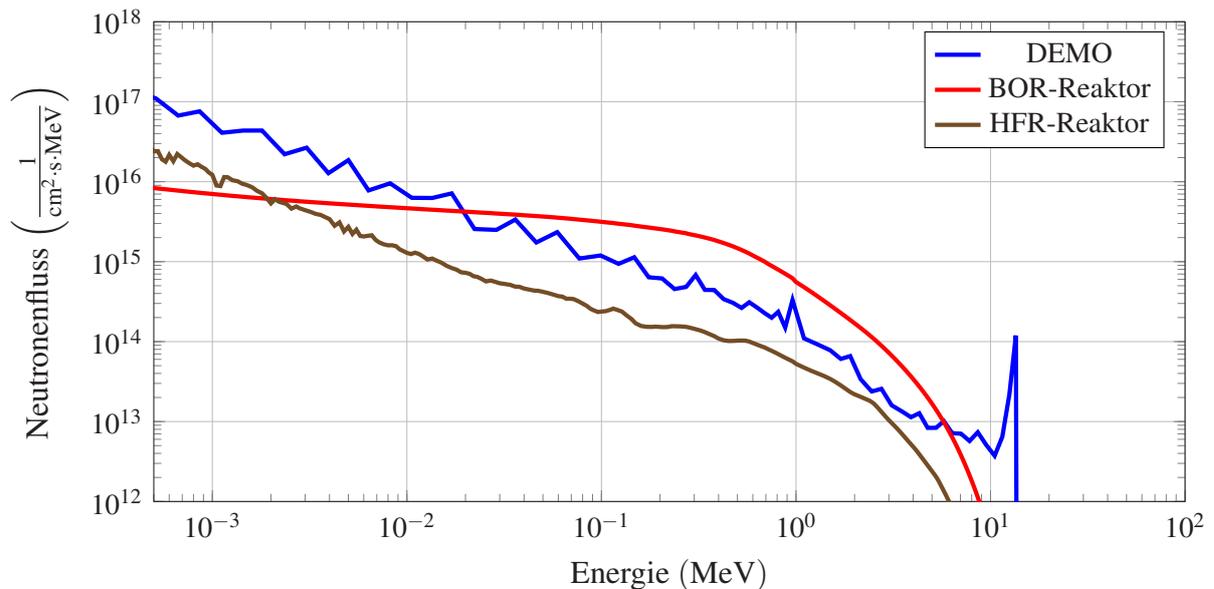


Bild 1.9: Vergleichender Plot der Neutronenspektren typischer Kernspaltungsforschungsreaktoren und dem erwarteten Spektrum von DEMO. [93]

ner Strahlungsquellen wie dem „International Fusion Materials Irradiation Facility“ (IFMIF) [16] dagegen wesentlich schwieriger experimentell anzunähern. Wie Abb. 1.9 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Spektren von DEMO und typischen Kernspaltungsreaktionen drastisch in den Energiespektren der emittierten Neutronen. So hat der größte Teil der durch Kernspaltung in den BOR- und HFR-Versuchsreaktoren emittierten Neutronen eine, etwa den typischen Bindungsenergien der Nukleonen großer Kerne entsprechende, Energie von weniger als 10 MeV [43]. Die Fusion von Deuterium und Tritium gemäß Gleichung (1.1) erzeugt dagegen einen deutlich ausgeprägten Peak bei etwa 14 MeV. Typische Herangehensweise solcher Experimente sind zeitintensive Bestrahlungskampagnen mit Berylliumproben in geeigneten Kernspaltungsreaktoren, sodass eine mit der Fusionsanwendung vergleichbare Dosis erreicht wird [11, 12, 94].

Außerdem existieren weniger geradlinige Experimente, in denen die relevante Oberflächenchemie von Beryllium und Wasserstoffisotopen durch kontrollierte Expositionen in Ultrahochvakuumkammern untersucht wird [58, 59, 71]. Derartige Experimente zeichnen sich nicht wegen ihrer großen Nähe zum tatsächlichen Einsatz unter Fusionsbedingungen aus, sondern durch ihre enge Konzentration auf Teilaspekte der Wechselwirkung zwischen Beryllium und Wasserstoffisotopen unter relativ gut kontrollierten Bedingungen. Werden derartige Teilaspekte auf der Ebene von atomaren Vorgängen verstanden, können entsprechende Zusammenhänge als integraler Teil physikalischer Modelle, beispielsweise zur Vorhersage des Tritiuminventars in Brutmoduldesigns, Verwendung finden. Die folgenden Absätze sollen daher einen Überblick über zahlreiche Phänomene liefern, die durch die beschriebenen Praktiken experimentell beob-

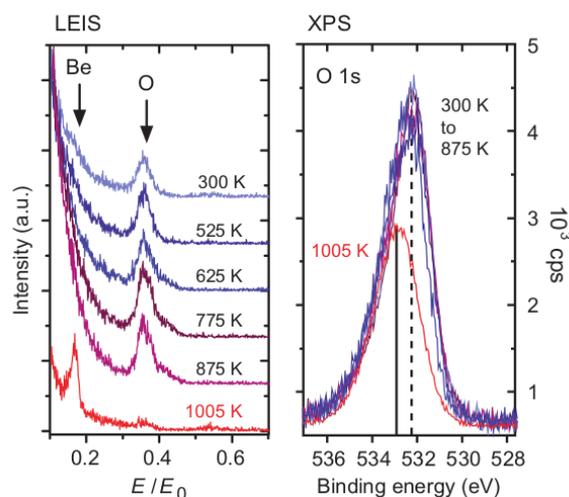


Bild 1.10: LEIS- und XPS-Spektren der Berylliumoberfläche mit 3,0 Monoschichten Beo bei sequentieller, schneller Aufheizung. [74]

achtetet wurden.

In einem Implantationsexperiment [74] wurden Deuteriumionen mit einer kinetischen Energie von 1 keV bei Proben Temperaturen zwischen 300 K und 1005 K in einen Berylliumeinkristall mit sauberer und oxidierter Oberfläche implantiert. Die Probenoberfläche wurde dazu durch mehrfachen Beschuss mit  $\text{Ar}^+$  und anschließendem Glühen bei bis zu 1000 K gesäubert, sodass als einzige Unreinheit 0,2 Monoschichten  $\text{BeO}$  erhalten blieben. Abbildung 1.10 zeigt die „Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy“ (LEIS) und „x-ray photoelectron spectroscopy“ (XPS) Spektren einer, mit 3,0 Monoschichten  $\text{BeO}$  überzogenen, Probe nach einer schnellen Aufheizung auf die jeweilige Temperatur. Das Verschwinden des Sauerstoffpeaks im LEIS-Spektrum und die Verschiebung des Peaks im XPS-Spektrum oberhalb von 875 K suggeriert, dass Beryllium zwischen 875 K und 1005 K durch Berylliumoxid hindurch an die Oberfläche diffundieren kann und so erneut eine saubere Berylliumoberfläche resultiert. Nach der Implantierung bei verschiedenen Proben Temperaturen, bei sauberer und mit  $\text{BeO}$  überzogener Oberfläche und mit variablen Deuteriumfluenzen resultieren die in Abb. 1.11 gezeigten Spektren aus Temperatur-programmierter Desorption (TPD). Das systematische Erscheinen von neuen Peaks bei kleineren Temperaturen mit wachsender Deuteriumfluenz in Abb. 1.11a wird mit den folgenden Sättigungseffekten erklärt. Das implantierte Deuterium besetzt zunächst Gitterdefekte aus den Kollisionskaskaden und erzeugt nach der Freisetzung Peak (4) des TPD-Spektrums. Sind diese Defekte erschöpft, wird das Deuterium in einem anderen Defekt mit etwas geringerer Bindungsenergie gefangen und Peak (3) erscheint. Peaks (1) und (2) entstehen nach erschöpfender Besetzung dieser Defekte und werden als Volumen übersättigten Berylliumkristalls, in dem es zur Bildung von  $\text{BeD}_2$  kommt, interpretiert. Abbildung 1.11b zeigt abgesehen von dem leicht erhöhten Signal (6) bei etwa 350 K keinen deutlichen Einfluss der geschlossenen Oberflä-

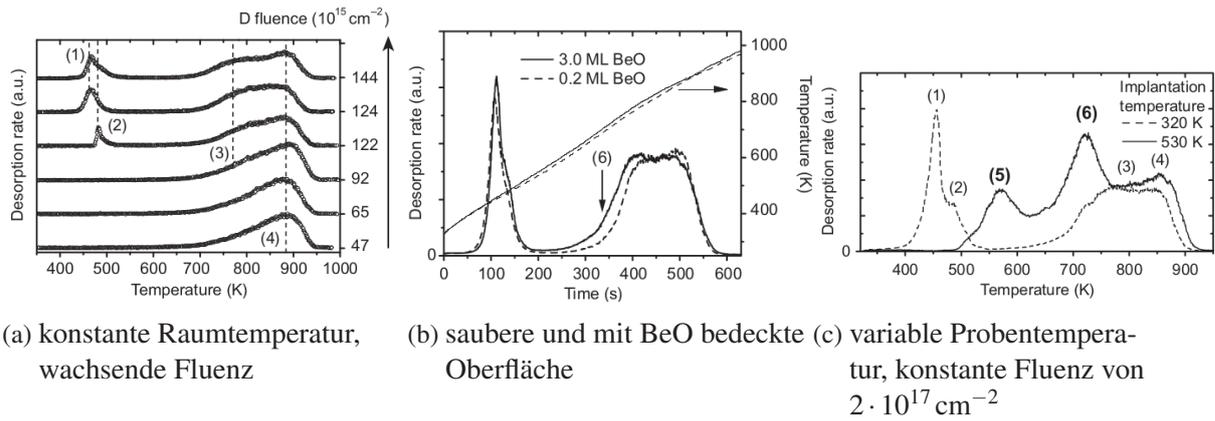
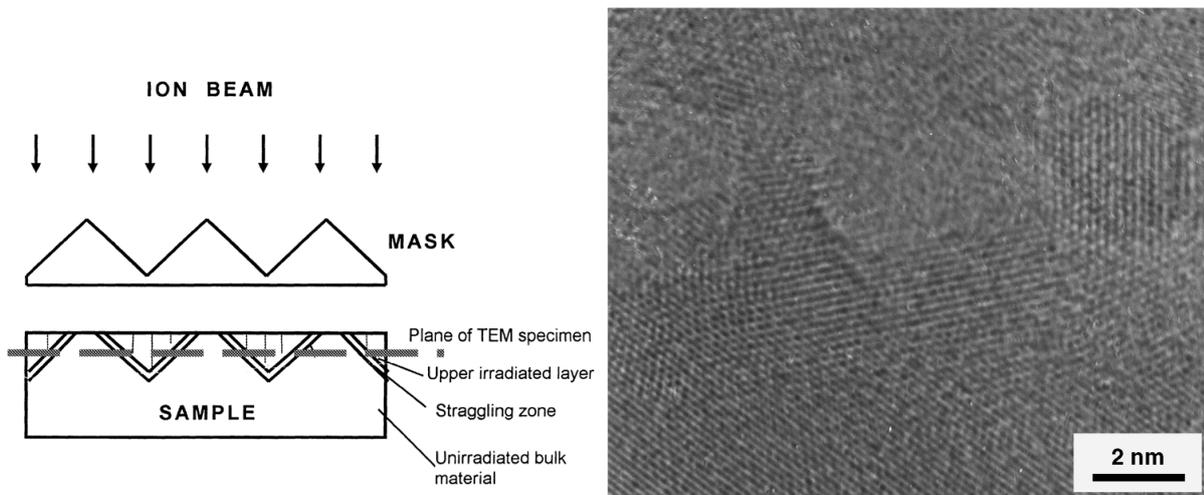


Bild 1.11: TPD Spektren nach Deuteriumimplantierung bei verschiedenen Probentemperaturen, sauberer und BeO bedeckter Oberfläche sowie steigenden Deuteriumfluenzen. [74]

chenschicht aus BeO. Diese Diskrepanz zwischen den TPD Spektren wird mit dem zusätzlichen Zerfall von Hydroxid erklärt und aus der weitgehenden Übereinstimmung wird gefolgert, dass keiner der verantwortlichen Prozesse durch die Oberfläche ratenlimitiert zu sein scheint. Der gleichartige, hintere Teil der Spektren bei den Peaks (3) und (4) in Abb. 1.11c wird mit einem unveränderten Einschluss des Deuteriums in Defekten aus den Kollisionskaskaden erklärt. Anders als nach den bisherigen Erklärungen erwartet, existieren nach der Implantierung bei einer auf 530 K erhöhten Temperatur jedoch weitere Peaks, die außerdem nicht mit den bekannten Peaks (1) und (2) übereinstimmen. Der gänzlich neue Peak (5) wird mit der Dekomposition von zuvor entstandenem BeD<sub>2</sub> in Verbindung gebracht.

In einem ähnlichen Implantationsexperiment wurden Wasserstoffionen mit einer Fluenz von  $6,7 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2}$  und 650 keV in heiß gepresste Berylliumproben bei weniger als 50 °C implantiert[90]. Dabei wurde der in Abb. 1.12a gezeigte Aufbau verwendet, der wegen der speziellen Form der verwendeten Blende periodische Zonen verschieden stark bestrahlte Gebiete zwischen etwa 0.05 at.% und 1.3 at.% in der Berylliumprobe erzeugt. Abbildung 1.12b zeigt ein Beispiel kleiner, amorpher Regionen im stark bestrahlten Bereich der Probe. Diese werden als Schäden von Kollisionskaskaden während der Implantierung der Deuteriumionen interpretiert. Bei einer erneuten TEM-Untersuchung nach einem, an die Implantierung angeschlossenen, Glühen der Probe für 15 Minuten bei bis zu 600 °C ergeben sich die in 1.13 gezeigten, neuen Phänomene. Auf sämtlichen Bildern sind große, facettierte Blasen zu sehen, die sich während des Glühens gebildet haben. Abbildung 1.13b und Abb. 1.13a ist zu entnehmen, dass die Blasen insbesondere zur Basalebene von Beryllium, entlang (0001), ausgedehnt sind. Abbildung 1.13c zeigt, dass sämtliche dieser Blasen an noch übrigen Versetzungen positioniert zu sein scheinen.

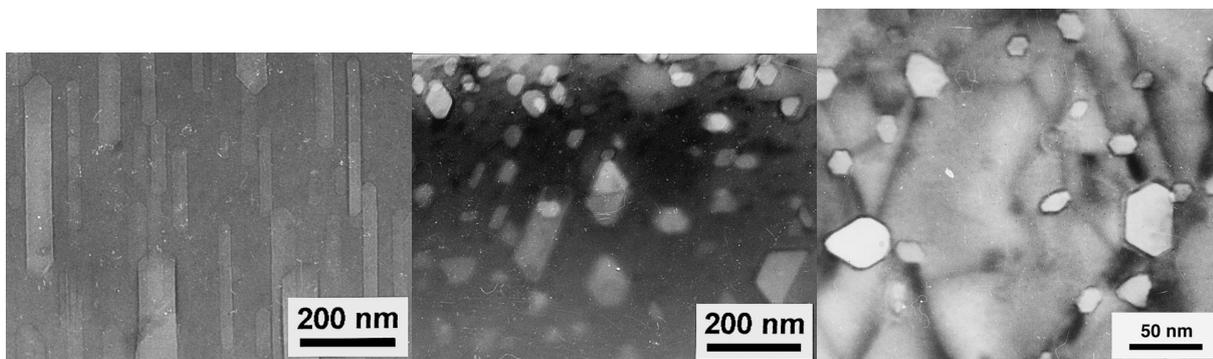
Im Rahmen eines weiteren Implantationsexperiments wurden Deuteriumionen mit Energien von 1 keV bis 3 keV und einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^2}$  in einem Berylliumeinkristall und -polykristall



(a) Schema des Experimentaufbaus

(b) hochauflösende TEM-Aufnahme aus einer stark bestrahlten Zone der Probe

Bild 1.12: Der im Implantationsexperiment verwendete Aufbau, das resultierende Bestrahlungsmuster und eine hochauflösende TEM-Aufnahme aus einem stark bestrahlten Probenbereich. [90]



(a) TEM-Aufnahme entlang  $\langle 02\bar{2}1 \rangle$  nach 15 Minuten bei 600°C

(b) TEM-Aufnahme entlang  $\langle 0001 \rangle$  nach 15 Minuten bei 600°C

(c) TEM-Aufnahme entlang  $\langle 0001 \rangle$  nach 15 Minuten bei 500°C

Bild 1.13: TEM-Aufnahme nach einem, an die Deuteriumimplantation angeschlossenen, Glühen bei bis zu 600°C für 15 Minuten. [90]

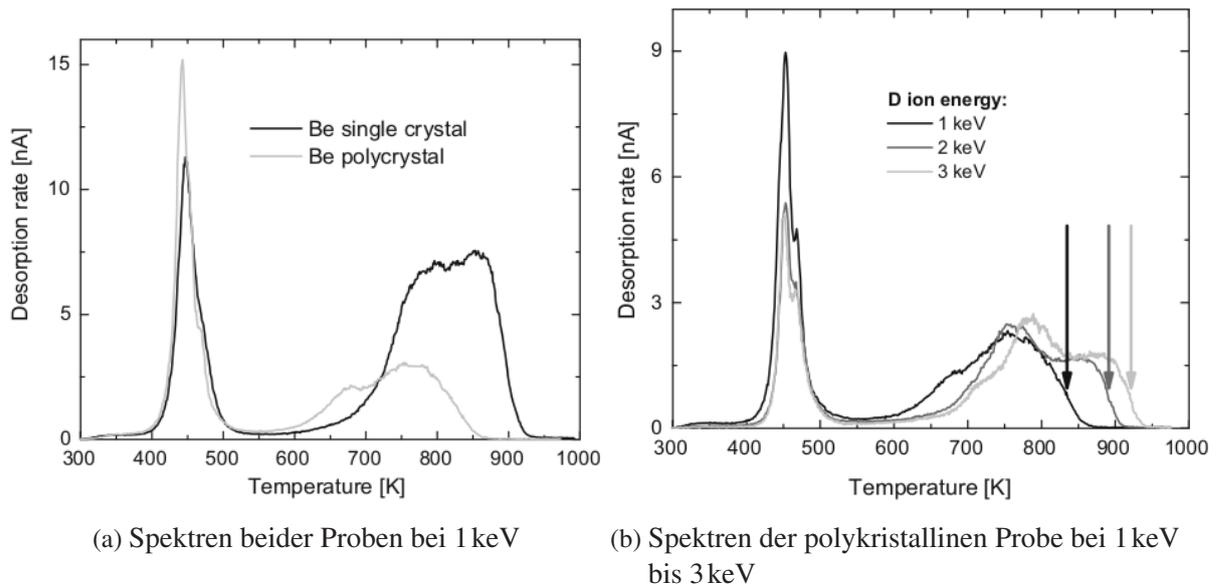


Bild 1.14: TPD-Spektren nach Implantierung von Deuterium bei 1 keV bis 3 keV in mono- und polykristallinen Berylliumproben. [67]

implantiert. Während der Einkristall eine Oberflächenorientierung in Richtung  $(11\bar{2}0)$  hatte, wurde mit einer EBSD-Aufnahme der polykristallinen Probenoberfläche verifiziert, dass die Körner viele unterschiedliche Oberflächenorientierungen aufweisen. Abbildung 1.14 zeigt die nach der Implantation gemessenen TPD-Spektren. Abbildung 1.14a wird entnommen, dass die Freisetzung aus der polykristallinen Probe sich gegenüber der Freisetzung aus der monokristallinen Probe in den Peaks bei höheren Energien unterscheidet. Dieser Unterschied wird mit der Existenz von Korngrenzen im polykristallinen Beryllium erklärt. So wird angeführt, dass häufig defektfreie Zonen um Korngrenzen aufzufinden sind, da diese typischerweise als Defekt-senke fungieren. Damit sind im Fall des polykristallinen Berylliums geringere Defektdichten zu erwarten. Diffundierendes Deuterium würde so seltener durch eine wiederholte Aufnahme in Defekte aufgehalten und die polykristalline Probe somit, bei unveränderter Tiefe, effektiv früher verlassen. Abbildung 1.14b zeigt eine Verschiebung der letzten beiden Peaks zu höheren Temperaturen mit wachsender Implantationsenergie. Erklärt wird dieses Phänomen mit der Verschiebung und Skalierung der, durch die Kollisionskaskaden erzeugten, Defektdichten. So wird das letzte Deuterium bei größerer Implantationsenergie erwartungsgemäß erst bei höheren Energien freigesetzt, da ein längerer Diffusionsweg mit höherer Defektdichte, und somit häufigerer Neubesetzung eines Defekts, zurückgelegt werden muss.

Im Rahmen eines ähnlichen Implantationsexperiments [66] wurde die Zurückhaltung von Deuterium in polykristallinem Beryllium und Berylliumoxid verglichen. Dazu wurden Deuteriumionen mit 600 keV und einer Fluenz oberhalb des, wie oben beschrieben etablierten, Grenzwerts von etwa  $1 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{m}^2}$  für Übersättigungserscheinungen [74] nach Implantation bei Raum-

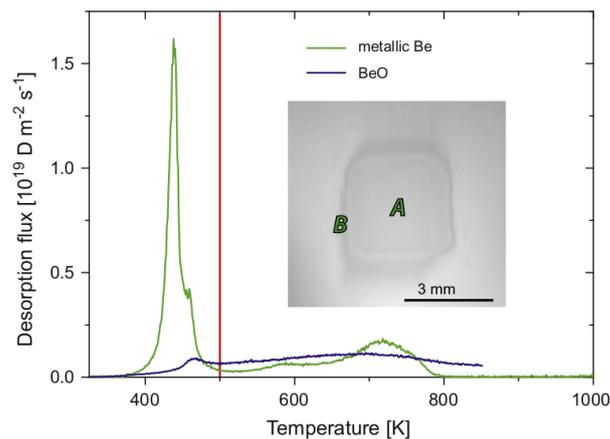
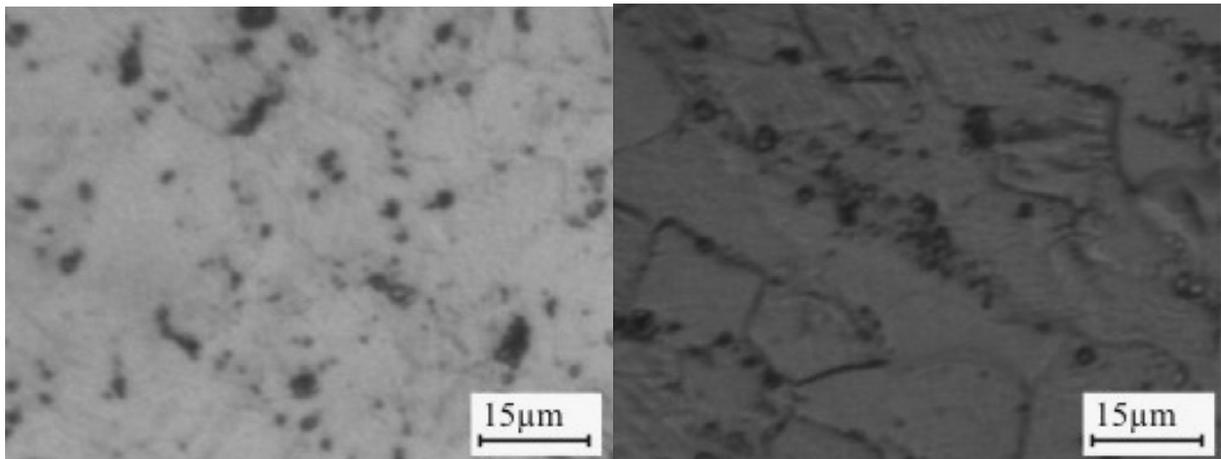


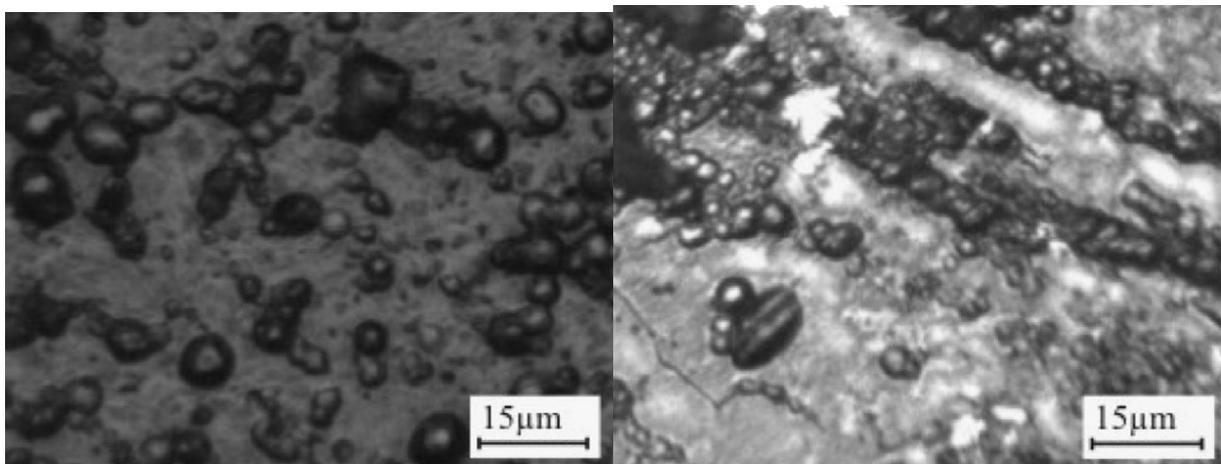
Bild 1.15: TPD-Spektren nach der Implantation hoher Fluenzen von Deuteriumionen mit 600 keV in polykristallines Beryllium und Berylliumoxid bei Zimmertemperatur. [66]

temperatur. Abbildung 1.15 stellt die anschließend gemessenen TPD-Spektren von Beryllium und Berylliumoxid gegenüber, wobei die rote Linie die anvisierte Temperatur zur Selbstreinigung des ITER markiert. Während für das polykristalline Beryllium im Wesentlichen das Verhalten früherer Experimente bestätigt wurde [74, 67], zeigt sich für Berylliumoxid ein qualitativ anderes Zurückhaltungsverhalten. So ist in dem flachen, ausgedehnten Spektrum nur ein kleiner Bruchteil unterhalb der angestrebten Temperatur zur Selbstreinigung im ITER aus dem Material gelangt. Damit wäre das Zurückhaltungsverhalten von Berylliumoxid, dessen Entstehung während des Betriebs von ITER zu erwarten ist, problematisch. Allerdings wird angemerkt, dass die Implantierung bei Raumtemperatur keine gute Näherung für den Betrieb von ITER ist und sich somit das hier beobachtete, vorteilhafte Rückhaltungsverhalten von polykristallinem Beryllium in ITER nicht zwingend ergeben muss.

Nach der Neutronenbestrahlung von Berylliumproben aus verschiedener Herstellung wurden ihre mechanischen Eigenschaften untersucht[12]. Die Proben wurden in verschlossenen Kapseln unter einer Heliumatmosphäre bei 200°C mit Neutronenfluenzen von  $0,7 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^2}$  bis  $13,1 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^2}$  und Energien von  $> 0,1$  MeV bestrahlt. Abbildung 1.16 zeigt am Beispiel der, durch Heißextrusion hergestellten, TE-56-Proben die typischen Effekte einer solchen Bestrahlung. Abbildung 1.16a und Abb. 1.16b zeigen in der oberen Zeile die, für heiße Extrusion, charakteristische Verteilung der Hohlräume orthogonal und parallel zur Extrusionsrichtung. Wie die folgende Zeile mit Abb. 1.16c und Abb. 1.16d zeigt, wachsen diese Hohlräume durch die Bestrahlung auf bis zu  $20 \mu\text{m}$  an und ihre Verteilung ähnelt stark derjenigen, die nach der Herstellung vorlag. Eine analoge Entwicklung wurde mit derselben Untersuchungsmethode auch für die übrigen Proben und ihre charakteristischen Verteilungen von Hohlräumen festgestellt. So zeigen sämtliche Proben in Abb. 1.17 eine Degradation ihrer mechanischen Eigenschaften mit steigender Neutronenfluenz. Abbildung 1.17a zeigt eine maximale relative Schwel-



(a) unbestrahltes Material, orthogonal zur Extrusion geschnitten (b) unbestrahltes Material, parallel zur Extrusion geschnitten



(c) bestrahltes Material, orthogonal zur Extrusion geschnitten (d) bestrahltes Material, parallel zur Extrusion geschnitten

Bild 1.16: Mikroskopische Aufnahmen von Querschnitten der TE-56-Proben orthogonal und parallel zur Extrusionsrichtung vor und nach der Bestrahlung. [11]

lung von etwa 4,3 %, Abb. 1.17b eine maximale Erhöhung der Mikrohärtigkeit zwischen 6500 MPa und 8600 MPa, Abb. 1.17c eine maximale Herabsetzung der Zugfestigkeit auf Werte zwischen 20 MPa und 100 MPa, sowie Abb. 1.17d einen Verlust der Druckfestigkeit auf 100 MPa bis 800 MPa. Insgesamt ergeben sich zwischen den Proben keine signifikanten Unterschiede in der Bestrahlungsresistenz. Insbesondere zeigen sie meist ähnliche Sättigungserscheinungen bei den höchsten Neutronenfluenzen.

In einem weiteren Bestrahlungsexperiment mit Neutronen [11] wurden heiß extrudierte Berylliumproben mit maximalen Korngrößen von  $56\ \mu\text{m}$  und  $400\ \mu\text{m}$ , im Folgenden TE-56 und TE-400 genannt, aus der Neutronenfalle eines SM-Reaktors und aus der Neutronenquelle eines BOR-60-Reaktors untersucht. Die Proben aus TE-56 wurden Fluenzen von  $5,7 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^2}$  und

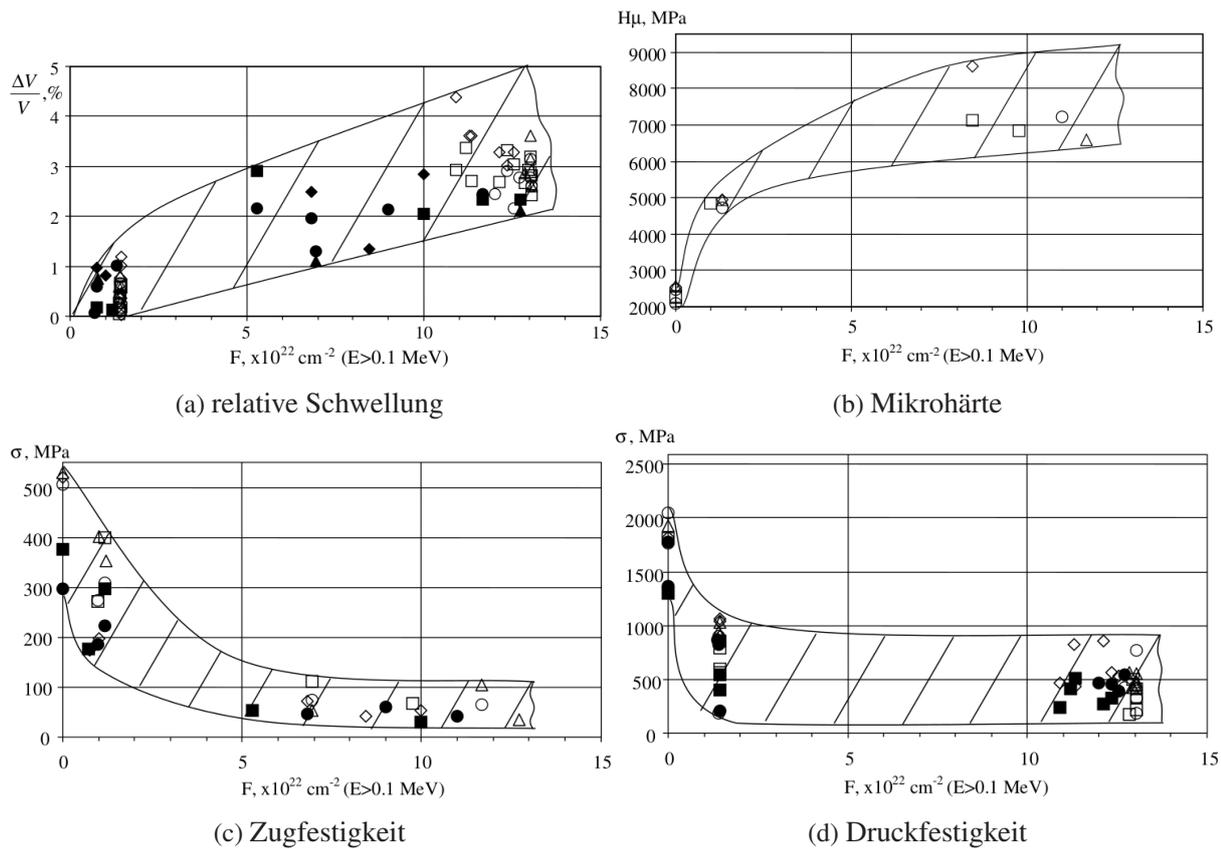
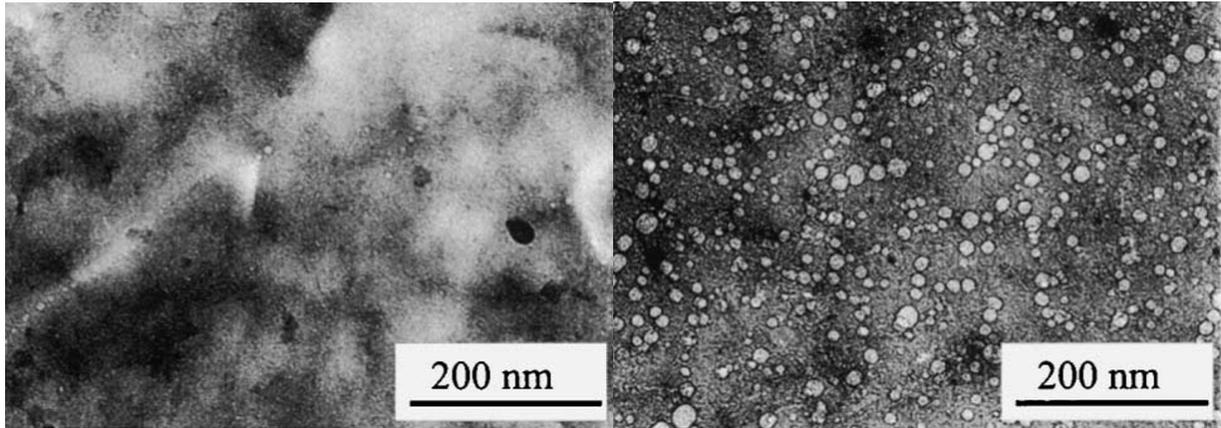


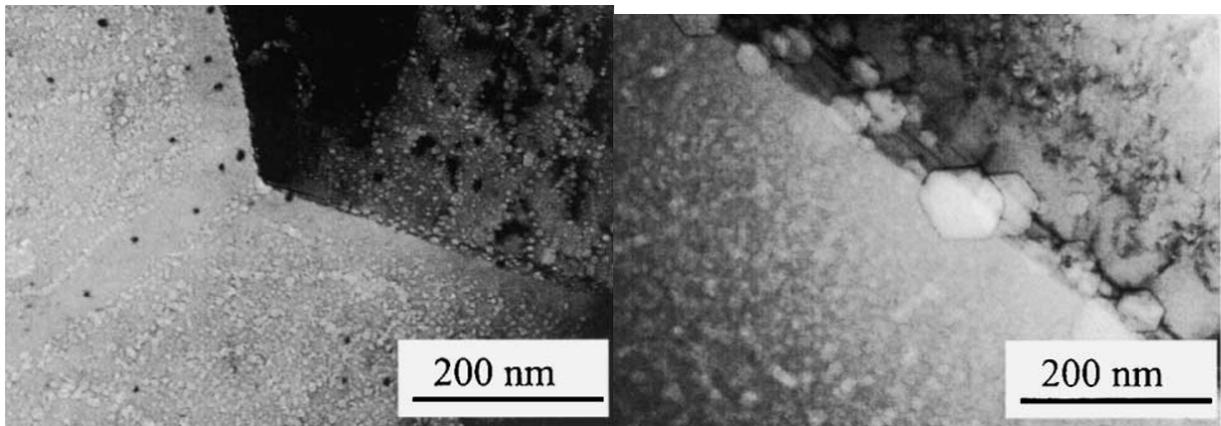
Bild 1.17: Übersicht der Degradation wichtiger, mechanischer Kennwerte sämtlicher Proben mit steigender Neutronenfluenz. [12]

$2,5 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^2}$  bei  $70^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$  ausgesetzt und hat so ein Heliuminventar von 11500 appm und 5050 appm akkumuliert. Die TE-400 Probe wurde einer Fluenz von  $16 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^2}$  bei  $400^\circ\text{C}$  ausgesetzt und hat so ein Heliuminventar von 9800 appm akkumuliert. Dabei waren die Proben mit den, in den Reaktoren eingesetzten Kühlmitteln, Wasser- oder Helium in Kontakt. Abbildung 1.18 zeigt TEM-Aufnahmen der TE-56-Probe nach zunehmend heißerem Anlassen nach der Bestrahlung. In Abb. 1.18a sind nach einstündigem Anlassen bei  $500^\circ\text{C}$  erste, kleine Heliumblasen mit einer Größe von etwa 1 nm bis 4 nm gleichmäßig im Material verteilt. Nach einer Stunde bei  $700^\circ\text{C}$  sind diese Blasen in Abb. 1.18b bis zu einer Größe von typischerweise etwa 12 nm deutlich angewachsen. Außerdem ist eine erste Aufreihung besonders großer Blasen entlang der Korngrenzen, umgeben von blasenfreiem Material zu erahnen. Qualitativ ist in Abb. 1.18c und Abb. 1.18d deutlich zu erkennen, dass sich das Wachstum typischer Blasen mit zunehmender Anlasstemperatur weiter fortsetzt. Die TEM-Aufnahmen der TE-400-Probe in Abb. 1.19 zeigen ein ähnliches Bild. Abbildung 1.19a zeigt große, rundlich geformte Blasen entlang einer Korngrenze. Abbildung 1.19b und Abb. 1.19c zeigen kleinere, stark facettierte Blasen, wie sie innerhalb der Körner existieren. Diese facettierte Blasen haben deutlich unterschiedliche Abmessungen parallel und orthogonal zur Basalebene von Beryllium. So sind ihre kleinen Abmessungen aus einer Perspektive orthogonal zur Basalebene wie in Abb. 1.19b



(a) bestrahltes Material nach einer Stunde bei 500°C

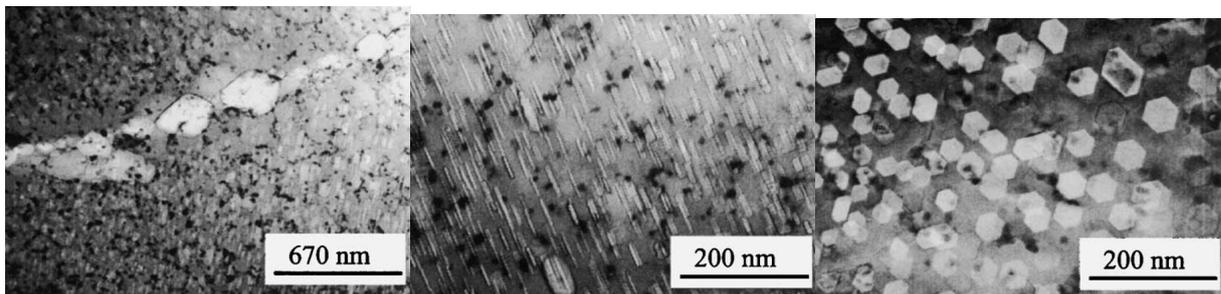
(b) bestrahltes Material nach einer Stunde bei 700°C



(c) bestrahltes Material nach einer Stunde bei 1000°C

(d) bestrahltes Material nach einer Stunde bei 1200°C

Bild 1.18: TEM-Aufnahmen der bestrahlten und anschließend unterschiedlich angelassenen TE-56-Proben. [11]



(a) rundliche Blasen entlang einer Korngrenze

(b) stark facettierte Blasen aus Perspektive orthogonal zur Basalebene

(c) stark facettierte Blasen aus Perspektive parallel zur Basalebene

Bild 1.19: TEM-Aufnahmen der bei 400°C bestrahlten TE-400-Proben. [11]

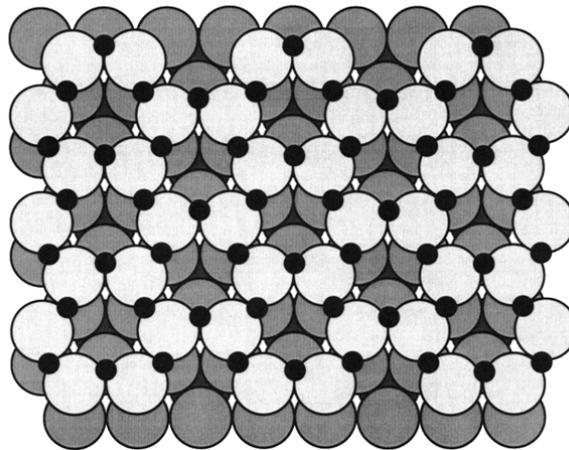
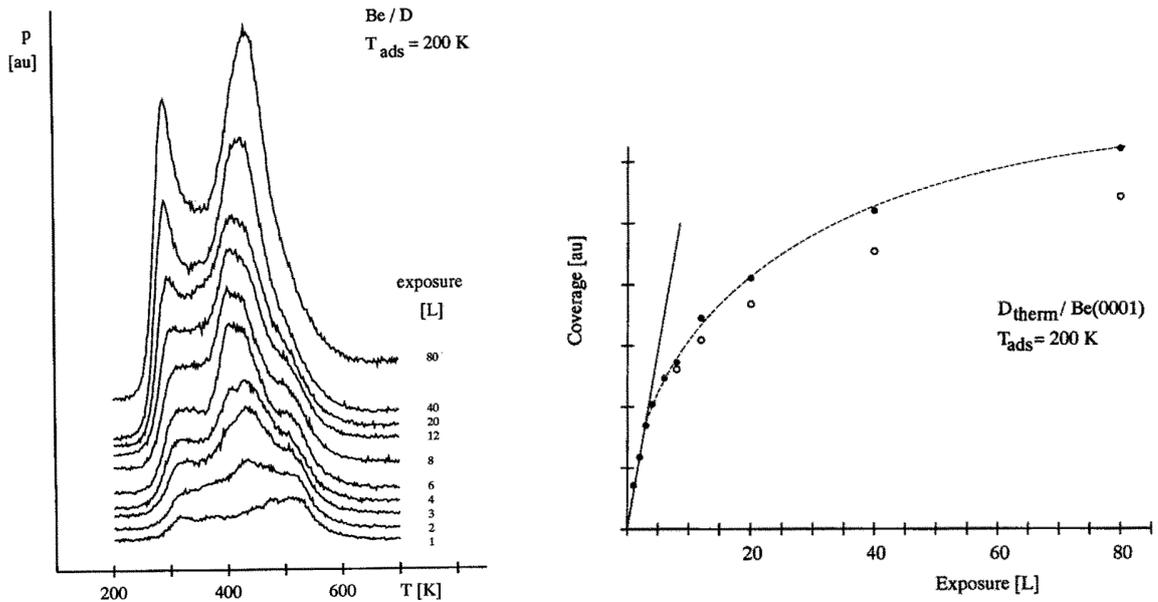


Bild 1.20: Skizze der Struktur mit einem simulierten LEEDS-Beugungsmusters, das dem Gemessenen am ähnlichsten war. [71]

deutlich zu erkennen. Entsprechend groß wirken dieselben Blasen dann aus einer Perspektive parallel zu Basalebene, siehe Abb. 1.19b.

Im Rahmen eines Expositionsexperiments wurde eine saubere (0001)Berylliumoberfläche in einer Ultrahochvakuumkammer atomarem Wasserstoff ausgesetzt[71]. Dazu wurde die Oberfläche mehrfach mit geeigneten Projektilen beschossen und anschließend bei 700 K geglüht, während der Fortschritt mittels „High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy“ (HREELS) überwacht wurde um eine hinreichend reine Oberflächenkomposition zu garantieren. Innerhalb der Hochvakuumkammer wurde dann molekularer Wasserstoff an einem 1800 K heißen Wolframfaden innerhalb einer dünnen Molybdänröhre dissoziiert und kontrolliert auf die Berylliumoberfläche bei einer Temperatur von unter 270 K geleitet. Nachdem mittels „Nuclear Reaction Analysis“ (NRA) eine Sättigung der Wasserstoffbelegung auf der Oberfläche festgestellt wurde, wurde mittels „Low-Energy Electron Diffraction“ (LEED) ein Beugungsmuster der Intensität als Funktion von der Energie aufgenommen. Der Abgleich mit einem simulierten LEED-Beugungsmuster suggeriert eine bienenwabenartige Rekonstruktion der Berylliumoberfläche mit zwei-koordiniert absorbiertem Wasserstoff auf der Oberfläche wie in Abb. 1.20 skizziert.

In einem ähnlichen Expositionsexperiment wurde eine (0001)Berylliumoberfläche atomarem Deuterium ausgesetzt, um mittels anschließend gemessenem TPD-Spektrum Rückschlüsse auf die Desorptionsmechanismen ziehen zu können [59]. Zu diesem Zweck wurde die Oberfläche zunächst wiederholt bei 900 K mit  $\text{Ar}^+$  bombardiert und konnte so auf einer zentralen Fläche bis zu einem Verhältnis von 40 : 1 zwischen den Integralen der Peaks von Be und O im Augerspektrum weitgehend von  $\text{BeO}$  befreit werden. So konnte ein restlicher  $\text{BeO}$ -Anteil von etwa 0,1 ML abgeschätzt werden. Atomares Deuterium wurde durch ein kleines Loch mit einem



(a) TPD-Spektren nach variabler Exposition der gereinigten Oberfläche zu atomarem Wasserstoff. (b) Wasserstoffbelegung als Funktion der Deuteriumexposition.

Bild 1.21: TPD-Spektren und resultierende Wasserstoffbelegungen nach variabler Exposition der gereinigten Oberfläche zu atomarem Wasserstoff. [59]

Durchmesser von 0.1 mm in einer resistiv auf 1640 K geheizte Platinröhre in die Hochvakuumkammer eingebracht. Die Exposition der Oberfläche wurde über den Partialdruck des  $H_2$  in der Ultrahochvakuumkammer mit typischerweise wenigen  $10^{-8}$  Torr kontrolliert und als „Langmuir“, das heißt in Torr · s, gemessen. Abbildung 1.21 zeigt die TPD-Spektren der gereinigten Berylliumoberfläche nach wachsender Exposition in Abb. 1.21a und die, sich aus den Integralen unter dem zweiten Peak ergebenden, Wasserstoffbelegungen auf Be in Abb. 1.21b. Dabei entsprechen die gefüllten Kreise den gesamten Integralen und die Leeren wurden um die, als Absorption interpretierten, Anteile des nach den eigentlichen Peaks anhaltend erhöhten Signals korrigiert. Das initiale Verhältnis von adsorbierenden Atomen und an der Oberfläche auftretenden Atomen wird „sticking coefficient“ genannt. Der lineare Anstieg der Belegung mit der Exposition ist in Abb. 1.21b als Gerade angedeutet. Unter Berücksichtigung erheblicher Unsicherheiten, insbesondere im tatsächlichen Fluss von Deuteriumatomen auf die Oberfläche, weist die Steigung dieser Gerade auf einen initialen „sticking coefficient“ in der Nähe von 1,0 hin. Das gleiche Experiment mit der oxidierten Berylliumoberfläche zeigt in Abb. 1.22 lediglich einen Peak kurz nach 250 K. Es wird daraus geschlossen, dass dieser Peak auch in Abb. 1.21a durch Desorption von den oxidierten Bereichen der Probe erklärt werden kann.

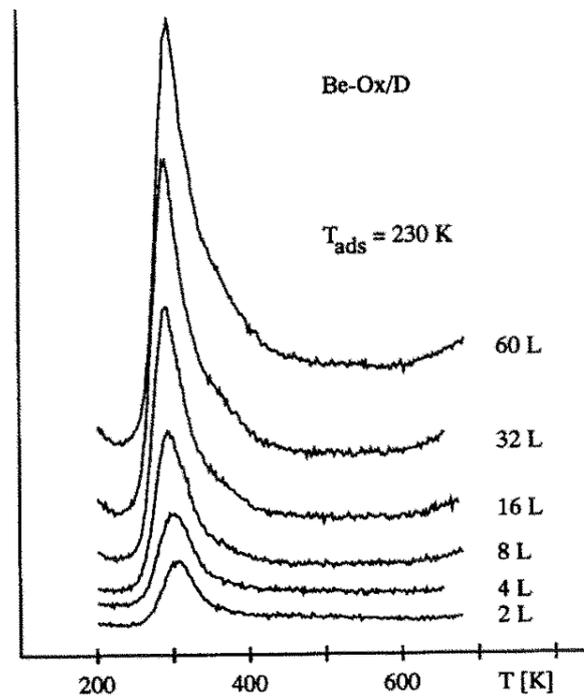


Bild 1.22: TPD-Spektren nach variabler Exposition der oxidierten Oberfläche zu atomarem Wasserstoff. [59]

### 1.3 Problemstellung & Zielsetzung

Schon die kleine Auswahl experimentell dokumentierter Phänomene im letzten Abschnitt zeigt die Komplexität der Wechselwirkungen in den vermeidlich simplen Systemen aus Beryllium und Wasserstoffisotopen. Dabei spielen sich die betrachteten Phänomene innerhalb vieler Größenordnungen von Raum- und Zeitskalen ab. Das bedingt ein Multiskalenmodell mit für die jeweiligen Zeit- und Raumskalen angemessenen Methoden, die anschließend in einem kohärenten Gesamtmodell integriert werden müssen, um die Gesamtheit der sich ergebenden Phänomene umfassen zu können.

Es ist bemerkenswert, dass trotz der großen Anstrengungen bei ähnlichen Experimenten konkurrierende Erklärungen für gegebene Phänomene existieren. Ein Beispiel dafür sind die TPD-Peaks von Beryllium zwischen 400 K und 500 K, welche in einem Experiment mit übersättigten Volumen im Innern der Probe [74] erklärt werden, während ein anderes Experiment von auf der Oberfläche limitierten Prozessen ausgeht [59]. Tatsächlich besteht an einem guten Verständnis der Vorgänge an der Oberfläche gesteigertes Interesse, da diese eine zentrale Rolle bei der Akkumulation von Tritium in der Gasphase im Inneren der Blasen spielen, die erst bei Temperaturen von etwa 1000 K durch ihre Entgasung gleichzeitig Tritium und Helium freisetzen.

Deshalb ist der Hauptgegenstand dieser Arbeit, ein besseres Verständnis für atomare Ad- und Desorptionsprozesse von Wasserstoffisotopen an Berylliumoberflächen wie den Blasenoberflächen basierend auf ab-initio Methoden zu entwickeln. Das so gewonnene Verständnis kann dann

zu physikalisch fundierten Multiskalenmodellen beitragen, die eine Vorhersage der komplexen Phänomene als Resultat der Gesamtheit aller relevanten atomaren Prozesse erlauben.



## 2 Der Multiskalenmodellierungsansatz

Die in Abschnitt 1.2 gezeigten, experimentell dokumentierten Phänomene sind makroskopische Resultate aus der kollektiven Wirkung im allgemeinen unbekannter atomarer Prozesse. Ein physikalischer Simulationsansatz, der ultimativ auch voraussagende Fähigkeiten auf makroskopischen Skalen haben soll, ist daher notwendigerweise eine sogenannte Multiskalenmodellierung. Multiskalenmodelle bezeichnen einen integrierten Ansatz, der auf allen Zeit- und Größenskalen eine auf der jeweiligen Skala praktikable Approximation einer angemessenen physikalischen Theorie einsetzt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden effektiv in den Approximationen auf der nächstgrößeren Skala berücksichtigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Simulationen auf den kleinsten Skalen basieren auf einer Dichtefunktionaltheorie (DFT) genannten Approximation der tatsächlich geltenden, quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten der Vielteilchenphysik in Festkörpern. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse motivieren den Einsatz einer kinetischen Monte Carlo (kMC) Simulation, innerhalb der die Energieoberfläche mittels einer „Cluster Expansion“ genannten Methode approximiert wird. Die folgenden Abschnitte sollen deshalb einen Überblick über die grundlegenden Zusammenhänge und ihre Implementierung im Rahmen der tatsächlich verwendeten Software vermitteln.

### 2.1 Physikalische Grundlagen

Die kleinstskaligen Rechnungen in dieser Arbeit basieren auf der im folgenden Abschnitt 2.1.1 eingeführten Dichtefunktionaltheorie (DFT). Für diese Approximation im Bereich der quantenmechanischen Beschreibung von Vielelektronensystemen in Festkörpern und Molekülen ist die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{P}}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (2.1)$$

der natürliche Ausgangspunkt für Überlegungen, an die sich diese Approximation anschließt. Hierbei sind  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$  und  $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{\mathbf{p}}_1, \dots, \hat{\mathbf{p}}_{N_e})$  die Orts- und Impulsoperatoren von  $N_e$  Elektronen,  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_I})$  und  $\hat{\mathbf{P}} = (\hat{\mathbf{P}}_1, \dots, \hat{\mathbf{P}}_{N_I})$  die Orts- und Impulsoperatoren von  $N_I$  Ionen und  $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{P}})$  ist der Hamiltonoperator des Festkörpers. Dabei weist der Hamiltonoperator des Festkörpers keine explizite Zeitabhängigkeit auf, weshalb ein einfacher Separati-

ansatz für die Wellenfunktionen  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi(t)$  es effektiv erlaubt die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{P}}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

zu betrachten. Der Hamiltonoperator für Moleküle bzw. Festkörper ist gemäß

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{P}}) = \hat{T}_I(\hat{\mathbf{P}}) + \hat{T}_e(\hat{\mathbf{p}}) + V_{I,I}(\mathbf{R}) + V_{e,e}(\mathbf{r}) + V_{I,e}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

mit den folgenden Beiträgen gegeben. Für die kinetische Energie aller  $N_I$  Ionen gilt

$$\hat{T}_I = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{\hat{\mathbf{P}}_I^2}{M_I} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{1}{M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} \quad (2.4)$$

mit den Ionenmassen  $M_I$ . Die kinetische Energie aller  $N_e = \sum_{I=1}^{N_I} Z_I$  Elektronen mit Kernladungen  $Z_I$  ist

$$\hat{T}_e = \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\mathbf{p}}_i^2 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} \quad (2.5)$$

mit der Elektronenmasse  $m_e$ . Der erste von drei Beiträgen potentieller Energie aus der Abstößung von  $N_I$  Ionen untereinander ist durch

$$V_{I,I} = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = e^2 \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.6)$$

mit den beteiligten Kernladungen  $Z_I$  und  $Z_J$ , sowie der Elementarladung  $e$  gegeben. Analog dazu folgt für die potentielle Energie aus der gegenseitigen Abstößung von  $N_e$  Elektronen

$$V_{e,e} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.7)$$

Der letzte Beitrag ist die potentielle Energie aus der Attraktion von  $N_e$  Elektronen und  $N_I$  Ionen gemäß

$$V_{I,e} = \sum_{i,I} \frac{-Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} = -e^2 \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.8)$$

mit den Kernladungszahlen der Ionen  $Z_I$ . Einfache Überlegungen zu den Größenverhältnissen dieser Beiträge zeigen, dass die Dynamik von Elektronen und Ionen weitgehend entkoppeln und daher in erster Näherung unabhängig voneinander betrachtet werden können[14]. Zu die-

sem Zweck wird der Hamiltonoperator in Gleichung (2.3) zu einer dimensionslosen Version umgeschrieben, indem die Gesamtenergie und die beteiligten Längen in vielfachen einer typischen Energie und Länge ausgedrückt werden. Dazu werden atomare Einheiten eingeführt, wobei für die typische Längenskala der bohrsche Atomradius

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (2.9)$$

und für die typische Energie die Hartree-Energie

$$E_0 = \frac{e^2}{r_0} = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \quad (2.10)$$

gewählt wird. Mit diesen Einheiten und den entsprechend umgeschriebenen Ortsvektoren  $\mathbf{r} = r_0 \tilde{\mathbf{r}}$  und  $\mathbf{R} = r_0 \tilde{\mathbf{R}}$  sowie Ableitungsoperatoren  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{r_0} \frac{\partial}{\partial \tilde{\mathbf{r}}}$  und  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} = \frac{1}{r_0} \frac{\partial}{\partial \tilde{\mathbf{R}}}$  resultiert aus Gleichung (2.3) mit Beiträgen gemäß Gleichung (2.4) bis Gleichung (2.8) der einheitenlose Hamiltonoperator

$$\frac{\hat{H}}{E_0} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{m_e}{M_I} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\mathbf{R}}_I^2}}_{\hat{T}_I/E_0} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i^2} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\tilde{\mathbf{R}}_I - \tilde{\mathbf{R}}_J|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{R}}_I|}. \quad (2.11)$$

Der einheitenlose Beitrag aus der kinetischen Energie der Ionen  $\frac{\hat{T}_I}{E_0}$  wird mit dem Faktor  $\frac{m_e}{M_I} \lesssim 5 \cdot 10^{-4}$  bei kleinstmöglicher Masse  $M_I$  vom Proton im Wasserstoff skaliert. Als kleiner Parameter suggeriert das eine störungstheoretische Behandlung des, in Gleichung (2.4) gegebenen, Beitrags aus kinetischer Energie der Ionen. Der Hamiltonoperator in Gleichung (2.3) wird deshalb gemäß

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{P}}) := \hat{T}_I(\hat{\mathbf{P}}) + \hat{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}}) \quad (2.12)$$

in den Störterm  $\hat{T}_I(\hat{\mathbf{P}})$  und einen ungestörten Term

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}}) = \hat{T}_e(\hat{\mathbf{p}}) + V_{I,I}(\mathbf{R}) + V_{e,e}(\mathbf{r}) + V_{I,e}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.13)$$

zerlegt, wobei der ungestörte Term unabgänglich von den Ionenimpulsen  $\hat{\mathbf{P}}$  ist. Damit beschreibt die Schrödingergleichung

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}}) \tilde{\phi}_{\alpha, \mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\alpha, \mathbf{R}} \tilde{\phi}_{\alpha, \mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

als Differentialgleichung bezüglich aller Ortsvektoren der Elektronen  $\mathbf{r}$  das quantenmechanische Problem wechselwirkender Elektronen in einem Potential von Ionen mit gegebenen Orts-

vektoren  $\mathbf{R}$ . Diese Ortsvektoren finden daher, wie der vollständige Satz Quantenzahlen  $\{\alpha\}$ , lediglich als unveränderliche Parameter Berücksichtigung in den Eigenfunktionen  $\tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  und -werten  $\varepsilon_{\alpha,\mathbf{R}}$ . Da die Eigenfunktionen  $\{\tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}}(\mathbf{r})\}$  für jede Ionengeometrie  $\mathbf{R}$  ein vollständiges Funktionensystem bilden, müssen die Eigenfunktionen des vollen Problems in Gleichung (2.2) gemäß

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\mathbf{R}) \tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

entwickelt werden können. Einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung (2.2), gefolgt von Multiplikation mit  $\tilde{\phi}_{\beta,\mathbf{R}}^*(\mathbf{r})$  von links und Integration über sämtliche Elektronenorte  $\mathbf{r}$  führt mit der Orthonormiertheit der  $\{\tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}}(\mathbf{r})\}$  auf

$$(\hat{T}_I + \varepsilon_{\beta}(\mathbf{R})) \chi_{\beta}(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha} A_{\beta,\alpha}(\mathbf{R}) \chi_{\alpha}(\mathbf{R}) = E \chi_{\beta}(\mathbf{R}) \quad (2.16)$$

mit den Übergangsmatrixelementen

$$A_{\beta,\alpha}(\mathbf{R}) = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \int d\mathbf{r} \left( \tilde{\phi}_{\beta,\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} \tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + 2 \tilde{\phi}_{\beta,\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \right). \quad (2.17)$$

Fasst man zum Abschätzen der beteiligten Energien die Entwicklung von  $\varepsilon_{\beta}(\mathbf{R})$  bis zur zweiten Ordnung in  $\mathbf{R}$  um ein Minimum bei  $\mathbf{R}_0$  als harmonische Oszillatoren auf, kann man mit atomaren Einheiten die typischen Energieskalen der Kernbewegungen gegenüber den Elektronen abschätzen. Wird die Federkonstante des harmonischen Oszillators  $K \propto \left. \frac{\partial^2 \varepsilon_{\beta}(\mathbf{R})}{\partial |\mathbf{R}|^2} \right|_{\mathbf{R}_0} \approx \frac{E_e}{r_0^2}$  mit Bohrradius  $r_0$  gemäß Gleichung (2.9) und  $E_e$  gemäß Gleichung (2.10) abgeschätzt, folgt für die Energien der Ionenbewegungen mit

$$E = \hbar \omega = \hbar \sqrt{\frac{K}{M_I}} \approx \sqrt{\frac{\hbar^2 E_e}{M_I r_0^2}} = \sqrt{\frac{E_e m_e^2 e^4}{M_I \hbar^2}} = \sqrt{\frac{m_e E_e^2}{M_I}} = \sqrt{\frac{m_e}{M_I}} E_e \quad (2.18)$$

eine Skalierung um  $\sqrt{\frac{m_e}{M_I}} \lesssim 2 \cdot 10^{-2}$  gegenüber der Energie der Elektronen. Nutzt man außerdem, dass die Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktionen  $\tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  im Wesentlichen durch die attraktive Wechselwirkung von Elektronen und Ionen gemäß Gleichung (2.8) eine

Funktion von  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$  ist, kann für eine Größenordnungsabschätzung  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \approx \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$  angenommen werden. So ergibt sich aus Gleichung (2.17) für die Größenordnungen der Matrixelemente

$$\begin{aligned}
 A_{\beta,\alpha}(\mathbf{R}) &\approx \frac{m_e}{M_I} \langle \tilde{\phi}_{\beta,\mathbf{R}} | \hat{T}_e | \tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}} \rangle + \frac{\hbar}{M_I} \langle \tilde{\phi}_{\beta,\mathbf{R}} | \hat{p}_e | \tilde{\phi}_{\alpha,\mathbf{R}} \rangle \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \chi_\alpha(\mathbf{R}) \\
 &\approx \frac{m_e}{M_I} \langle \hat{T}_e \rangle + \frac{1}{M_I} \langle p_e \rangle \langle P_I \rangle \\
 &\approx \frac{m_e}{M_I} \langle \hat{T}_e \rangle + \frac{1}{M_I} \sqrt{m_e E_e} \sqrt{M_I E} \\
 &\stackrel{(2.18)}{\approx} \frac{m_e}{M_I} \langle \hat{T}_e \rangle + \sqrt{\frac{m_e}{M_I} \left(\frac{m_e}{M_I}\right)^{\frac{1}{2}} E_e^2} \\
 &\approx \frac{m_e}{M_I} \langle \hat{T}_e \rangle + \left(\frac{m_e}{M_I}\right)^{\frac{3}{4}} E_e.
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Die Vernachlässigung dieser Übergangsmatrixelemente  $A_{\beta,\alpha}(\mathbf{R})$  in Gleichung (2.16) wird als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet und führt auf

$$(\hat{T}_I + \varepsilon_\beta(\mathbf{R})) \chi_\beta(\mathbf{R}) = E \chi_\beta(\mathbf{R}) \tag{2.20}$$

für die Wellenfunktionen der Ionen  $\chi_\beta(\mathbf{R})$ . Damit sind Elektronen- und Ionenbewegung vollständig separiert und ihre Berechnung müsste der folgenden Methode folgen. Zunächst würden die Eigenfunktionen und -werte von Gleichung (2.14) für eine gegebene Ionengeometrie  $\mathbf{R}$  ermittelt. Anschließend würde mit den so gewonnenen Eigenwerten  $\varepsilon_{\alpha,\mathbf{R}}$  für jeden vollständigen Satz elektronischer Quantenzahlen  $\alpha$  die Schrödingergleichung für die Ionenwellenfunktionen in Gleichung (2.20) mit einem anderen effektiven Potential gelöst. Bei dieser Herangehensweise sind die Elektronen stets einem idealisierten, von einer unveränderlichen Konfiguration der Ionen erzeugtem, Potential ausgesetzt. Bei endlichen Quotienten  $\frac{m_e}{M_I}$  ist das offenkundig nur näherungsweise der Fall und erklärt, weshalb Phänomene wie die Elektron-Phonon-Kopplung im Rahmen dieser Näherung nicht ohne explizite, störungstheoretische Korrekturen zugänglich sind.

### 2.1.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) besteht im Wesentlichen aus zwei fundamentalen Theoremen, die von Hohenberg und Kohn gezeigt wurden. [30] Beide Theoreme betreffen den weiter oben eingeführten, „ungestörten“ Hamiltonian  $\hat{H}_0$  gemäß Gleichung (2.13) im Kontext der Schrödingergleichung für die elektronischen Wellenfunktionen in Gleichung (2.14). Die zen-

trale Größe der folgenden Überlegungen ist die Elektronendichte, die mittels Dichteoperator

$$\hat{n}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i) \text{ gemäß}$$

$$n(\mathbf{x}) = \frac{\left\langle \tilde{\phi}_\alpha \left| \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i) \right| \tilde{\phi}_\alpha \right\rangle}{\langle \tilde{\phi}_\alpha | \tilde{\phi}_\alpha \rangle} = N_e \frac{\int |\tilde{\phi}_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N_e}}{\int |\tilde{\phi}_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_e}} \quad (2.21)$$

für beliebige Orte im dreidimensionalen Raum  $\mathbf{x}$  gegeben ist. Die folgenden Ausführungen [62] nehmen, ganz im Sinne der zuvor eingeführten Born-Oppenheimer-Näherung, an, dass die Elektronen mit einem unveränderlichen externen Potential konfrontiert sind. Insbesondere ist die Geometrie der Ionenanordnung, und damit  $\mathbf{R}$ , als gegeben vorausgesetzt und wird daher im Folgenden nicht mehr explizit neben  $\alpha$  als Parameter geschrieben.

Das erste Theorem besagt, dass sich in jedem System wechselwirkender Teilchen in einem externen Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  eine Grundzustandsteildichte  $n_0(\mathbf{r})$  einstellt, die bis auf eine konstante Verschiebung  $V_0$  eindeutig durch das externe Potential gegeben ist. Im gegebenen Kontext von Gleichung (2.14) wird  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V_{I,e}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) := \sum_{i=1}^{N_e} V_{I,e}(\mathbf{r}_i) := V_{I,e}(\mathbf{x})$  mit dem gegebenen, externen Potential und  $V_0 = V_{I,I}(\mathbf{R}) := V_{I,I}$  mit der konstanten Verschiebung identifiziert. So ergibt sich mit Gleichung (2.21) aus Gleichung (2.14) nach Multiplikation mit  $\langle \tilde{\phi}_\alpha |$  von links

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\langle \tilde{\phi}_\alpha | \hat{H}_0 | \tilde{\phi}_\alpha \rangle}{\langle \tilde{\phi}_\alpha | \tilde{\phi}_\alpha \rangle} := \langle \hat{H}_0 \rangle = \langle \hat{T}_e \rangle + V_{I,I} + \langle V_{e,e} \rangle + \int V_{I,e}(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (2.22)$$

Zum Beweis des ersten Theorems durch Widerspruch wird angenommen, dass zwei unterschiedliche Potentiale  $V_{I,e}^{(1)}$  und  $V_{I,e}^{(2)}$  in daher verschiedenen Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_0^{(1)}$  und  $\hat{H}_0^{(2)}$  mit unterschiedlichen Grundzustandswellenfunktionen  $|\tilde{\phi}_{\alpha_1}\rangle$  und  $|\tilde{\phi}_{\alpha_2}\rangle$ , aber einer identischen Grundzustandselektronendichte  $n_0(\mathbf{x})$  existieren. Da  $|\tilde{\phi}_{\alpha_2}\rangle$  nicht die Grundzustandswellenfunktion von  $\hat{H}_0^{(1)}$  ist, gilt

$$\varepsilon_{\alpha_1} = \langle \tilde{\phi}_{\alpha_1} | \hat{H}_0^{(1)} | \tilde{\phi}_{\alpha_1} \rangle < \langle \tilde{\phi}_{\alpha_2} | \hat{H}_0^{(1)} | \tilde{\phi}_{\alpha_2} \rangle. \quad (2.23)$$

Daraus resultiert

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha_1} < \langle \tilde{\phi}_{\alpha_2} | \hat{H}_0^{(1)} | \tilde{\phi}_{\alpha_2} \rangle &= \langle \tilde{\phi}_{\alpha_2} | \hat{H}_0^{(2)} | \tilde{\phi}_{\alpha_2} \rangle + \langle \tilde{\phi}_{\alpha_2} | \hat{H}_0^{(1)} - \hat{H}_0^{(2)} | \tilde{\phi}_{\alpha_2} \rangle \\ &= \varepsilon_{\alpha_2} + \int \left( V_{I,e}^{(1)}(\mathbf{x}) - V_{I,e}^{(2)}(\mathbf{x}) \right) n_0(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (2.24)$$

und eine analoge Betrachtung mit vertauschten Indizes führt auf

$$\varepsilon_{\alpha_2} < \langle \tilde{\phi}_{\alpha_1} | \hat{H}_0^{(2)} | \tilde{\phi}_{\alpha_1} \rangle = \varepsilon_{\alpha_1} + \int \left( V_{I,e}^{(2)}(\mathbf{x}) - V_{I,e}^{(1)}(\mathbf{x}) \right) n_0(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}. \quad (2.25)$$

Addition beider Resultate führt dann schließlich auf den Widerspruch

$$\varepsilon_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2} < \varepsilon_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2}, \quad (2.26)$$

womit etabliert ist, dass zwei derartig unterschiedliche Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_0^{(1)}$  und  $\hat{H}_0^{(2)}$  mit unterschiedlichen Grundzustandswellenfunktionen  $\tilde{\phi}_{\alpha_1}$  und  $\tilde{\phi}_{\alpha_2}$  aber einer gemeinsamen Grundzustandselektronendichte  $n_0(\mathbf{x})$  nicht existieren können.

Das zweite Theorem besagt, dass ein Energiefunktional  $\varepsilon[n(\mathbf{x})]$  für beliebige externe Potentiale  $V_{I,e}(\mathbf{x})$  existiert, dessen globales Minimum  $\varepsilon_0 = \varepsilon[n_0(\mathbf{x})]$  die exakte Grundzustandsenergie bei der zugehörigen Grundzustandselektronendichte  $n_0(\mathbf{x})$  annimmt. Laut dem ersten Theorem definiert eine Grundzustandselektronendichte einen, bis auf einen Term konstanter Energie, eindeutigen Hamiltonoperator. Daher kann Gleichung (2.22) mit

$$\varepsilon[n] = \underbrace{T[n] + V_{e,e}[n]}_{F[n]} + \int V_{I,e}(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} + V_{I,I} \quad (2.27)$$

als Funktional der Elektronendichte  $n(\mathbf{x})$  geschrieben werden. Das so eingeführte Funktional  $F[n]$  muss dabei für Elektronen in beliebigen, externen Potentialen gelten, da es lediglich von der Elektronendichte und nicht vom externen Potential abhängige Terme umfasst. Ein solches System mit externem Potential  $V_{I,e}^{(1)}$  und Hamiltonoperator  $\hat{H}^{(1)}$  hat demnach eine Grundzustandselektronendichte  $n^{(1)}$ . Bei zugehörigen Grundzuständen  $\tilde{\phi}_{\alpha_1}$  muss damit

$$\varepsilon[n^{(1)}] = \varepsilon_{\alpha_1} = \langle \tilde{\phi}_{\alpha_1} | \hat{H}_0^{(1)} | \tilde{\phi}_{\alpha_1} \rangle < \langle \tilde{\phi}_{\alpha_2} | \hat{H}_0^{(1)} | \tilde{\phi}_{\alpha_2} \rangle \quad (2.28)$$

für beliebige, andere Elektronendichten  $n^{(2)}$  und mit ihnen assoziierten Wellenfunktionen  $|\tilde{\phi}_{\alpha_2}\rangle$  gelten. Damit ist gezeigt, dass bei bekanntem Funktional  $F[n]$  die Minimierung von Gleichung (2.27) durch Variation der Elektronendichte  $n$  auf die exakte Grundzustandsenergie und -elektronendichte führt.

Die vorangegangenen Überlegungen zur Rolle der Elektronendichten verdanken ihre große Bedeutung einem von Kohn und Sham gefundenen Formalismus zur praktikablen Handhabung der Elektronendichte ohne die komplizierten Vielelektronenwellenfunktionen  $\tilde{\phi}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$  behandeln zu müssen[47]. Dazu werden hypothetische, wechselwirkungsfreie Fermionen in einem effektiven Potential statt der tatsächlich wechselwirkenden Elektronen be-

trachtet. Wellenfunktionen für dieses wechselwirkungsfreie System können mit fermionischer Antisymmetrie als Slaterdeterminante

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \det(\phi_i(\mathbf{r}_j)) \quad (2.29)$$

der orthogonalen Einteilchenfunktionen  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  angesetzt werden. Für die Elektronendichte resultiert

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{x})|^2 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (2.30)$$

Um ein zum eigentlich interessierenden Elektronensystem in Gleichung (2.14) äquivalentes Problem zu betrachten, muss ein geeigneter effektiver Hamiltonoperator für diese Wellenfunktionen betrachtet werden. Dazu werden Beiträge in Analogie zu dem Energieerwartungswert als Dichtefunktional gemäß der Betrachtungen von Hohenberg und Kohn in Gleichung (2.27) eingeführt. Hierzu wird neben dem von den Elektronen gänzlich unabhängigen ionischen Term  $V_{I,I}$  für die kinetische Energie

$$T_e^{(\text{KS})} = -\frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.31)$$

für die potentielle Energie gegenüber den Ionen

$$E_{I,e}^{\text{KS}}[n] = \int V_{I,e}(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.32)$$

für die Energie aus der elektrostatischen Abstoßung der Elektronen untereinander

$$E_{e,e}^{\text{KS}}[n] = e^2 \int \int \frac{n(\mathbf{x}') n(\mathbf{x})}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}|} d\mathbf{x}' d\mathbf{x} \quad (2.33)$$

und für sämtliche, so vernachlässigten, Energiebeiträge aus Austausch und Korrelation

$$E_{\text{XC}}[n] = \int n(\mathbf{x}) \varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{x})] d\mathbf{x} \quad (2.34)$$

angesetzt.

Damit resultiert

$$E^{\text{KS}}[n] = T_e^{(\text{KS})} + E_{I,e}^{\text{KS}}[n] + E_{e,e}^{\text{KS}}[n] + E_{\text{XC}}[n] + V_{I,I}. \quad (2.35)$$

Für den Grundzustand muss dieses Funktional hinsichtlich einer Variation der Elektronendichte minimal werden. Da  $T_e^{(\text{KS})}$  nicht als Funktional der Dichte  $n(\mathbf{x})$  gegeben ist, diese Dichte aber

durch die effektiven Einteilchenfunktionen gemäß Gleichung (2.30) vollständig definiert ist, kann stattdessen gemäß

$$\delta\phi_i^* \left\{ E^{\text{KS}} + \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i \left( 1 - \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right) \right\} = 0 \quad (2.36)$$

hinsichtlich der Einteilchenwellenfunktionen  $\phi_i^*(\mathbf{x})$  mit den Lagrange-Multiplikatoren für die Nebenbedingung ihrer Normiertheit  $\varepsilon_i$  variiert werden. Daraus folgen mit

$$\begin{aligned} \frac{\delta E^{\text{KS}}}{\delta\phi_i^*} - \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) &= 0 \\ \frac{\delta T_e^{(\text{KS})}}{\delta\phi_i^*} + \left( \frac{\delta E_{I,e}^{\text{KS}}[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{e,e}^{\text{KS}}[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n} \right) \frac{\delta n}{\delta\phi_i^*} &= \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) \\ \left( -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{I,e}(\mathbf{x}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}|} d\mathbf{x}' + \varepsilon_{\text{xc}}[n] + n(\mathbf{x}) \frac{\delta \varepsilon_{\text{xc}}[n]}{\delta n} \right) \phi_i(\mathbf{x}) &= \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

die Kohn-Sham-Gleichungen für die effektiven Einteilchenwellenfunktionen. Die Lösung dieser Gleichungen unter verschiedenen Approximationsverfahren ist der zentrale Ausgangspunkt für eine Vielzahl von DFT-Programmpaketen. Eine für diese Arbeit relevante Auswahl der im „Vienna Ab-initio Simulation Package“ (VASP) Programmpaket angewandten Approximationen wird daher in Abschnitt 2.2.1 erläutert.

### 2.1.2 Die Methode der „Cluster Expansion“ (CE)

Die erschöpfende Berechnung der Energie sämtlicher Wasserstoffadsorptionskonfigurationen auf der (0001)Oberfläche von Beryllium ist mittels DFT bei heutigen Rechnerkapazitäten nicht praktikabel. Stattdessen muss ein Weg gefunden werden, die unbekanntenen Energien beliebiger Adsorptionskonfigurationen vorauszusagen. Eine zentrale Aufgabe ist es daher, zunächst eine geeignete, bedeutend schnellere aber hinreichend genaue Parametrisierung der Energie beliebiger Adsorptionskonfigurationen zu finden. Diese ermöglicht dann die schnelle Vorhersage der Energie beliebiger, nie explizit berechneter Strukturen, sofern eine Modellbildung beruhend auf bekannten Adsorptionskonfigurationen und ihren Energien gelingt. Wesentliche Grundlage für eine solche Parametrisierung ist die Feststellung, dass Wasserstoff nur in hochsymmetrischen Geometrien auf der Berylliumoberfläche adsorbiert. Ursächlich hierfür sind lokale Minima der Oberfläche der potentiellen Energie des Gesamtsystems aus Wasserstoff und Kristalloberfläche, wie sie mittels VASP untersucht werden kann. Die Oberflächensymmetrie des Substrats erzeugt so ein periodisches Gitter lokaler Minima, das auch „parent lattice“ (PL) genannt wird [100]. Die Methode der Cluster Expansion (CE) setzt ein solches PL voraus und ist ein vielversprechender Ansatz für eine wie oben beschriebene Parametrisierung der Energie von Adsorptionskonfigurationen.

Die moderne Cluster Expansion (CE) beruht auf einer „Cluster Variation Method“ (CVM) genannten Methode zur Belegung von binären Spinvariablen eines einfach kubischen und kubisch flächenzentrierten Gitters, die 1951 von Kikuchi veröffentlicht wurde[44]. Zentrales Ziel war es hierbei, die Spinvariablen von, zunächst Basisfiguren und später Cluster genannten, Untermenigen von Gitterplätzen des Gitters entsprechend einer gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung zur Berechnung der Konfigurationsentropie zu besetzen. CVM wurde in der Folge durch diverse Veröffentlichungen verbessert und vereinfacht, insbesondere hinsichtlich des kombinatorischen Ansatzes zum Abzählen der Spinkonfigurationen auf gegebenen Gittern. Die wesentlichsten Weiterentwicklungen sind hierbei, die Cluster pro Einheitszelle mittels Raumgruppe des Gitters und Symmetriegruppe des Clusters zu betrachten[4, 22], sowie eine anschließende, iterative Minimierung der freien Energie durch binäre Cluster mit bis zu sechs Gitterplätzen in den Symmetrien eines kubisch flächenzentrierten Gitters zu ermöglichen[77].

Der wohl entscheidende Fortschritt für auf der Idee der CVM beruhenden Ansätze wurde durch Sanchez, Ducastelle und Gratias 1984 mit ihrer „generalized cluster description of multicomponent systems“ betitelten Veröffentlichung[78] geleistet. Diese wird deshalb weithin als die Grundlage der heute gebräuchlichen CE akzeptiert. In dieser Veröffentlichung wird erstmals ein allgemeiner Formalismus eingeführt, der es erlaubt, Spinvariablen mit beliebig vielen Werten auf Gittern mit beliebigen Symmetrien zu behandeln. Dazu wird zunächst ein PL aus  $N$  Gitterplätzen mit einer, eine von  $M$  möglichen Besetzungszustände abstrahierenden, Spinvariable  $\sigma_p$  für jeden Gitterplatz  $p$  betrachtet. Dabei gilt für die Spinvariable

$$\sigma_p = m \in \begin{cases} \{\pm \frac{M}{2}, \pm (\frac{M}{2} - 1), \dots, \pm 1\} & \text{gerade } M \\ \{\pm \lfloor \frac{M}{2} \rfloor, \pm (\lfloor \frac{M}{2} \rfloor - 1), \dots, \pm 1, 0\} & \text{ungerade } M \end{cases} \quad (2.38)$$

auf allen Gitterplätzen. Der Besetzungszustand des Gitters lässt sich dann mit Konfigurationen genannten Vektoren  $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$  vollständig beschreiben. Für Funktionen  $f$  und  $g$  von diesen Konfigurationen wird das Skalarprodukt

$$\langle f, g \rangle = M^{-N} \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} f(\sigma) g(\sigma) \quad (2.39)$$

definiert. Um eine vollständige orthonormale Funktionenbasis bezüglich dieses Skalarprodukts zu erzeugen, werden die ersten  $M$  diskreten Chebyshev-Polynome der Gitterplatzbesetzungen  $\sigma_p$  gemäß

$$\begin{aligned} \Theta_{2s}(\sigma_p) &= \sum_{k=0}^s c_k^{(s)} \sigma_p^{2k} \\ \Theta_{2s+1}(\sigma_p) &= \sum_{k=0}^s d_k^{(s)} \sigma_p^{2k+1} \end{aligned} \quad (2.40)$$

herangezogen. Diese Polynome sind durch Konstruktion orthogonal, da die freien Koeffizienten  $c_k^{(s)}$  und  $d_k^{(s)}$  Gleichung (2.39) folgend durch

$$\langle \Theta_n(\sigma_p), \Theta_{n'}(\sigma_p) \rangle = M^{-1} \sum_{\sigma_p=-m}^m \Theta_n(\sigma_p) \Theta_{n'}(\sigma_p) = \delta_{n,n'} \quad (2.41)$$

bestimmt werden. Mit der Beobachtung, dass  $\Theta_0(\sigma_p) = 1$  stets das erste Basispolynom ist, folgt allgemeiner

$$\begin{aligned} \langle \Theta_n(\sigma_p), \Theta_{n'}(\sigma_{p'}) \rangle &= M^{-2} \sum_{\sigma_p=-m}^m \sum_{\sigma_{p'}=-m}^m \Theta_n(\sigma_p) \Theta_{n'}(\sigma_{p'}) \\ &= \begin{cases} M^{-1} \sum_{\sigma_p=-m}^m \Theta_n(\sigma_p) \Theta_{n'}(\sigma_p) \stackrel{(2.41)}{=} \delta_{n,n'} & p = p' \\ \underbrace{M^{-1} \sum_{\sigma_p=-m}^m \Theta_n(\sigma_p)}_{\langle \Theta_n(\sigma_p), 1 \rangle = 0} \underbrace{M^{-1} \sum_{\sigma_{p'}=-m}^m \Theta_{n'}(\sigma_{p'})}_{\langle \Theta_{n'}(\sigma_{p'}), 1 \rangle = 0} = 0 & p \neq p' \end{cases} \quad (2.42) \\ &= \delta_{n,n'} \delta_{p,p'}. \quad (2.43) \end{aligned}$$

Anschließend werden Clusterfunktionen genannte Basisfunktionen

$$\Phi_{\alpha,s}(\sigma_p, \sigma_{p'}, \dots, \sigma_{p''}) = \Theta_n(\sigma_p) \Theta_{n'}(\sigma_{p'}) \dots \Theta_{n''}(\sigma_{p''}) \quad (2.44)$$

als Produkte der diskreten Chebyshev-Polynome  $\Theta_n(\sigma_p)$  für jeden Gitterplatz im Cluster  $\alpha = \{p, p', \dots, p''\}$  und entsprechend vieler Polynomindizes  $s = \{n, n', \dots, n''\}$  definiert. Für die so definierten Clusterfunktionen folgt unmittelbar

$$\langle \Phi_{\alpha,s}, \Phi_{\beta,s'} \rangle = \delta_{\alpha,\beta} \delta_{s,s'} \quad (2.45)$$

wegen der Orthogonalität gemäß Gleichung (2.42). Damit ist es möglich, beliebige Funktionen von Konfigurationen  $f(\sigma)$  gemäß

$$f(\sigma) = \sum_{\alpha} \sum_s \langle \Phi_{\alpha,s}, f \rangle \Phi_{\alpha,s}(\sigma) \quad (2.46)$$

nach diesen Clusterfunktionen zu entwickeln.

Die Entwicklung nach derartigen, orthogonalen Clusterfunktionen ist das gemeinsame Fundament, auf dem ansonsten konzeptionell drastisch unterschiedliche Algorithmen zur Trunkierung der CE wie „UNiversal CLuster-Expansion“ (UNCLE) [57] und das „MIT Ab initio Phase Stabilität“ (MAPS) Programmpaket [97] basieren. Insbesondere hinsichtlich der erschöpfenden

Auswahl zu berechnender Konfigurationen [24] und der auf einem genetischen Algorithmus basierenden Strategie zur Trunkierung der CE [7] stellt sich UNCLE als überlegene Lösung dar. Da UNCLE nicht mehr frei verfügbar ist, wurde dennoch MAPS verwendet und die damit einhergehenden Konzepte werden in Abschnitt 2.2.3 erläutert.

### 2.1.3 Der kinetische Monte Carlo (KMC) Ansatz

Kinetische Monte Carlo (KMC) Simulationen von Ad- und Desorption an Kristalloberflächen ist wegen der großen Diskrepanz zwischen typischen Zeitskalen relevanter und irrelevanter Prozesse konzeptionell effizienter als direkte Methoden wie „Molecular Dynamics“ (MD) mit Wechselwirkungspotentialen. Ein relevanter Prozess ist in diesem Kontext mit einer Veränderung der Adsorptionskonfiguration assoziiert, während das für irrelevante Prozesse, beispielsweise die Vibration einzelner Atomgruppen, nicht der Fall ist. Dabei verbleibt das System bei thermischen Vibrationen in Konfigurationsraumregionen unmittelbar um lokale Energieminima, wie sie in Abb. 2.1a für den Fall eines zweidimensionalen Konfigurationsraums gezeigt sind. MD-Simulationen sind gezwungen diese, innerhalb von  $10^{-15}$  s ablaufenden, Vibrationen explizit nachzuvollziehen, womit typische Zeitschritte bei der Integration der Bewegungsgleichungen  $10^{-15}$  s nicht überschreiten dürfen. Eine Änderung der Adsorptionskonfiguration durch einen relevanten Prozess bedingt, dass das System im Gegensatz zu Vibrationen in die unmittelbare Nachbarschaft eines anderen Minimums der PES übergeht. Der entscheidende Vorteil von KMC-Simulationen ist es, schnelle Prozesse wie Vibrationen auszublenden und die Gesamt-

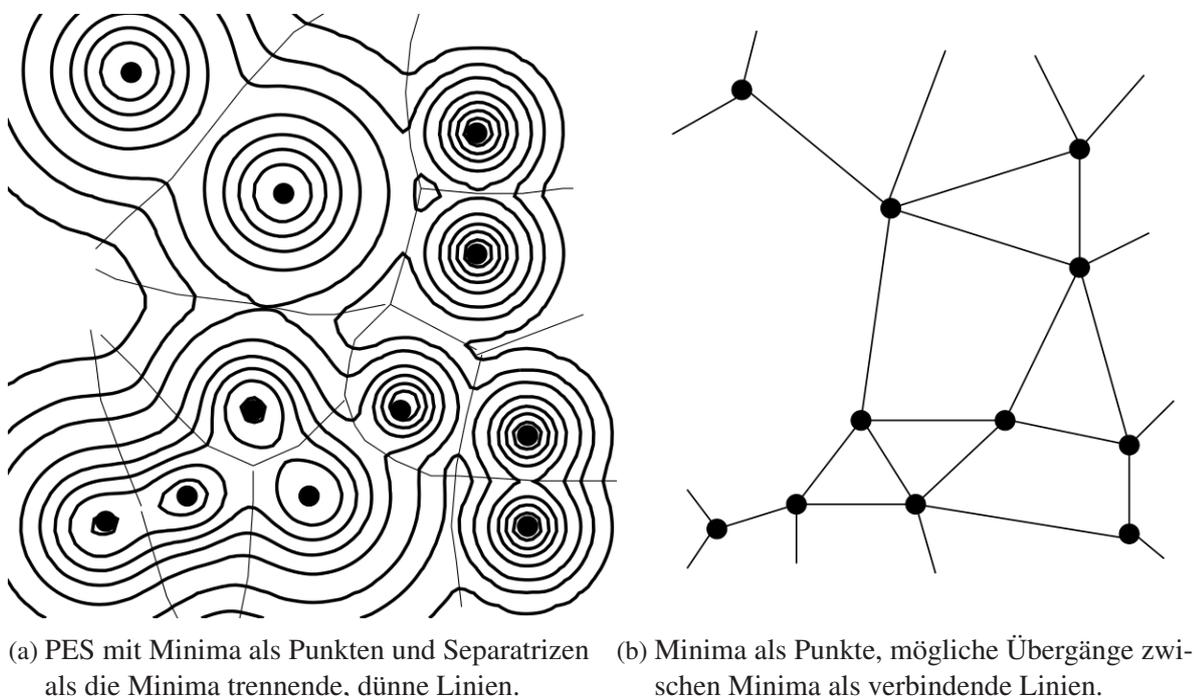


Bild 2.1: Visualisierungen zu einer PES für einen zweidimensionalen Konfigurationsraum. [38]

entwicklung des Systems mit Adsorptionskonfigurationsänderungen durch relevante Prozesse zu abstrahieren. Abbildung 2.1b veranschaulicht diese Abstraktion dahingehend, dass lediglich die Minima verschiedener Adsorptionskonfigurationen als Punkte dargestellt sind. Zwei Punkte werden dabei nur dann verbunden, wenn es mindestens einen Prozess gibt der beide Konfigurationen als Anfangs- und Endkonfiguration miteinander verbindet. Vor diesem Hintergrund lässt sich der folgende Zugang im Rahmen der klassischen statistischen Physik für die Ionen finden[38].

Zunächst wird der Konfigurationsraum  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_I}) := C$  von  $N_I$  Ionen bis auf die Separatrizen in Nachbarschaften  $C_\alpha$  um die, mit  $\alpha$  bezeichneten, Minima gemäß

$$C = \bigcup_{\alpha} C_{\alpha} \quad (2.47)$$

partitioniert. Im Fall der zweidimensionalen Visualisierung in Abb. 2.1a entspricht das den, durch die dünnen Separatrixlinien eingeschlossenen, Flächen um die Minima herum. Das induziert, bis auf die Separatrizen, eine Partition des Phasenraums

$$P = \bigcup_{\alpha} R_{\alpha} \quad (2.48)$$

mit den Einzugsgebieten

$$R_{\alpha} = \{(\mathbf{P}, \mathbf{R}) \in P \mid R \in C_{\alpha}\}. \quad (2.49)$$

Die klassische, statistische Wahrscheinlichkeit das System zum Zeitpunkt  $t$  innerhalb des Einzugsgebiets  $R_{\alpha}$  vorzufinden ist

$$P_{\alpha}(t) = \int_{R_{\alpha}} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) d\mathbf{P} d\mathbf{R} \quad (2.50)$$

mit der zeitveränderlichen Phasenraumdichte  $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t)$ . Diese Wahrscheinlichkeit ändert sich mit der Zeit gemäß

$$\begin{aligned} \frac{dP_{\alpha}}{dt} &= \int_{R_{\alpha}} \frac{\partial \rho(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t)}{\partial t} d\mathbf{P} d\mathbf{R} \\ &= \int_{R_{\alpha}} \sum_{I=1}^{3N_I} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P_I} \frac{\partial H}{\partial R_I} - \frac{\partial \rho}{\partial R_I} \frac{\partial H}{\partial P_I} \right) d\mathbf{P} d\mathbf{R}, \end{aligned} \quad (2.51)$$

wobei  $H$  der klassische Hamiltonian ist und die Liouville-Gleichung verwendet wurde. Der erste Term verschwindet wegen der gemäß Gleichung (2.49) unbeschränkten Integration über die

Impulse einer im Unendlichen notwendig verschwindenden Phasenraumdichte  $\rho$ . Der zweite Term kann mit dem Gaußschen Integralsatz berechnet werden, womit aus Gleichung (2.51)

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = - \int_{S_\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{I=1}^{3N_I} n_I \frac{P_I}{M_I} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) d\mathbf{P} d\mathbf{S} \quad (2.52)$$

mit der Summation  $\sum_{I=1}^{3N_I} n_I \frac{P_I}{M_I}$  als Fluss durch die Oberfläche  $S_\alpha$  aus  $R_\alpha$  heraus resultiert. Zur weiteren Untersuchung wird zunächst eine Partition der Oberfläche  $S_\alpha = \bigcup_\beta S_{\beta\alpha}$  in Grenzflächenanteile zu sämtlichen, für das System aus  $R_\alpha$  heraus erreichbaren, Einzugsgebieten  $R_\beta$  betrachtet. Werden Zu- und Abflüsse gemäß  $\sum_{I=1}^{3N_I} n_I \frac{P_I}{M_I} < 0$  und  $\sum_{I=1}^{3N_I} n_I \frac{P_I}{M_I} > 0$  für jedes erreichbare Einzugsgebiet  $R_\beta$  berücksichtigt, kann Gleichung (2.51) zu

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_\beta (W_{\alpha\beta} P_\beta - W_{\beta\alpha} P_\alpha) \quad (2.53)$$

mit den Zu- und Abflussraten  $W_{\alpha\beta}$  und  $W_{\beta\alpha}$  gemäß

$$W_{\beta\alpha} = \frac{\int_{S_\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{I=1}^{3N_I} n_I \frac{P_I}{M_I} \Theta\left(\sum_{I=1}^{3N_I} n_I \frac{P_I}{M_I}\right) \rho(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) d\mathbf{P} d\mathbf{S}}{P_\alpha} \quad (2.54)$$

mit der Heaviside Stufenfunktion  $\Theta(\cdot)$  umgeformt werden. Wird  $\rho = N_I \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)$  als Boltzmann-Verteilung angenommen und werden die Koordinaten so transformiert, dass lediglich eine sogenannte Reaktionskoordinate im Fluss  $n_i = 1$  statt 0 ist, folgt für die Raten schließlich

$$W_{\beta\alpha} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \quad (2.55)$$

mit  $Q^\ddagger = \int_{S_\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) dP_1 \dots dP_{i-1} dP_{i+1} \dots dP_{3N_I} d\mathbf{S}$  und  $\int_{R_\alpha} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\mathbf{P} d\mathbf{R}$ .

Zwei typische Grenzfälle erlauben die pragmatische Wahl von etwa  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  für  $W_{\beta\alpha}$  [40]. Im Folgenden wird

$$W_{\beta\alpha} = 25 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (2.56)$$

mit der Debyefrequenz von Beryllium als einfachste Näherung für diese, auch „attempt frequency“ genannten, Frequenzen gewählt.

## 2.2 Etablierte Implementierungen

In diesem Kapitel werden relevante Teile der verwendeten, etablierten Programmpakete erläutert. Dazu gehören neben den in folgenden Teilen dieser Arbeit relevanten Implementierungsdetails auch für die jeweilige Implementierung zentrale Konventionen und weitere Näherungen der in Abschnitt 2.1 eingeführten Physik.

### 2.2.1 DFT im „Vienna Ab-initio Simulation Package“

Das „Vienna Ab-initio Simulation Package“ (VASP) Programmpaket erlaubt die approximative Lösung des, durch die Schrödingergleichung in Gleichung (2.2) quantenmechanisch beschriebenen, Problems vieler wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential von Ionen. Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt zerfällt dieses Problem, letztlich wegen des Massenverhältnis von Elektronen und Ionen, laut Born-Oppenheimer-Approximation zu zwei gekoppelten quantenmechanischen Problemen. Gemäß 2.16 ist das Problem der Ionen durch eine Schrödingergleichung mit einem effektiven Potential aus der Grundzustandsenergie des elektronischen Problems in Gleichung (2.14) gegeben. Wie in Abschnitt 2.1.1 etabliert ist diese Energie durch Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen in Gleichung (2.37) zugänglich.

Tatsächlich behandelt VASP die Ionen nicht quantenmechanisch, sondern als klassische Massenpunkte. Für diese Massenpunkte integriert VASP dann entweder im Rahmen von „Molecular Dynamics“ (MD) die newtonschen Bewegungsgleichungen

$$\frac{d\mathbf{P}_I}{dt} = \nabla_{\mathbf{R}_I} \varepsilon_{\alpha_0, \mathbf{R}} \quad (2.57)$$

oder findet Konfigurationen minimaler Energie durch Ionenverschiebungen parallel zu den berechneten Kräften. In beiden Fällen verwendet VASP dabei die auf die Ionen wirkenden Kräfte  $\mathbf{F}_I = \nabla_{\mathbf{R}_I} \varepsilon_0$ , welche laut Hellmann-Feynman-Theorem aus der quantenmechanischen Behandlung zur Auffindung des Grundzustands des Elektronensystems in Gleichung (2.14) resultieren[19]. Im Fall des betrachteten Ionensystems ergeben sich so mit Gleichung (2.14) Kräfte zu

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_I &= -\frac{\partial \varepsilon_{\alpha_0, \mathbf{R}}}{\partial \mathbf{R}_I} \\ &= -\underbrace{\left\langle \frac{\partial \tilde{\phi}_{\alpha_0, \mathbf{R}}}{\partial \mathbf{R}_I} \middle| \hat{H}_0 \middle| \tilde{\phi}_{\alpha_0, \mathbf{R}} \right\rangle}_0 - \left\langle \tilde{\phi}_{\alpha_0, \mathbf{R}} \middle| \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \mathbf{R}_I} \middle| \tilde{\phi}_{\alpha_0, \mathbf{R}} \right\rangle - \underbrace{\left\langle \tilde{\phi}_{\alpha_0, \mathbf{R}} \middle| \hat{H}_0 \middle| \frac{\partial \tilde{\phi}_{\alpha_0, \mathbf{R}}}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle}_0 - \frac{\partial V_{I,I}}{\partial \mathbf{R}_I} \\ &= -\left\langle \tilde{\phi}_{\alpha_0, \mathbf{R}} \middle| \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \mathbf{R}_I} \middle| \tilde{\phi}_{\alpha_0, \mathbf{R}} \right\rangle - \frac{\partial V_{I,I}}{\partial \mathbf{R}_I}, \end{aligned} \quad (2.58)$$

da die Energie minimal bezüglich sämtlicher Variationen der Wellenfunktionen im Grundzustand ist.

Offensichtlich setzt die Berechnung der Kräfte wie oben voraus, dass die Grundzustandseigenschaften des elektronischen Problems in Gleichung (2.14) gefunden wurden. Wie in Abschnitt 2.1.1 etabliert kann dazu das äquivalente Problem wechselwirkungsfreier Fermionen in Gleichung (2.37) mit einem effektiven Potential gelöst werden. Fasst man sämtliche Beiträge neben der kinetischen Energie in diesem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}$  zusammen, so kann Gleichung (2.37) auch als

$$\overbrace{\left( -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{I,e}(\mathbf{x}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}|} d\mathbf{x}' + \varepsilon_{xc}[n] + n(\mathbf{x}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[n]}{\delta n} \right)}^{\hat{H}_{\text{eff}}} \phi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) \quad (2.59)$$

$V_{\text{eff}}(\mathbf{x})$

geschrieben werden.

VASP basiert auf der Entwicklung in ebene Wellen und arbeitet grundsätzlich in periodischen Randbedingung auf den Oberflächen der notwendigerweise endlichen Simulationszelle mit Volumen  $\Omega$ . Da periodische Funktionen als Fourierreihen entwickelt werden können, kann ein Eigenvektor in Gleichung (2.59) zu

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}) := \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle \quad (2.60)$$

mit Fourierkoeffizienten  $c_{i,\mathbf{q}}$  in mit

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle := \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i\mathbf{q}'\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{\mathbf{q}',\mathbf{q}} \quad (2.61)$$

orthonormierte ebene Wellen  $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{x})$  entwickelt werden. Werden die Entwicklungen aus Gleichung (2.60) in Gleichung (2.59) eingesetzt, das Resultat von links mit  $\langle \mathbf{q}' |$  multipliziert und über  $\Omega$  integriert, folgt die fouriertransformierte Schrödingergleichung

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{\text{eff}} | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{q}'}. \quad (2.62)$$

Die Matrixelementbeiträge aus kinetischer Energie folgen unmittelbar zu  $\frac{1}{2}|q|^2 \delta_{\mathbf{q}',\mathbf{q}}$ . Wegen der vom Kristall resultierenden Symmetrie des Potentials  $V_{\text{eff}}$  ergeben sich nach entsprechender Fouriertransformation nur Beiträge, wenn sich  $\mathbf{q}'$  und  $\mathbf{q}$  um reziproke Gittervektoren  $\mathbf{G}_{(\cdot)}$  unterscheiden. Zusammen mit den Beiträgen aus der kinetischen Energie und die, sich um einen

Gittervektor unterscheidenden,  $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$  und  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$  resultiert so für jedes  $\mathbf{k}$  in der ersten Brillouin-Zone  $\{\mathbf{k}\}_{\text{BZ}}$  die Matrixgleichung

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}) \quad (2.63)$$

mit

$$H_{m,m'} = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m). \quad (2.64)$$

So ergibt sich für  $\{\mathbf{k}\}_{\text{BZ}}$  ein Satz von Energiebändern durch Eigenwerte  $\varepsilon_i(\mathbf{k})$  mit  $i = 1, 2, \dots$ , die durch Diagonalisierung des Hamiltonians in Gleichung (2.64) gefunden werden können.

Die Laufzeitkomplexität der Handhabung dieser Ausdrücke wird durch die Zahl der berücksichtigten ebenen Wellen bestimmt. In VASP wird die Größe dieser Basis aus ebenen Wellen mittels Angabe des „ENCUT“-Parameters bestimmt, da lediglich solche Komponenten mit

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 < \text{ENCUT} \quad (2.65)$$

berücksichtigt werden. Die Auswahl der Menge  $\{\mathbf{k}\}_{\text{BZ}}$  wird mittels Inhalt der Datei „KPOINTS“ kontrolliert. Dabei muss grundsätzlich ein Kompromiss zwischen der wachsenden Laufzeitkomplexität und höherer Genauigkeit gefunden werden. Mit der Anzahl der, gemäß Gleichung (2.63) für jedes dieser  $\{\mathbf{k}\}_{\text{BZ}}$  zu lösenden, Probleme wächst demnach auch die Laufzeitkomplexität. Die Genauigkeit verbessert sich mit der Größe von  $\{\mathbf{k}\}_{\text{BZ}}$ , da für die Berechnung wichtiger Größen wie Elektronendichte und Bandstrukturenergie eine Integration über die erste Brillouin-Zone durch eine diskrete Summe von Beiträgen an diesen Stützstellen approximiert wird. Eine besondere Schwierigkeit ergibt sich dabei durch die Fermikante in Metallen, für deren Behandlung VASP eine Reihe von stetigen Besetzungsfunktionen auf einem endlich Breiten Intervall um die Kante unterstützt. Grundsätzlich wertet VASP nur solche Punkte des gemäß des Inhalts von „KPOINTS“ erzeugten reziproken Gitters aus, die hinsichtlich der Kristallsymmetrie nicht äquivalent sind.

Jede VASP-Simulation ermittelt alternierend die Kräfte gemäß Hellmann-Feynman-Theorem und minimiert das Elektronensystems selbstkonsistent. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde VASP zur selbstkonsistenten iterativen Diagonalisierung des Hamiltonians in Gleichung (2.64) verwendet. Zu diesem Zweck sind diverse Algorithmen in VASP implementiert[49, 48] und das Ablaufdiagramm in Abb. 2.2 zeigt eine grobe Übersicht der Programmlogik. Ihnen gemein ist das grundlegende Konzept nicht in der kompletten Dimensionalität der gemäß Gleichung (2.65) beschränkten Menge berücksichtigter ebener Wellen zu arbeiten. Stattdessen werden erheblich kleinere Räume mit Dimensionen in der Größenordnung besetzter Bänder be-

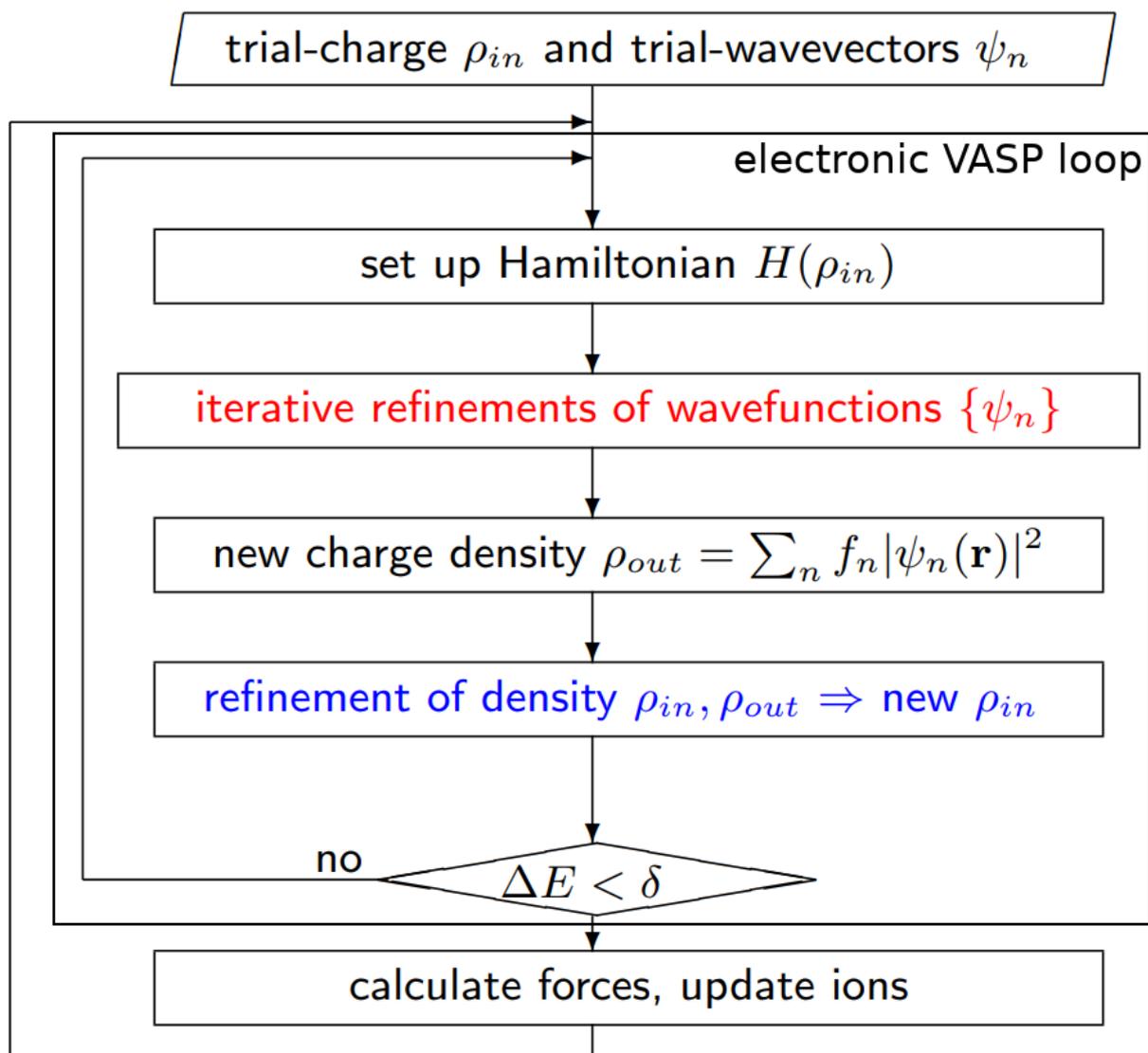


Bild 2.2: Ablaufdiagramm der in VASP implementierten Logik. [52]

trachtet. Die so angenäherten Eigenfunktionen werden üblicherweise iterativ durch hinzufügen eines oder mehrerer solcher Basisvektoren verbessert. Anschließend wird die aus diesen Wellenfunktionen resultierende Ladungsdichte berechnet und mit der zuvor gültigen Ladungsdichte zur neuen Ladungsdichte vermischt. Eine erneute Diagonalisierung unter Berücksichtigung dieser neuen Ladungsdichte wird vorgenommen, bis die Selbstkonsistenz anhand einer hinreichend kleinen Änderung der Gesamtenergie festgestellt werden kann. In dem so gefundenen elektronischen Zustand werden die Kräfte ermittelt, welche auf eine neue Ionenkonfiguration führen und so ein neues elektronisches Minimierungsproblem erzeugen.

Die Orthogonalität von Valenz- und sämtlichen Kernwellenfunktionen der Ionen bedingen Oszillationen mit kleinen Abmessungen im Bereich von großen Amplituden der Kernwellenfunktionen. Um diese Oszillationen im Rahmen einer Entwicklung in ebene Wellen erfassen zu

können, müssten ebene Wellen mit entsprechend großen Wellenvektoren berücksichtigt werden. Gemäß Gleichung (2.65) resultiert so ein großer „ENCUT“-Parameter, der in hohen Laufzeitkomplexitäten bei der Behandlung von Gleichung (2.64) resultiert. Deshalb werden statt der bloßen Atomkerne lediglich effektive Ionen betrachtet. Dabei folgt die Vorgehensweise der Beobachtung, dass für die Vermittlung von Bindungen meist lediglich die äußeren Valenzelektronen nennenswert beitragen, während die inneren Wellenfunktionen weitgehend ungestört bleiben. VASP erlaubt daher den Einsatz diverser Pseudopotentiale, deren gemeinsame Strategie die Gleiche ist, wie sie in der ersten derartig funktionierenden Methode der „Orthogonalized Plane Waves“ (OPW) angesetzt wurde. Dabei bleiben die Wellenfunktionen der Valenzelektronen in den äußeren Regionen unverändert, während im Kernbereich ein effektives Potential erzeugt wird, das Wellenfunktionen der Valenzelektronen in diesem Bereich möglichst frei von Oszillationen verlaufen lässt. Eine derartige Wirkung können viele effektive Potentiale erzeugen, weshalb zu diesem Zweck eine Vielzahl verschiedener Ansätze gemacht werden, die VASP mit verschiedenen Pseudopotentialen für sämtliche Elemente einsetzen kann. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Pseudopotentiale verwendet, die dem „Projector Augmented Waves“ (PAW) genannten Ansatz von Blöchl [6] folgen und eine „Generalized Gradient Approximation“ (GGA) genannte Näherung für das Austausch- und Korrelationsfunktional  $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{x})]$  verwenden.

### 2.2.2 Die „VASP Transition State Theory“ Erweiterungen zur Sattelpunktsuche

Für erweiterte Fähigkeiten zur Auffindung von Energiebarrieren wie sie in zahlreichen Simulationskontexten wie auch KMC benötigt werden, kann VASP mit einem „VASP Transition State Theory“ (VTST) genannten Patch erweitert werden[27]. Die zusätzliche Funktionalität wird dabei durch Manipulation der gemäß Gleichung (2.58) berechneten Hellmann-Feynman-Kräfte implementiert. Diese Manipulationen werden zur Implementierung von Sattelpunktsuchen im Rahmen von „Nudged Elastic Band“-[26, 81] und „Dimer“-Algorithmen[25] durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden außerdem spezialisierte, ionische Optimierungsalgorithmen[80] implementiert. Deren Verhalten hängt, anders als die in VASP implementierten Algorithmen, lediglich von den Ionenkräften und nicht von der Energieoberfläche selbst ab. Das ist wegen der unter Umständen erzeugten Inkonsistenz von manipulierten Ionenkräften und potentieller Energieoberfläche von großer Bedeutung. Das Ablaufdiagramm in Abb. 2.3 gibt einen groben Überblick über die effektive Modifikation der Programmlogik von VASP durch VTST.

Bei Sattelpunktsuchen gemäß dem „Nudged Elastic Band“ (NEB) genannten Algorithmus werden simultan  $N$  bewegliche Bilder des zu berechnenden Systems mit ionischen Geometrien  $\mathbf{R}_n$  optimiert. Die Initialgeometrien dieser Bilder sind, nebst denen im initialen und finalen Energieminimum sowie zusätzliche algorithmische Parameter, benötigte Benutzereingaben. Typischerweise werden diese ersten Näherungen als lineare Interpolationen zwischen initialer und finaler

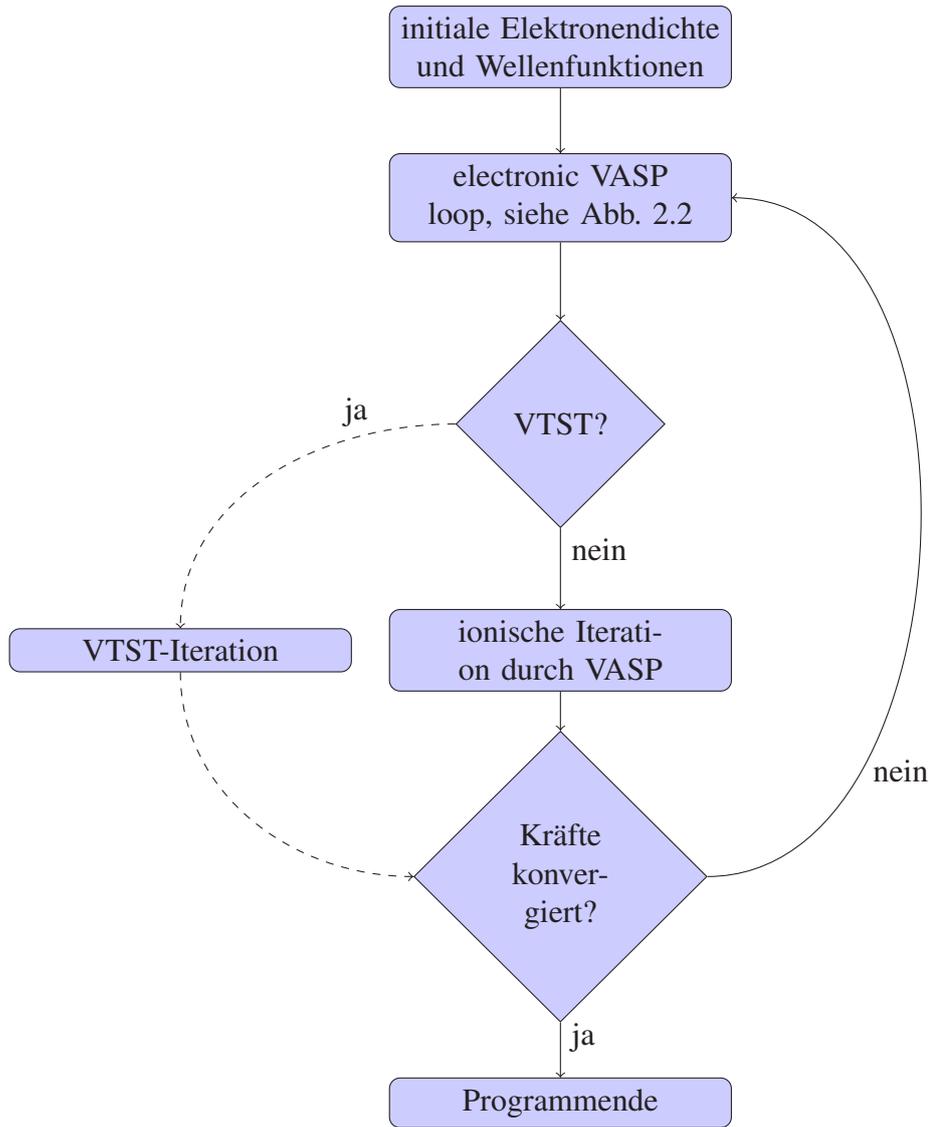


Bild 2.3: Ablaufdiagramm der mittels VTST modifizierten effektiven Programmlogik in VASP.

Geometrie gewählt. Mit diesen Konfigurationen wird eine Approximation der Hypertangente eingeführt, wie in Abb. 2.4 durch die gestrichelten Linien zwischen den  $N = 7$  beweglichen Bildern auf der Oberfläche potentieller Energie für ein System mit einem zweidimensionalen Konfigurationsraum visualisiert. Die Tangentialrichtung in Bild  $n$  mit Energie  $E_n$  wird dabei gemäß

$$\tau_n = \begin{cases} \tau_n^+ & E_{n+1} > E_n > E_{n-1} \\ \tau_n^- & E_{n+1} < E_n < E_{n-1} \\ \tau_n^+ \Delta_n^{\max} + \tau_n^- \Delta_n^{\min} & E_{n+1} > E_{n-1} \\ \tau_n^+ \Delta_n^{\min} + \tau_n^- \Delta_n^{\max} & E_{n+1} < E_{n-1} \end{cases} \quad (2.66)$$

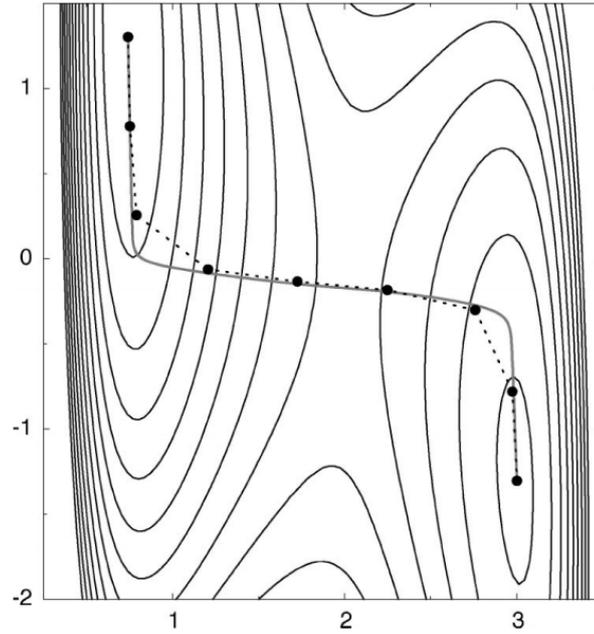


Bild 2.4: Visualisierung einer Hypertangente zwischen zwei fixierten Minimumkonfigurationen mit  $N = 7$  beweglichen Bildern auf der PES eines Systems mit zweidimensionalem Konfigurationsraum. [26]

mit  $\tau_n^+ = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n$ ,  $\tau_n^- = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}$ ,  $\Delta_n^{\max} = \max(|E_{n+1} - E_n|, |E_{n-1} - E_n|)$  und  $\Delta_n^{\min} = \min(|E_{n+1} - E_n|, |E_{n-1} - E_n|)$  definiert. Die Kräfte gemäß denen das bewegliche Bild  $n$  mit echten Kräften  $\mathbf{F}_n$  optimiert wird ist dabei an dieser Hypertangente gemäß

$$\mathbf{F}_n^{\text{NEB}} = \mathbf{F}_n^\perp + \mathbf{F}_n^\parallel \quad (2.67)$$

gegeben. Der orthogonale Anteil  $\mathbf{F}_n^\perp$  resultiert dabei gemäß

$$\mathbf{F}_n^\perp = \mathbf{F}_n - \frac{\mathbf{F}_n \cdot \tau_n}{|\tau_n|^2} \tau_n \quad (2.68)$$

aus den echten Kräften  $\mathbf{F}_n$ , während der parallele Anteil

$$\mathbf{F}_n^\parallel = \frac{k(|\tau_n^+| - |\tau_n^-|)}{|\tau_n|} \tau_n \quad (2.69)$$

als künstliche Kraft aus einer Feder mit Federkonstante  $k$  zwischen aufeinander folgenden Bildern resultiert. Die simultane Optimierung sämtlicher Bilder  $n$  gemäß der Kräfte  $\mathbf{F}_n^{\text{NEB}}$  treibt die Geometrien  $\mathbf{R}_n$  durch die orthogonale Komponente  $\mathbf{F}_n^\perp$  in die Richtung des „Minimal Energy Path“ (MEP), während sich durch die parallelen Komponenten  $\mathbf{F}_n^\parallel$  die Abstände zwischen den Bildern angleichen. Im stationären Fall mit  $\mathbf{F}_n^{\text{NEB}} \approx 0$  liegen daher sämtliche Bilder äquidistant auf dem MEP zwischen dem initialen und finalen Energieminimum.

Anders als für Rechnungen gemäß NEB, muss zur Anwendung der Dimer-Methode das finale

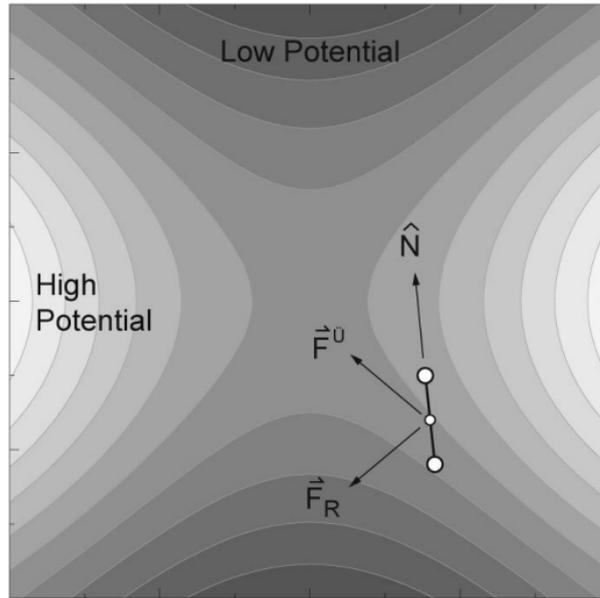


Bild 2.5: Visualisierung des Dimerkonzepts auf der PES eines Systems mit zweidimensionalem Konfigurationsraum. [25]

Energieminimum nicht bekannt sein. Benutzereingaben sind daher neben einer Startgeometrie  $\mathbf{R}$  in „POSCAR“ lediglich eine initiale Richtung als Hypervektor  $\mathbf{N}$  in einer „MODECAR“ genannten Datei. Die gegebene Geometrie  $\mathbf{R}$  wird als die Mitte der, im Abstand  $2\Delta R$  in Richtung  $\mathbf{N}$ , zu einem Dimer verbundenen Konfigurationen  $\mathbf{R}_1$  und  $\mathbf{R}_2$  aufgefasst, wie es in Abb. 2.5 als verbundene weiße Punkte visualisiert ist. Die Dimermethode beruht auf der Auswertung von Energien  $E$  und  $E_1$ , sowie Kräften  $\mathbf{F}$  und  $\mathbf{F}_1$  in der Mitte des Dimers  $\mathbf{R}$  und einer der äußeren Geometrien  $\mathbf{R}_1$ . In jeder Iteration der Dimermethode wird versucht das Dimer in die Richtung zu rotieren, in der die Krümmung

$$C = \frac{\overbrace{(2\mathbf{F} - \mathbf{F}_1)}^{\mathbf{F}_2} \mathbf{N} - \mathbf{F}_1 \mathbf{N}}{2\Delta R} \quad (2.70)$$

minimal ist. Dazu werden Rotationen gemäß der Rotationskraft

$$\mathbf{F}^\perp = \mathbf{F}_1^\perp - \mathbf{F}_2^\perp \quad (2.71)$$

mit  $\mathbf{F}_{1,2}^\perp = \mathbf{F}_{1,2} - (\mathbf{F}_{1,2} \cdot \mathbf{N})\mathbf{N}$  innerhalb einer durch  $\mathbf{F}^\perp$  und  $\mathbf{N}$  aufgespannten Rotationsebene vorgenommen. Die Rotationswinkel werden gemäß einer Kombination aus einer modifizierten Newton- und einer konjugierten Gradient-Methode gewählt. Ist die Rotationskraft kleiner als gemäß Benutzereingabe tolerabel oder wurde die, ebenfalls durch Benutzereingabe gegebene,

maximale Zahl von Rotationen erreicht, wird eine Translation des Dimers vorgenommen. Diese Translation folgt der Kraft

$$\mathbf{F}^\dagger = \begin{cases} -\mathbf{F}^\parallel & C \leq 0 \\ \mathbf{F} - 2\mathbf{F}^\parallel & C > 0 \end{cases} \quad (2.72)$$

mit  $\mathbf{F}^\parallel = \mathbf{F} \cdot \mathbf{NN}$  und führt das Dimer so auf einen Sattelpunkt, in dem die Kraft bei negativer Krümmung  $C$  verschwindet. Die initiale Konfiguration und Hypertangente ist grundsätzlich frei wählbar, da die Dimermethode von jedem Ort gegen einen Sattelpunkt konvergieren kann. Es ist üblich, einen Punkt aus der unmittelbaren Nachbarschaft des Energieminimums als Ausgangspunkt zu wählen, um den gefundenen Sattelpunkt als Ausweg aus der mit dem initialen Energieminimum assoziierten Konfiguration identifizieren zu können.

### 2.2.3 Die Implementierung der CE im „MIT Ab-initio Phase Stability“ Programmpaket

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, ist für Modelle im Rahmen der „Cluster Expansion“ (CE) das Konzept eines „parent lattice“ (PL) genannten Gitters vorausgesetzt. Modelle basierend auf der Besetzung der Gitterplätze dieses PL sind im Kontext der heterogenen Katalyse als Gittergasmodelle etabliert [88]. In einem solchen Modell ist es dann grundsätzlich möglich, die Energie beliebiger, Konfigurationen genannter, Besetzungen der Gitterplätze  $\sigma$  zu beschreiben. Die Implementierung der CE im „MIT Ab-initio Phase Stability“ (MAPS) genannten Programmpaket basiert auf dem in Abschnitt 2.1.2 eingeführten Konzept orthogonaler Clusterfunktionen auf diesem PL. MAPS wählt dazu einen allgemeineren Zugang[97] als Sanchez es in seiner Arbeit zur Methode der CE[78] getan hat. So ermöglicht MAPS Konfigurationen  $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$  mit unterschiedlichen Spinvariablen  $\sigma_i = 0, 1, \dots, M_i - 1$  auf jedem Gitterplatz  $i$  des PL aus  $N$  Gitterplätzen. Die innere Energie wird dann gemäß

$$E(\sigma) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} E_{\alpha} \langle \Gamma_{\alpha'}(\sigma) \rangle_{\alpha} \quad (2.73)$$

entwickelt. Der Index  $\alpha$  beschreibt sämtliche unter Symmetrieoperationen der Raumgruppe des PL symmetrisch nicht äquivalente Cluster. Demgegenüber bezeichnet  $\alpha'$  sämtliche unter Symmetrieoperationen der Raumgruppe des PL zum jeweiligen Cluster  $\alpha$  symmetrisch äquivalente Cluster. Die Zugehörigkeit eines Gitterplatzes  $i$  zu einem solchen Cluster wird gemäß  $\alpha_i = 0, 1, \dots, M_i - 1$  notiert. Dabei bedeutet  $\alpha_i = 0$ , dass der Gitterplatz  $i$  nicht Teil des Clusters ist, während  $\alpha_i > 0$  den Index einer Gitterplatzfunktion  $\gamma_{\alpha_i, M_i}(\sigma_i)$  beschreibt. Die Clusterfunktionen sind gemäß

$$\Gamma_{\alpha}(\gamma) = \prod_i \gamma_{\alpha_i, M_i}(\sigma_i) \quad (2.74)$$

definiert, wobei für die Gitterplatzfunktionen  $\gamma_{0,M_i}(\sigma_i) = 1$  und die Orthogonalitätsbedingung

$$\frac{1}{M_i} \sum_{\sigma_i=0}^{M_i-1} \gamma_{\alpha_i,M_i}(\sigma_i) \gamma_{\beta_i,M_i}(\sigma_i) = \delta_{\alpha_i,\beta_i} \quad (2.75)$$

gelten soll. In MAPS werden die Gitterplatzfunktionen dazu gemäß

$$\gamma_{\alpha_i,M_i}(\sigma_i) = \begin{cases} 1 & \alpha_i = 0 \\ -\cos\left(2\pi \left\lceil \frac{\alpha_i}{2} \right\rceil \frac{\sigma_i}{M_i}\right) & \alpha_i > 0, \quad \alpha_i \bmod 2 = 1 \\ -\sin\left(2\pi \left\lceil \frac{\alpha_i}{2} \right\rceil \frac{\sigma_i}{M_i}\right) & \alpha_i > 0, \quad \alpha_i \bmod 2 = 0 \end{cases} \quad (2.76)$$

gewählt. Das führt auf die Orthogonalität

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_\alpha, \Gamma_\beta \rangle &= \sum_{\sigma} \Gamma_\alpha(\sigma) \Gamma_\beta(\sigma) \\ &= \left( \prod_i M_i \right)^{-1} \sum_{\sigma} \left( \prod_i \gamma_{\alpha_i,M_i}(\sigma_i) \right) \left( \prod_i \gamma_{\beta_i,M_i}(\sigma_i) \right) \\ &= (M_1)^{-1} \sum_{\sigma_1} \cdots (M_N)^{-1} \sum_{\sigma_N} \prod_i (\gamma_{\alpha_i,M_i}(\sigma_i) \gamma_{\beta_i,M_i}(\sigma_i)) \\ &= \prod_i \frac{1}{M_i} \sum_{\sigma_i=0}^{M_i-1} \gamma_{\alpha_i,M_i}(\sigma_i) \gamma_{\beta_i,M_i}(\sigma_i) \\ &\stackrel{(2.75)}{=} \delta_{\alpha_i,\beta_i} \end{aligned} \quad (2.77)$$

Die Multiplizität  $m_\alpha$  in Gleichung (2.73) bezeichnet die Anzahl zu  $\alpha$  äquivalenter Cluster je Einheitszelle.  $E_\alpha$  sind schließlich die „Effective Cluster Interaction“ (ECI) genannten, freien Parameter, deren Bestimmung für eine ebenfalls aufzufindende Menge  $\{\alpha\}$  die eigentliche Modellbildung ist. Das entspricht einer Trunkierung der unendlichen Summe über  $\alpha$  in Gleichung (2.73) auf endlich viele nicht äquivalente Cluster. Da diese Cluster a priori keiner Ordnung unterliegen, bedeutet dies mehr als eine simple Entscheidung, ausschließlich die ersten Glieder zu berücksichtigen. Des Weiteren ist es möglich, dass verschiedene Cluster drastisch unterschiedlich wichtig zur Reproduktion verschiedener Konfigurationen sind. Wie bereits zu Anfang dieses Abschnitts erwähnt, muss allerdings eine kleine Auswahl aus der unbeherrschbar großen Menge aller denkbaren Konfigurationen getroffen werden. Es ist somit klar, dass ein kohärenter Ansatz zur simultanen Wahl von Clustern und zu berechnenden Strukturen zu bevorzugen ist.

Der MAPS Code löst das Problem der Trunkierung und Konfigurationsauswahl entsprechend der folgenden, physikalisch plausiblen Regeln:

**Clusterregel** Ein Clusterkandidat wird nur hinzugefügt, wenn sämtliche kleineren (gemäß lateraler Ausdehnung) und niederen (gemäß Anzahl beteiligter Gitterplätze) Cluster innerhalb des Kandidaten bereits berücksichtigt werden.

**Konfigurationsregel** Die Berechnung einer Konfiguration hat Priorität, wenn die aktuelle Trunkierung diese als neue Grundzustandskonfiguration voraussagt. Andernfalls wird die Konfiguration vorgeschlagen, deren Korrelationen in der größten Reduktion der Varianzkomponente des aktuellen Fits resultieren.

Zur Maximierung der Voraussagekraft minimiert der MAPS Code keinen einfachen quadratischen Fehler des lineares Gleichungssystems, sondern einen „Leave one out Cross Validation“ (LOOCV) Score. Dieser berechnet sich gemäß

$$LOOCV^2 = n^{-1} \sum_1^n (E_i - \hat{E}_{(i)}) \quad (2.78)$$

für  $n$  Konfigurationen im Trainingsset mit der tatsächlichen Energie der dem Trainingsset entnommenen Struktur  $E_i$  und der nach einem Fit ohne Struktur  $i$  für diese vorausgesagte Energie  $\hat{E}_{(i)}$ . Der LOOCV hat den Vorteil bei einsetzender Überanpassung an das aktuelle Trainingsset, anders als der einfache quadratische Fehler, zu wachsen [96]. Außerdem ist er mit nur geringen zusätzlichen Rechnerkapazitäten berechenbar, was für CV Scores die mehr als nur eine Konfiguration herausnehmen nicht mehr der Fall ist. MAPS erzeugt so dem folgenden Algorithmus entsprechend iterativ bestmögliche CE-Trunkierungen und Trainingssets basierend auf der gegenwärtig besten CE-Trunkierung, womit sämtliche zum jeweiligen Zeitpunkt bekannten Informationen über das System berücksichtigt sind.

- Initialisierung durch Einlesen der PL-Beschreibung, minimaler CE-Trunkierung mit einem Cluster mit einem Gitterplatz und dem kleinstmöglichen Cluster mit zwei Gitterplätzen.
- Solange LOOCV inakzeptabel groß oder Grundzustandshülle verletzt, finde eine bessere CE-Trunkierung durch:
  - Testen von gemäß **Clusterregel** zulässigen Trunkierungen, falls nötig mit höherer Gewichtung grundzustandshüllenverletzender Strukturen
  - Wahl der besten Trunkierung gemäß LOOCV bei absoluter Präferenz der Grundzustandsreproduktion
- Schlage neue zu berechnende Konfigurationen gemäß **Konfigurationsregel** vor

Ein im Sinne dieses Algorithmus konvergierter MAPS-Einsatz reproduziert demnach die von DFT vorausgesagte konvexe Hülle und vermeidet eine Überanpassung der ECI an die tatsäch-

lich berechneten Adsorptionsstrukturen durch einen minimierten CV gemäß Gleichung (2.78).

Wegen der in Abschnitt 4.3 detailliert erläuterten Herausforderungen des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systems wurde eigener Code in den bestehenden MAPS Programmcode eingearbeitet. Dieser erlaubt es, abweichend von der oben beschriebenen VASP-Logik, zusätzliche Gewichtungen während des Fittings vorzunehmen. Die zusätzlichen Mechanismen zur Gewichtung von Strukturen in der Optimierung erlauben es, Strukturen systematisch mit dem energetischen Abstand zur Grundzustandshülle herab zu gewichten, oder die Gewichtung manuell gewählter Ausreißer gemäß Benutzereingabe zu erzwingen. Zur Bewertung von CE-Trunkierungen aus derartig gewichteten Optimierungen ist in MAPS der gegenüber Gleichung (2.78) um die Strukturgewichte  $w_i$  korrigierte CV-Score

$$WLOOCV^2 = n^{-1} \sum_1^n (w_i (E_i - \hat{E}_{(i)})) \quad (2.79)$$

implementiert. Die Normierung auf die Anzahl der Strukturen im Trainingsset  $n$  verhindert dabei eine einfache Interpretation des resultierenden Ergebnisses als das Resultat einer Optimierung mit als  $w_i$ -fach wichtiger betrachteten Strukturen  $i$ . Daher wurde außerdem die abweichende Definition

$$MWLOOCV^2 = \left( \sum_i w_i \right)^{-1} \sum_1^n (w_i (E_i - \hat{E}_{(i)})) \quad (2.80)$$

implementiert, da sich die Gewichtungen, wie in Abschnitt 4.3 erläutert, zur Auffindung einer CE-Trunkierung für das im Rahmen dieser Arbeit betrachtete System als entscheidend herausstellen.

Außerdem wurde zur direkten Verwendung einer gefundenen CE-Trunkierung für jeden gewählten Cluster  $\alpha$  die innerhalb von MAPS verwendete Beschreibung durch Ortsvektoren in direkten Koordinaten zu vierkomponentigen, ganzzahligen Regeln  $(\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta n)$  übersetzt. Die nähere Erläuterung dieser Implementierung wird zu Beginn von Abschnitt 3.3 anhand des Beispiels der tatsächlich verwendete CE-Trunkierung im Detail erläutert.

## 2.3 Eigenentwicklungen & Programmiererweiterungen

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit unmittelbar verwendeten Eigenentwicklungen und Programmiererweiterungen erläutert. Hierbei beschränken sich die Erläuterungen auf die als wesentlich erachteten Implementierungen der „Climbing String Method“ und des kinetischen Monte Carlo (KMC) Programms. Kleinere Modifikationen, wie sie in MAPS nötig sind um die direkte Verwendung gefundener CE-Trunkierungen in der KMC-Implementierung zu ermögli-

chen oder eine modifizierte Berechnung der „cross validation“ (CV) genannten Bewertung der Vorhersagefähigkeit einer CE-Trunkierung [95], werden an dieser Stelle nicht detailliert erläutert.

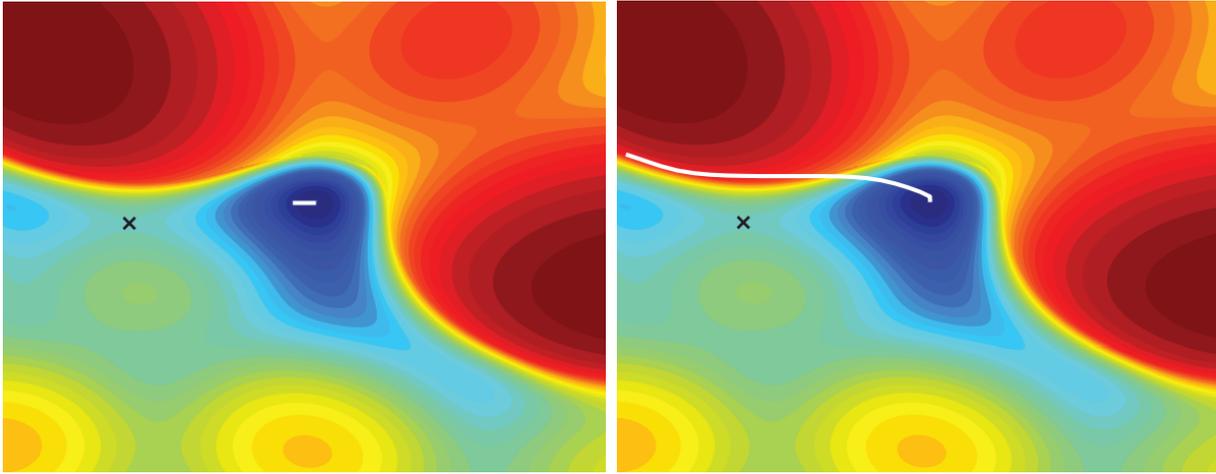
### 2.3.1 Die Implementierung der „Climbing String Method“ als Erweiterung von VTST

Die Attraktivität der in Abschnitt 2.2.2 eingeführten Dimermethode beruht darauf, dass sie anders als die ebenfalls in Abschnitt 2.2.2 eingeführte NEB-Methode kein finales Energieminimum benötigt und weniger ressourcenintensiv ist, da nicht mehrere Geometrien gleichzeitig optimiert werden müssen. Die Dimermethode hat aber die nachteilige Eigenschaft, die Nachbarschaft eines untersuchten Energieminimums unbemerkt zu verlassen [99] und anschließend gegen einen Sattelpunkt zu konvergieren, der nicht aus dem initialen Energieminimum heraus führt. Ein solches, unbemerktes Verlassen der Nachbarschaft eines Energieminimums ist in der „Climbing String Method“ (CSM) ausgeschlossen [75]. Anlässlich eines, im Rahmen dieser Arbeit mit der Dimermethode zunächst übersehenen, Sattelpunkts wurde eine Version der CSM als Erweiterung des „VASP Transition State Theory“ (VTST) Patches implementiert. Die beschriebene Implementierung erlaubt dabei die Auswahl von insgesamt drei Modi. Zwei dieser Modi bewerkstelligen die simultane Evolution sämtlicher Bilder in der Kette, der übrige Modus verbessert lediglich die Approximation des Sattelpunktes.

Die Herangehensweise im ersten Modus beruht auf der simultanen Optimierung der Geometrien  $\mathbf{R}_n$  von  $N$  Bildern gemäß der für jedes Bild  $n$  manipulierten Kräfte  $\mathbf{F}_n^{\text{CSM}}$ , wie sie auch im Rahmen der zuvor beschriebenen NEB-Methode Verwendung finden. Dazu werden die Bilder als Stützpunkte einer Kette genannten Approximation der Hypertangente aufgefasst. Die Kettendefinition im Rahmen dieser Implementierung folgt exakt der Hypertangentendefinition im Rahmen der NEB-Implementierung, wie sie in Abb. 2.4 visualisiert ist. Insbesondere gilt für die Tangentenrichtung im Stützpunkt von Bild  $n$  genau wie im Fall der NEB-Methode die in Gleichung (2.66) gegebene Definition. Anders als im NEB-Kontext ist im CSM-Kontext per Konstruktion lediglich eine Abfolge von Geometrien die mit einer monoton wachsenden Energiefolge assoziiert sind von Relevanz. Deshalb vereinfacht sich die Definition der Tangente an Bild  $n$  in Gleichung (2.66) effektiv zu

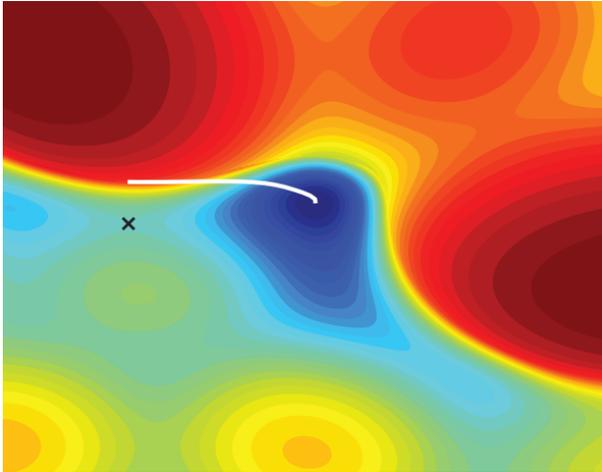
$$\tau_n = \begin{cases} \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n & 0 \leq n < N \\ \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1} & n = N \end{cases}. \quad (2.81)$$

Diese, im Rahmen von VTST als besonders geeignet [26] eingeführte, Definition weicht von der in der Veröffentlichung von CSM [75] verwendeten Definition ab. Die zentrale Bedeutung monoton steigender Bildenergien  $E_n$  für CSM ergibt sich unmittelbar aus den in Abb. 2.6 visualisierten typischen Zustände einer CSM-Rechnung. Die typische Ausgangssituation einer

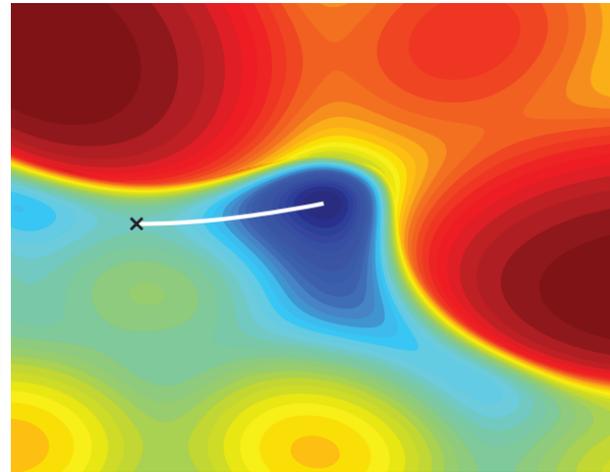


(a) initiale Bilderkette in der Nachbarschaft des Energieminimums.

(b) Bilderkette mit nicht monoton steigender Energiefolge  $E_n$



(c) aus Abb. 2.6b zurückgezogene Bilderkette mit monoton wachsender Energiefolge  $E_n$



(d) konvergierte Bilderkette mit letztem Bild im Sattelpunkt

Bild 2.6: Visualisierung der Evolution der aufsteigenden Kette an charakteristischen Zwischenzuständen einer typischen CSM-Rechnung [75].

Sattelpunktsuche ist mit einer durch Benutzereingabe gegebenen initialen Kette aus beweglichen Bildern in unmittelbarer Nähe des Energieminimums in Abb. 2.6a visualisiert. Die erste Geometrie jeder Bilderkette  $\mathbf{R}_0$  ist dabei stets unbeweglich und wird per Konstruktion als Geometrie im Energieminimum angenommen. Daraus ergibt sich unmittelbar, dass die Folge der Bildenergien  $E_n$  monoton steigend sein muss, wenn ein MEP aus dem Minimum heraus in einen Sattelpunkt gefunden werden soll. Ausgehend von dieser Situation werden die Bildgeometrien  $\mathbf{R}_n$  gemäß der Kräfte

$$\mathbf{F}_n^{\text{CSM}} = \begin{cases} \mathbf{F}_n^\perp + \mathbf{F}_n^\parallel & 1 \leq n < N \\ \mathbf{F}_n^\parallel & n = N \end{cases} \quad (2.82)$$

optimiert. Die zu den Tangenten orthogonalen und parallelen Komponenten der Kräfte in jedem der mittleren Bildern  $\mathbf{F}_n^\perp$  und  $\mathbf{F}_n^\parallel$  mit  $1 \leq n < N$  folgt dabei in exakter Analogie zu NEB. Gemäß Gleichung (2.68) und Gleichung (2.69) ergeben sie sich zu

$$\mathbf{F}_n^\perp = \mathbf{F}_n - \frac{\mathbf{F}_n \cdot \boldsymbol{\tau}_n}{|\boldsymbol{\tau}_n|^2} \boldsymbol{\tau}_n \quad (2.83)$$

und

$$\mathbf{F}_n^\parallel = \frac{k(|\boldsymbol{\tau}_n| - |\boldsymbol{\tau}_{n-1}|)}{|\boldsymbol{\tau}_n|} \boldsymbol{\tau}_n \quad (2.84)$$

mit der, aus der potentiellen Energie in Bild  $n$  gemäß Gleichung (2.58) folgenden, tatsächlichen Kraft  $\mathbf{F}_n$  und der Federkonstante  $k$ . Der Energieaufstieg wie er von Abb. 2.6a zu Abb. 2.6b stattgefunden hat resultiert aus der gemäß CSM manipulierten Kraft im letzten Bild  $N$  der Kette gemäß

$$\mathbf{F}^\parallel = \mathbf{F}_N - (1 + a) \frac{\mathbf{F}_N \cdot \boldsymbol{\tau}_N}{|\boldsymbol{\tau}_N|^2} \boldsymbol{\tau}_N. \quad (2.85)$$

Der Parameter  $a > 0$  kontrolliert dabei den Aufstieg, wobei die typische Wahl  $a = 1$  effektiv die volle Parallelkomponente der Kraft invertiert und so  $|\mathbf{F}_N| = |\mathbf{F}^\parallel|$  erhält. Dem so in der Energie aufsteigenden Bild folgen die übrigen beweglichen Bilder wegen der Kraftkomponenten aus der Feder in Gleichung (2.84). Simultan nähern sie sich wegen der Kraftkomponenten aus der Energielandschaft in Gleichung (2.83) dem MEP an. Der NEB-artige Ansatz künstliche Kraftkomponenten einzuführen weicht zu Gunsten einer besseren Eignung zur Implementierung als Erweiterung von VTST von der stetigen, äquidistanten Reparametrisierung der Kette entlang ihrer letzten Approximation wie in der veröffentlichten Beschreibung von CSM [75] ab. Kommt es dabei zu einer Lage mit nicht mehr monoton steigenden Bildenergien wie in Abb. 2.6b angedeuteten, wird die Kette in der implementierten CSM-Variante wie in Abb. 2.6c gezeigt mit Bild  $N$  auf das letzte Bild mit monoton steigender Energie zurückgezogen. Nach hinreichend vielen Iterationen konvergiert die aufsteigende Kette so mit  $\mathbf{F}^{\text{CSM}} \approx 0$  wie in Abb. 2.6d gezeigt im MEP an der aufsteigenden Seite der Energiebarriere mit dem letzten Bild  $N$  auf dem Sattelpunkt.

Im zweiten die gesamte Kette simultan optimierenden CSM-Modus wird auf die künstlich eingeführten Federkraftkomponenten verzichtet. Damit gilt in diesem Modus im Fall  $1 \leq n < N$  in Gleichung (2.82) für die zur Hypertangente parallele Kraftkomponente  $F^\parallel = 0$ , also

$$\mathbf{F}_n^{\text{CSM}} = \begin{cases} \mathbf{F}_n^\perp & 1 \leq n < N \\ \mathbf{F}^\parallel & n = N \end{cases} \quad (2.86)$$

mit unveränderter Definition der Hypertangente gemäß Gleichung (2.81). Nach jeder Iteration gemäß dieser Kräfte werden die beweglichen Bildsysteme entlang der aktuellen Approximation der Hypertangente auf äquidistante Bogenlängen reparametrisiert. Dieses Vorgehen weicht qualitativ von der in VTST implementierten Logik ab, in der zunächst lediglich die Kraftmanipulationen abgeschlossen werden, um die Geometrien anschließend von einem separat gewählten und später in der Programmlogik aufgerufenen Optimierer gemäß dieser Kräfte zu manipulieren. Daher wird in dieser Implementierung stets der einfachste Optimierer, der in die steilste Richtung absteigt gewählt und angewandt. Anschließend wird die zuvor beschriebene Reparametrisierung vorgenommen und der spätere Aufruf des gewählten Optimierers im Rahmen der VTST-Logik mittels „OPTFLAG“ verhindert. Beim nächsten Aufruf der CSM-Implementierung wurden von VASP dann die Kräfte und Energien der derart reparametrisierten Kettenbildgeometrien berechnet. Wie im ersten Modus wird dabei die strenge Energiemonotonie durch Rückzug auf das Energiemaximum entlang der Kette erzwungen.

Neben diesen zwei CSM-Modi wurde außerdem ein Modus zur alleinigen Verbesserung der Approximation der Geometrie des Sattelpunkts implementiert. In diesem Modus wird lediglich die Geometrie des letzten Bilds  $\mathbf{R}_N$  gemäß der Kraft in Gleichung (2.85) optimiert. Dazu werden die vom Benutzer bereitgestellten Geometrien als eine zuvor hinreichend gut konvergierte Kette angenommen, deren übrige Bilder unverändert bleiben. Mit jeder Iteration in diesem Modus ändert sich lediglich  $\mathbf{R}_N$  und gemäß Gleichung (2.81) damit auch die Tangente  $\tau_N$ . Startet dieser Modus von einer zuvor hinreichend gut konvergierten Ausgangsgeometrie, konvergiert dieser Algorithmus nach wenigen Iterationen bei  $\mathbf{F}_N^{\text{CSM}} \approx 0$  gegen eine Kette mit einer, dem angesetzten Konvergenzkriterium entsprechenden, besseren Sattelpunktapproximation. Die Sattelpunktapproximation kann sich dabei grundsätzlich beliebig weit von den übrigen Bildern entfernen und die monoton wachsende Energiehierarchie der Bilder wird nicht erzwungen. Bei unerwartet großen Distanzen zur initialen Sattelpunktapproximation ist eine erneute Anwendung des zuvor beschriebenen Modus, auch mit zusätzlichen Bildern, eine gangbare Möglichkeit zur Verifikation des Sattelpunkts.

Die Implementierung erfolgt in strenger Analogie zur internen Struktur von VTST und erlaubt daher mit minimalen Veränderungen in „chain.F“ die einfache Auswahl der CSM-Implementierung über den vorhandenen „ICHAIN“-Parameter. Außerdem werden die gleichen Parallelisierungsmechanismen für Bänder,  $k$ -Punkte und, bei Bedarf, Bildsysteme verwendet, sodass diese wie von VASP gewohnt kombiniert werden können. Die eigentliche Implementierung der CSM-Modi findet in vier Dateien statt:

**csm.F** beinhaltet die eigentliche Schnittstelle zu dem bestehenden VTST Patch, wozu lediglich drei Objekte exponiert werden:

`csm_ichain` ist die zu 99 gewählte Konstante, die „ICHAIN“ annehmen muss, um auf die Schnittstelle der CSM-Implementierung zu verweisen und so auszuwählen.

`csm_init` ist die Routine, die sämtliche von der CSM-Implementierung benötigte Initialisierung vornimmt.

`csm_step` ist die Routine, die bei jeder CSM-Iteration ausgeführt wird.

Die beiden exponierten Routinen verstecken dabei sämtliche lediglich innerhalb der CSM-Implementierung relevante Optionen. Dazu gehört insbesondere, die Initialisierung und Iteration des korrekten Modus zu wählen, da die CSM-Implementierung wie oben erläutern in drei fundamental unterschiedlichen Modi verfügbar ist.

`csm_full.F` enthält die „vollen“ Modi von CSM, wie sie in einer Variante bereits in der Literatur beschrieben ist[75] und bereits im Detail erläutert wurde.

`csm_sadref.F` enthält den ebenfalls oben beschriebenen Modus, in dem lediglich die Approximation des Sattelpunkts verbessert wird.

`csm_miscom.F` enthält eine Sammlung von Datenstrukturen und Routinen, deren Aufruf aus den beiden vorangegangenen Dateien die Programmlogik der CSM-Modi implementieren.

Der Austausch mit VASP und VTST erfolgt vollkommen analog zu den bereits vorhandenen Algorithmen der NEB- und Dimer-Methode. Das heißt in jeder Iteration wird das Resultat der elektronischen Minimierung bei gegebener Ionengeometrie in Form von Energie und Kräften von VASP an VTST übergeben. In VTST erfolgt dann gemäß „ICHAIN“-Parameter die Auswahl der aufzurufenden Implementierung, wie es in Abb. 2.7 visualisiert ist. Innerhalb der Implementierung werden dann gemäß der am Anfang dieses Abschnitts eingeführten Definitionen und dem Wert des „OPTFLAG“-Parameters neue Kräfte oder, falls nötig, Geometrien erzeugt und an VTST zurückgegeben. Abhängig von dem internen Zustand der Implementierung wird mittels „OPTFLAG“ kommuniziert, ob eine geometrische Optimierung mittels des gewählten VTST-Optimierers entsprechend der neuen Kräfte gewünscht ist. Damit ist die Implementierung von CSM agnostisch gegenüber des gewählten Optimierers und kann grundsätzlich von jedem aktuellen und zukünftig noch implementierten Optimierers profitieren. Damit wird die modifizierte Logik innerhalb von VTST verlassen und der Programmablauf folgt wieder dem generischen Verhalten von VASP, was einer weiteren Iteration mit erneuter elektronischer Minimierung oder der Feststellung der Konvergenz gemäß Benutzereingabe entspricht. Für jede dieser Iterationen wird eine Zeile in die zentrale Logdatei „CSMCAR“ geschrieben. Jede Zeile dieser Datei beginnt mit einem hochzählenden Index für die betrachtete Kette. Darauf folgen, bei  $N$  Bildern in der Kette, die  $N$  Energien der Bilder, sowie die auf ein Ion maximal wirkende

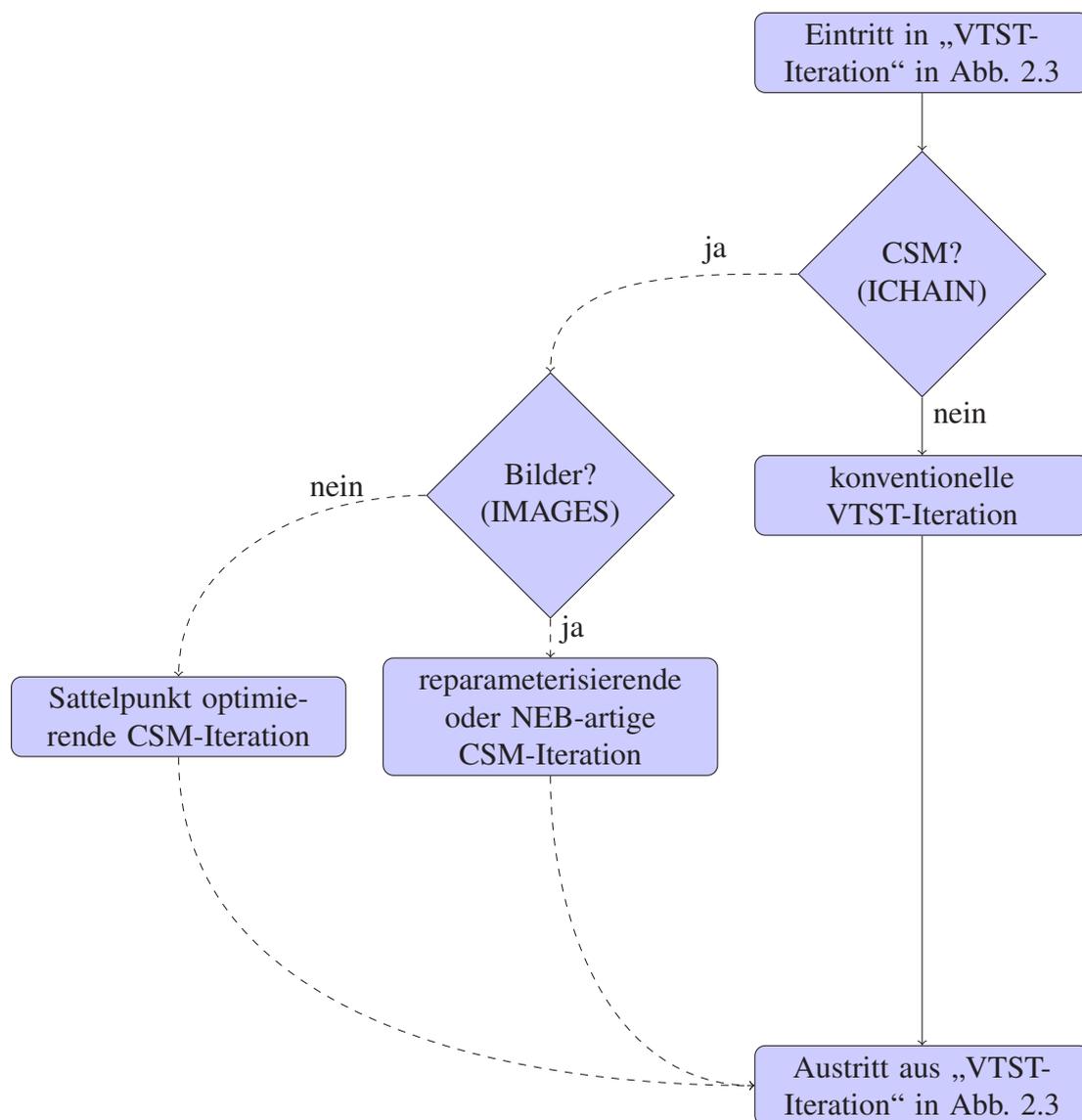


Bild 2.7: Ablaufdiagramm der um CSM erweiterten Programmlogik in VTST, die innerhalb von „VTST-Iteration“ in Abb. 2.3 stattfindet.

Kraft und der Index dieses Ions für jedes der  $N$  Bilder. Die Logdatei „CSMCAR“ ist damit geeignet, den Fortschritt der Rechnung in der Form intuitiver Plots zu beobachten. Eine spezielle Fähigkeit der CSM-Implementierung erfordert die Angabe der mit der fixierten Bildgeometrie assoziierten Energie im Minimum mittels „CSMEMIN“-Parameter. Sinkt die Energie des ersten beweglichen Bildes unter diese Minimalenergie, gibt es keine sinnvolle Möglichkeit CSM fortzusetzen, da dies per Konstruktion bei einem tatsächlichen Minimum unmöglich ist. Deshalb wird die Ausführung in diesem Fall abgebrochen, um die Verschwendung von Rechenzeit zu vermeiden.

### 2.3.2 Die Gitter-KMC-Implementierung

Der implementierte Gitter-KMC-Algorithmus ergibt sich[39] aus der „Master-Equation“ genannten Beziehung in Gleichung (2.53) aus Abschnitt 2.1.3. Diese kann als die  $\alpha$ -Komponente der Matrixgleichung

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = (\mathbf{W} - \mathbf{R})\mathbf{P} \quad (2.87)$$

mit der Matrix der Wahrscheinlichkeitszuflüsse

$$\mathbf{W}_{\alpha\beta} = W_{\alpha\beta} \quad (2.88)$$

aus Gleichung (2.53) mit Diagonalelementen  $W_{\alpha\alpha} = 0$  und der Matrix der Wahrscheinlichkeitsabflüsse

$$\mathbf{R}_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & \alpha \neq \beta \\ \sum_{\gamma} W_{\gamma\beta} & \alpha = \beta \end{cases} \quad (2.89)$$

interpretiert werden. Diese Differentialgleichung kann in die Integralgleichung

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{Q}(t)\mathbf{P}(0) + \int_0^t \mathbf{Q}(t-t')\mathbf{W}\mathbf{P}(t') dt' \quad (2.90)$$

mit  $\mathbf{Q}(t) = \exp(-\mathbf{R}t)$  umgeschrieben werden, wie sich durch Einsetzen in Gleichung (2.87) leicht verifizieren lässt. Wird dieser Zusammenhang rekursiv verwendet, ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= \mathbf{Q}(t)\mathbf{P}(0) \\ &+ \int_0^t dt' \mathbf{Q}(t-t')\mathbf{W}\mathbf{Q}(t')\mathbf{P}(0) \\ &+ \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \mathbf{Q}(t-t')\mathbf{W}\mathbf{Q}(t'-t'')\mathbf{W}\mathbf{Q}(t'')\mathbf{P}(0) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.91)$$

Die Interpretation dieses Ausdrucks ist der Schlüssel zum Ansatz des implementierten KMC-Algorithmus, wozu die zu einer gegebenen Konfiguration  $\alpha$  gehörende Zeile dieses Ausdrucks

betrachtet wird. So ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit das System zum Zeitpunkt  $t$  bei initialer Besetzungswahrscheinlichkeit  $P_\alpha(0)$  noch immer in Konfiguration  $\alpha$  vorzufinden zu

$$P_\alpha(t) = \exp(-\mathbf{R}_{\alpha\alpha}t)P_\alpha(0) = \mathbf{Q}_{\alpha\alpha}(t)P_\alpha(0). \quad (2.92)$$

Das entspricht gerade der mit  $\alpha$  assoziierten Zeile des ersten Summands von Gleichung (2.91). Dieser Term berücksichtigt daher die Beiträge zur Besetzungswahrscheinlichkeit aus dem Ausbleiben jeglicher Prozesse im Zeitintervall  $[0, t]$ . Dabei bewirkt die Gesamtheit der Wahrscheinlichkeitsabflüsse  $\mathbf{R}_{\alpha\alpha} = \sum \gamma W_{\gamma\alpha}$  einen exponentiellen Abfall der initialen Besetzungswahrscheinlichkeit. Mit dieser Interpretation von  $\mathbf{Q}(t)$  lässt sich der zweite Summand in Gleichung (2.91) als Beitrag zur Besetzungswahrscheinlichkeit aus genau einem Prozess zum Zeitpunkt  $t' \in [0, t]$  verstehen, der gemäß der Matrixelemente von  $\mathbf{W}$  stattfindet. Analog dazu entspricht der nächste Term dann genau zwei Prozessen in  $[0, t]$  zu den Zeitpunkten  $t'$  und  $t''$  mit  $t' \leq t''$  und die angedeuteten Folgeterme ergeben sich entsprechend. Zentral für die algorithmische Implementierung dieses Sachverhalts ist die Beobachtung, dass sich nach dem Eintreten eines Prozesses irgendwo innerhalb des Intervalls erneut eine Situation einstellt, wie sie durch den ersten Term beschrieben wird. Das wird insbesondere offensichtlich, wenn der dritte Term gemäß

$$\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \mathbf{Q}(t-t') \mathbf{W} \mathbf{Q}(t'-t'') \mathbf{W} \mathbf{Q}(t'') = \int_0^t dt' \mathbf{Q}(t-t') \mathbf{W} \int_0^{t'} dt'' \mathbf{Q}(t'-t'') \mathbf{W} \mathbf{Q}(t'') \quad (2.93)$$

etwas expliziter umgeschrieben wird. Dabei wird offensichtlich, dass die Integration über  $t''$  effektiv, wie der zweite Summand in Gleichung (2.91), den Beitrag von genau einem ersten Prozess innerhalb eines potentiell kürzeren Zeitintervalls  $[0, t']$  mit  $t' \leq t$  beschreibt. Dieses Zeitintervall wird vom Zeitpunkt  $t'$  begrenzt, an dem sich laut Rest des Terms der zweite Prozess innerhalb des betrachteten, vollen Zeitintervalls  $[0, t]$  ereignet. So wird ersichtlich, dass die Zeitentwicklung bei Betrachtung von mehr als nur einem Prozess lediglich von  $\mathbf{Q}$ -Termen abhängt, deren Zeitabhängigkeiten sich auf Differenzen zwischen den Zeitpunkten aufeinander folgender Prozesse  $\Delta t$  beschränkt. In diesem Sinne liegt nach dem Eintreten eines ersten Prozesses erneut eine Situation vor, wie sie vom ersten Summand in Gleichung (2.91) beschrieben wird, da der Referenzzeitpunkt in der Zeitabhängigkeit des folgenden  $\mathbf{Q}$ -Terms mit dem Eintreten des ersten Prozesses gewählt ist. Die Zeitentwicklung des Systems ist damit zu jedem Zeitpunkt von sämtlichen Vorgängen die weiter als eine derartige Iteration zurückliegen unabhängig. Daraus folgt, dass lediglich eine Abhängigkeit von der gegenwärtigen Konfiguration vorliegt, was einer Markov-Kette erster Ordnung entspricht.

Damit ist etabliert, dass sich ein geeigneter Algorithmus darauf zurückziehen kann, einen Zeitpunkt und Prozess zu finden, um die jeweils gegebene, gegenwärtige Konfiguration zu verlassen. Der Zeitpunkt des ersten Prozesses kann gemäß

$$Q_{\alpha}(\Delta t) = \exp\left(-\sum_{\beta} W_{\beta\alpha}\Delta t\right) = r$$

$$\Rightarrow \Delta t = -\frac{1}{\sum_{\beta} W_{\beta\alpha}} \ln(r) \quad (2.94)$$

aus dem Gleichsetzen der Wahrscheinlichkeit  $Q_{\alpha}(\Delta t)$  nach der Zeit  $\Delta t$  noch in Konfiguration  $\alpha$  zu verweilen mit einer gleichverteilten Zufallszahl  $r \in [0, 1]$  bestimmt werden. Die nach dieser Zeit vorgenommene Konfigurationsänderung zu  $\alpha'$  bleibt dabei repräsentativ für die zu verlassende Konfiguration  $\alpha$ , wenn der zu diesem Zweck gewählte Prozess gemäß einer Wahrscheinlichkeit

$$P_{\alpha'\alpha} \propto \frac{W_{\alpha'\alpha}}{\sum_{\beta} W_{\beta\alpha}} \quad (2.95)$$

mit der Prozessrate  $W_{\alpha'\alpha}$  gewählt wird. Die auf diesen Überlegungen beruhende Implementierung einer KMC-Simulation folgt deshalb dem folgenden Schema:

- Initialisierung der KMC-Simulation gemäß Benutzereingabe durch:
  - Erzeugung einer Repräsentation des „Parent Lattice“ (PL)
  - Einlesen der zu verwendenden Trunkierung der „Cluster Expansion“ (CE)
  - Belegung des PL gemäß  $\alpha_0$
  - Berechnung der Energie  $E_{\alpha_0}(t = 0)$  mittels CE-Trunkierung
  - Auffinden sämtlicher Prozesse und ihrer Raten, die aus  $\alpha_0$  herausführen
  - Initialisierung von Loggingobjekten
- Falls mindestens eine Abbruchbedingung der Loggingobjekte unerfüllt, KMC-Iteration  $n$  durch:
  - Entwicklung der Simulationszeit zu  $t_n = t_{n-1} + \Delta T$  gemäß Gleichung (2.94)
  - Zufällige Auswahl eines Prozesses gemäß Gleichung (2.95).
  - Manipulation der Konfiguration entsprechend der Implementierung des gewählten Prozesses.
  - Berechnung der Energie der neuen Konfiguration durch CE-Implementierung.

- Entfernung aller alten Prozesse, die in der neuen Konfiguration unmöglich sind oder deren Raten sich verändert haben
- Hinzufügen aller neuen Prozesse, die in der neuen Konfiguration möglich sind oder deren Raten sich verändert haben
- Aufruf der Loggingmethoden sämtlicher Loggingobjekte

Diese Programmlogik ist in Abb. 2.8 als grobes Ablaufdiagramm visualisiert.

Die Gitter-KMC-Implementierung ist ein in C++ geschriebenes Programm, dessen wohl zentralstes, „SimState“ genanntes, Objekt eine gemeinsame Schnittstelle zu sämtlichen für die laufende Simulation relevanten Größen liefert. Insbesondere beinhaltet dieses Objekt die Repräsentation des PL, die ein einfaches C++-Array aus „GridSite“ Objekten ist. Diese Wahl soll eine

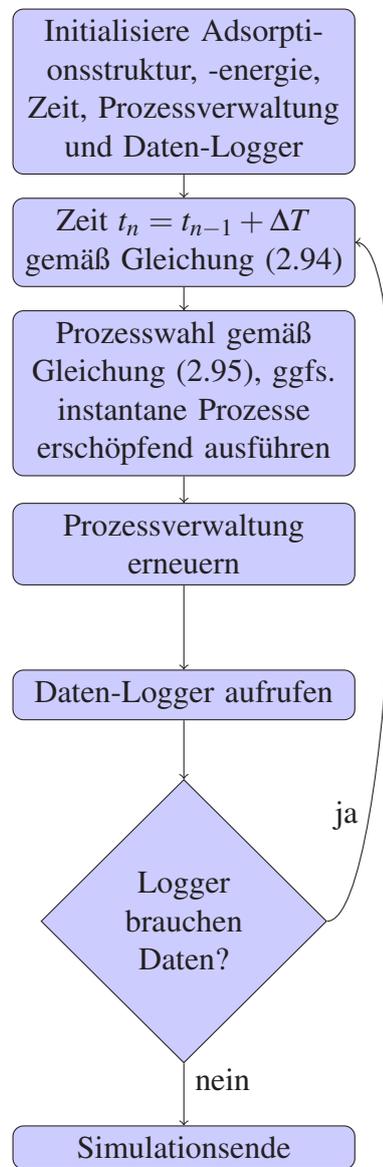


Bild 2.8: Ablaufdiagramm der Gitter-KMC-Simulation.

kleinstmögliche Laufzeitkomplexität von  $\mathcal{O}(1)$  bei Zugriffen gewährleisten, da Zugriffe auf das PL eine der häufigsten Vorgänge in der Programmabfolge sind. Dabei erlaubt „SimState“ die Adressierung eines Gitterplatzes nur durch die Übergabe eines Objekts vom Typ „SiteID“. Damit wird erzwungen, dass jeglicher Zugriff auf einen Gitterplatz  $g$  des PL entsprechend

$$g := (a, b, c, s) \quad (2.96)$$

erfolgt. Diese Beziehung ordnet jedem Arrayindex  $g$  eine für das beschriebene PL natürliche Struktur eines vierkomponentigen Tupels zu. Die ersten drei Komponenten  $a$ ,  $b$  und  $c$  identifizieren die Einheitszelle in vielfachen der Bravaisgitter des PLs. Innerhalb der so gewählten Einheitszelle bezeichnet  $s$  den Index des Subgitters, auf dessen Gitterpunkt innerhalb der Einheitszelle der von dem gesamten Tupel eindeutig identifizierte Gitterplatz  $g$  sitzt. Die Definition von Additions- und Subtraktionsoperatoren für Objekte der Typen „SiteID“ und „DelRule“ erlaubt es, den Gitterplatz  $g_2$  zu finden, der von Gitterplatz  $g_1$  mittels der im „DelRule“-Objekt als  $(\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta s)$  repräsentierten Regel erreichbar ist. Dabei findet die Translation unter Beachtung periodischer Randbedingungen in den ersten drei Komponenten gemäß

$$\begin{aligned} a_2 &= (a_1 + \Delta a) \bmod A \\ b_2 &= (b_1 + \Delta b) \bmod B \\ c_2 &= (c_1 + \Delta c) \bmod C \end{aligned} \quad (2.97)$$

statt. An dieser Stelle werden auch, soweit per „SANCHK“-Compileroption verlangt, Plausibilitätsprüfungen erzwungen. Dazu prüft der „SiteID“-Konstruktor aus einem Index  $g$ , ob  $g \in [0, G]$  mit der Gesamtzahl der zu simulierenden Gitterplätze  $G$  liegt. Der „SiteID“-Konstruktor aus vier Komponenten  $a, b, c, s$  prüft, ob  $a \in [0, A]$ ,  $b \in [0, B]$ ,  $c \in [0, C]$  und  $s \in [0, S]$  mit den zu simulierenden Abmessungen in die drei Bravaisrichtungen  $A$ ,  $B$  und  $C$ , sowie der Anzahl zu berücksichtigender Subitter  $S$  liegt. Auf diesen fundamentalen Zusammenhängen beruhen sämtliche implementierte Funktionalitäten.

Eine solche Funktionalität ist die, durch Auswertung einer CE-Trunkierung implementierte, Energievoraussage beliebiger Belegungen des PL. Die von MAPS wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben gefundene CE-Trunkierung wird deshalb im Wesentlichen durch Arrays von Objekten des Typs „DelRule“ für die berücksichtigten Cluster repräsentiert. Die für diese Kopplung in MAPS vorgenommenen Änderungen zur Ausgabe der Trunkierung exportieren dabei auch unter der Symmetrie des PL äquivalente Regeln, womit keine eigene Symmetrieanalyse implementiert werden muss. Damit kann die für die Energieabschätzung relevante Nachbarschaft von jedem Gitterpunkt erfasst werden. Das ermöglicht es für jeden Gitterplatz sämtliche „DelRule“-Objekte zu berechnen, über die zu iterieren ist um durch eine Besetzungsänderung dieses Gitterplatzes modifizierte Clusterkorrelationen zu erfassen.

Eine weitere, auf diese „DelRule“-Objekte zurückgreifende, Funktionalität ist das Auffinden von zu berücksichtigenden Prozessen. Um eine möglichst große Flexibilität bei gleichzeitig berücksichtigten Prozessen zu erhalten, wird über den Polymorphismus sämtlicher Prozessimplementierungen zu einer gemeinsamen Basisklasse mit „pure virtual functions“ eine Mindestfunktionalität erzwungen. Darunter sind Funktionen, die bei Aufruf mit einem Argument des Typs „SiteID“ eine Rückgabe aus Objekten, die ihrerseits Objekte des Typs „DelRule“ und eine eindeutige „ProcID“ zur Prozesstypidentifizierung enthalten, bewirken müssen. Diese Rückgabe erklärt, über welche Umgebung um den übergebenen Gitterplatz herum iteriert werden muss, um sämtliche von einer Änderung auf diesem Gitterplatz potentiell betroffenen Prozesse des Typs „ProcID“ finden zu können. Um diese Funktionalität automatisch für beliebige Kombinationen gleichzeitig berücksichtigter Prozesstypen zu ermöglichen, muss dafür nur über sämtliche vergebenen „ProcID“ iteriert werden. Für den gleichen Mechanismus wird außerdem von jeder Prozessimplementierung verlangt, in Form einer eindeutigen „exec\_id“ zu deklarieren, welche Gitterplatzbelegungen durch einen solchen Prozess gleichzeitig verändert werden können. Das erlaubt eine automatische Erzeugung von überlappungsfreien Iterationsumgebungen für beliebige Kombinationen von gleichzeitig berücksichtigter Prozessimplementierungen. Um eine schnelle Auswahl auszuführender Prozesse gemäß Gleichung (2.95) zu ermöglichen, werden die eigentlichen Prozesse in einem „hierarchical selection“ genanntem Verfahren ausgewählt. Dazu werden Prozesse mit hinreichend ähnlichen Raten in Gruppen zusammengefasst, welche wiederum in einer „AVL-Tree“ genannten Datenstruktur organisiert sind. An jedem Knoten dieses binären Baums kann dabei entschieden werden, wie groß die kummulierte Rate links dieses Knotens ist. Das erlaubt zusammen mit der Kenntnis der im aktuellen Knoten befindlichen akkumulierten Rate, wann die korrekte Prozessgruppe für eine gleichverteilte Zufallszahl  $r$  in  $[0, 1]$  gefunden wurde. Innerhalb dieser Prozessgruppe wird anschließend eine einfache, gleichverteilte Auswahl eines zufälligen Prozesses getroffen.

Ein Besonderheit der Implementierung ist die Fähigkeit, instantane Prozesse erschöpfend auszuführen, sollte das Modell dies verlangen. Dazu wird eine separate Sammlung instantaner Prozesse verwaltet, innerhalb der vor jeder regulären KMC-Iteration gleichverteilte Prozesse ausgeführt werden, bis diese Sammlung erschöpft wurde.

## 3 Resultate

Dieses Kapitel soll unmittelbar erzeugte Ergebnisse der skalenübergreifenden Simulationen darstellen. Die folgenden Abschnitte enthalten eine knappe Aufzählung der entsprechenden Rechnungen bei scharfer Abgrenzung zu ausführlicheren Diskussionen. Die ausführliche Diskussion der Ergebnisse findet in Kapitel 4 zusammenhängend und in einem gemeinsamen Kontext statt.

### 3.1 Ab-Initio-Beryllium

Konsistente Berechnungen bedingen eine geeignete Wahl algorithmischer und physikalischer Parameter. Das Ziel bei der Wahl der algorithmischen Parameter ist es sicherzustellen, dass Berechnungen einerseits ausreichend präzise sind, andererseits aber auch nicht zu viel Rechenzeit benötigen. Die physikalischen Parameter dienen zur Erzeugung realistischer Geometrien, außerdem ermöglicht der Abgleich mit experimentellen Daten und anderen Quellen eine erste Abschätzung der physikalischen Plausibilität der eigenen Rechnungen. Das simulierte Beryllium mit den in diesem Abschnitt bestimmten Eigenschaften wird dabei als „Ab-Initio-Beryllium“ bezeichnet.

#### 3.1.1 Algorithmische Parameter

Der VASP Dokumentation ist zu entnehmen, welche Parameter bei Verwendung der mitgelieferten PAW-GGA Pseudopotentiale [6, 50] besonderer Sorgfalt bedürfen. Neben dem FFT Raster der Ladungsdichten (parametrisiert durch  $NGX, Y, Z$  und  $NGX, Y, ZF$ ) und dem Radius der integrierten Kugel bei der Projektion in den direkten Raum (ROPT), sind insbesondere die maximale Energie berücksichtigter ebener Wellen (ENCUT) und das Sampling in der Brillouinzone angemessen zu wählen [51, 52]. Die Projektion in den direkten Raum wird bei sämtlichen Rechnungen mit zu „Auto“ gewähltem „LREAL“ wie die Parametrisierung des FFT Samplings der Ladungsdichten auch von VASP zur Laufzeit mit „PREC“ zu „Accurate“ für eine hohe Präzision angemessen gewählt. Damit bleiben das Raster zum Sampling der Brillouinzone und der ENCUT Parameter abzuschätzen, wie die Beschreibung der DFT-Implementierung von VASP in Abschnitt 2.2.1 erläutert.

Diese Parameter werden zunächst für ideale Berylliumkristalle bestimmt, Abb. 3.1 zeigt eine Visualisierung der korrespondierenden Geometrie. Dazu wurde eine Reihe von Rechnungen mit einem Sampling der Brillouinzone auf einem um den Gamma-Punkt zentrierten Raster getätigt. Diese Rechnungen unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der Stützpunkte  $k$  entlang

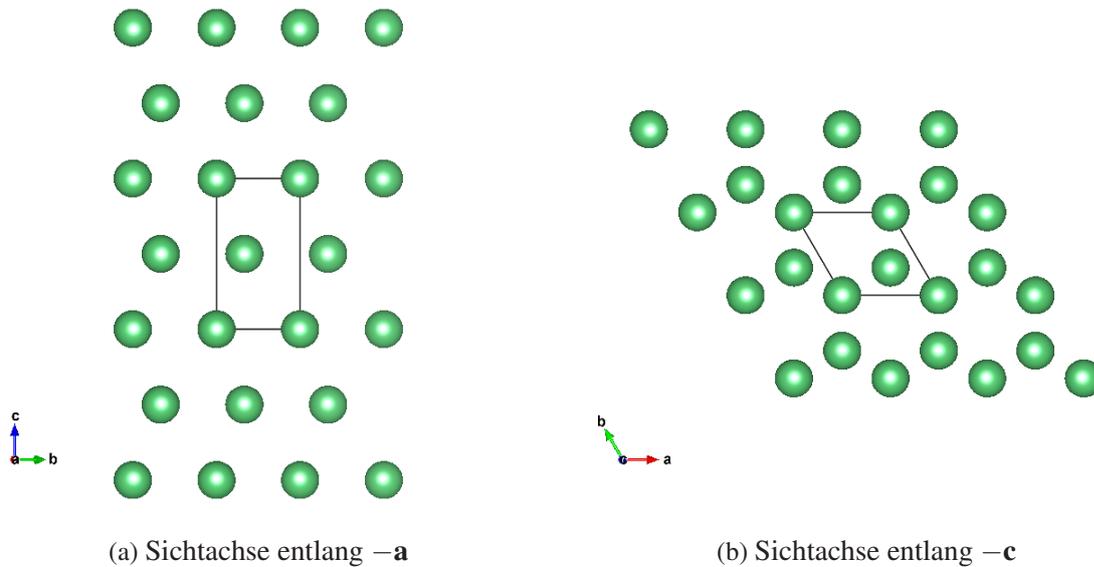


Bild 3.1: Visualisierung der atomaren Konfiguration des idealen Berylliumkristalls Die schwarze Box zeigt die tatsächlich berechnete Einheitszelle, die von periodischen Fortsetzungen umgeben ist.

der reziproken Gittervektoren im verwendeten Raster der Form  $k \times k \times k$ . Ein Raster zum Sampling der Brillouinzone wird als ausreichend dicht akzeptiert, wenn die auf Diesem berechnete totale Energie hinreichend nah an der augenscheinlichen Konvergenz ist. Abb. 3.2 ist zu entnehmen, dass die totale Energie eine schnelle Konvergenz bei einer Oszillation mit schnell fallender Amplitude zeigt. Ein Sampling der Brillouinzone auf einem Raster mit  $29 \times 29 \times 29$  Stützpunkten reicht aus, um eine Abweichung von weit unter  $10.0 \text{ meV}$  pro Atom verglichen mit dichteren Rastern zu gewährleisten. Folgende Rechnungen werden daher grundsätzlich auf um den Gamma-Punkt zentrierten Rastern mit Stützpunktdichten nicht kleiner als 29 Stützpunkten pro Einheitszelle und Richtung durchgeführt. Eine weitere Reihe von Rechnungen mit steigender Maximalenergie der berücksichtigten ebenen Wellen ergibt das Konvergenzverhalten der totalen Energie bezüglich des „ENCUT“-Parameters. Abb. 3.3 zeigt eine Konvergenz der totalen Energie bei streng monoton fallender Abhängigkeit von der berücksichtigten Maximalenergie der ebenen Wellen *ENCUT*. Eine Wahl von  $ENCUT = 450$  ist augenscheinlich ausreichend, um eine Abweichung von weit weniger als  $10,0 \text{ meV}$  pro Atom verglichen mit der Berücksichtigung höherer Maximalenergien zu gewährleisten.

Es soll außerdem sichergestellt werden, dass auch die im Folgenden typischen Rechnungen in Oberflächensimulationszellen mit angemessenen Parametern durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurden analoge Rechnungsserien wie zuvor für den idealen Berylliumkristall durchgeführt. Eine Visualisierung entsprechender Oberflächensimulationszellen ist in Abb. 3.4 gezeigt.

Das Konvergenzverhalten für den ENCUT Parameter und das Raster zum Samplen der Brillouinzone in der Form  $k \times k \times 1$  ist in Abb. 3.5 und Abb. 3.6 dargestellt.

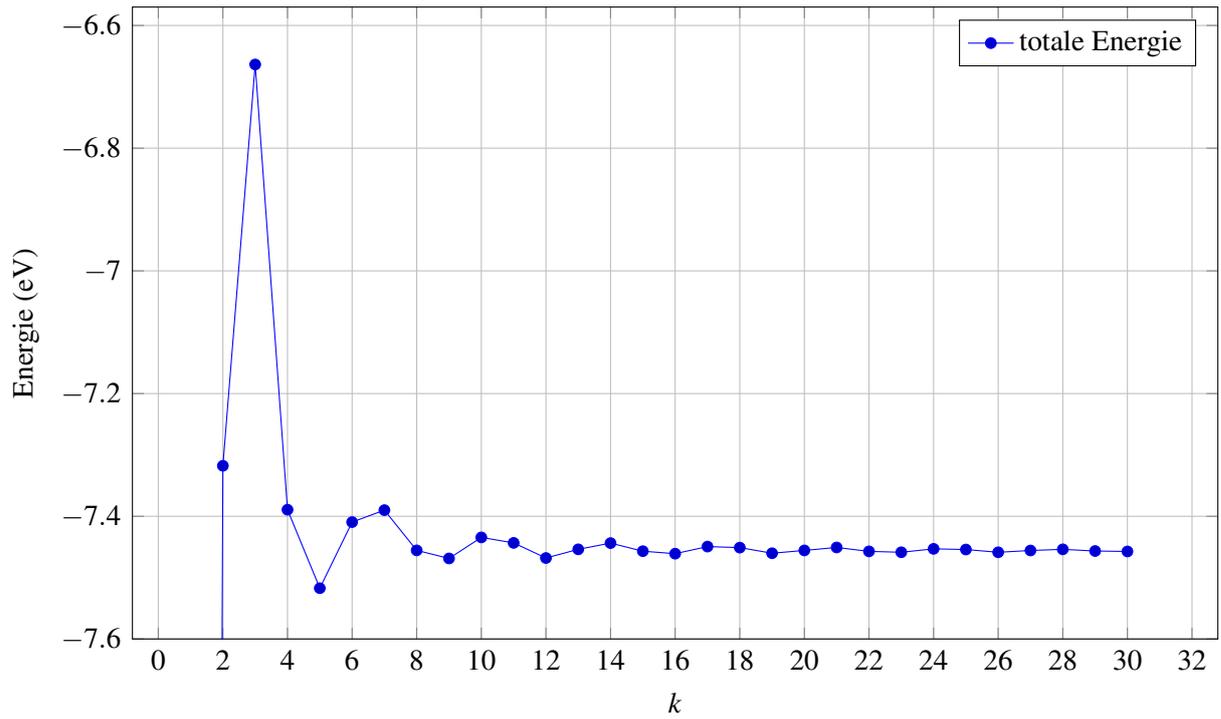


Bild 3.2: Konvergenzverhalten der totalen Energie eines idealen Berylliumkristalls bei Sampling der Brillouinzone auf einem Raster der Form  $k \times k \times k$ .

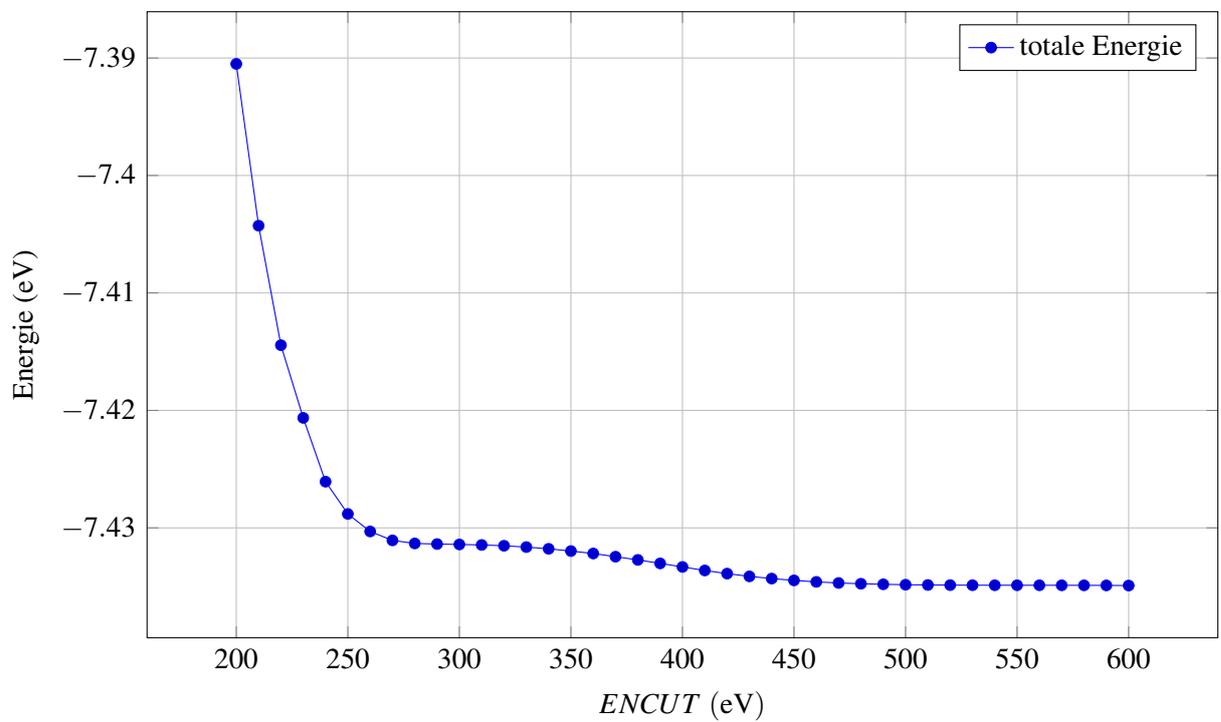


Bild 3.3: Konvergenzverhalten der totalen Energie eines idealen Berylliumkristalls bei steigender Maximalenergie der berücksichtigten ebenen Wellen ENCUT.

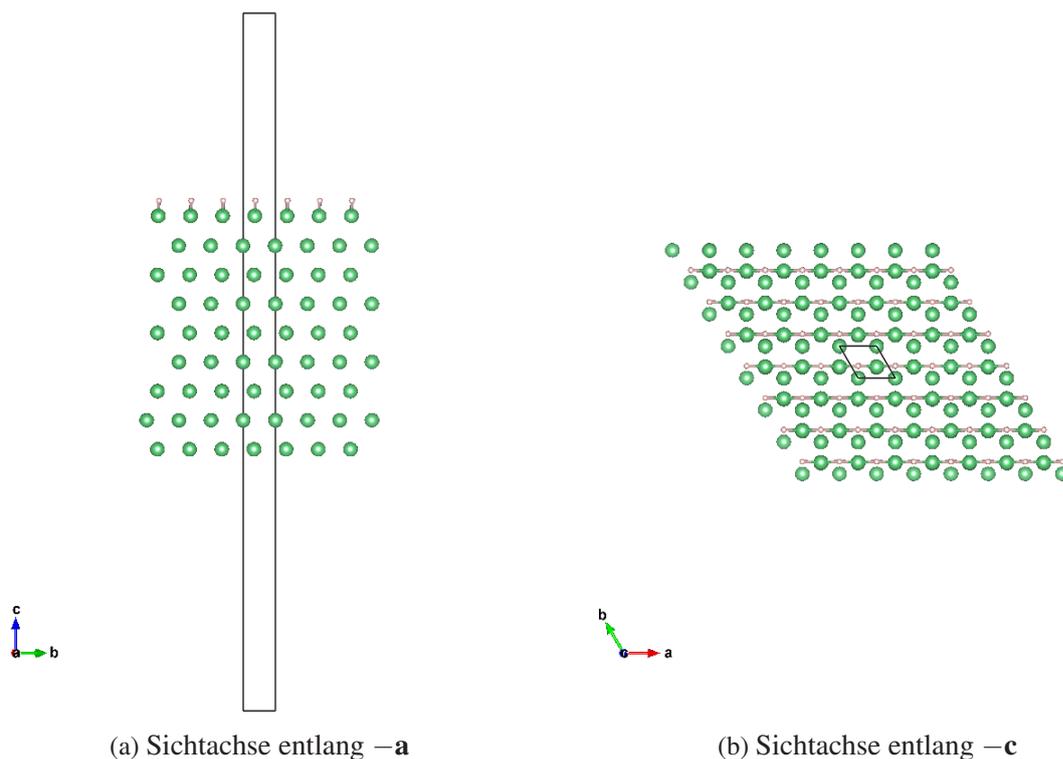


Bild 3.4: Visualisierung der atomaren Konfiguration einer typischen Berylliumoberfläche mit adsorbiertem Wasserstoff. Die schwarze Box zeigt die tatsächlich berechnete Einheitszelle, die in den lateralen Richtungen von periodischen Fortsetzungen umgeben ist.

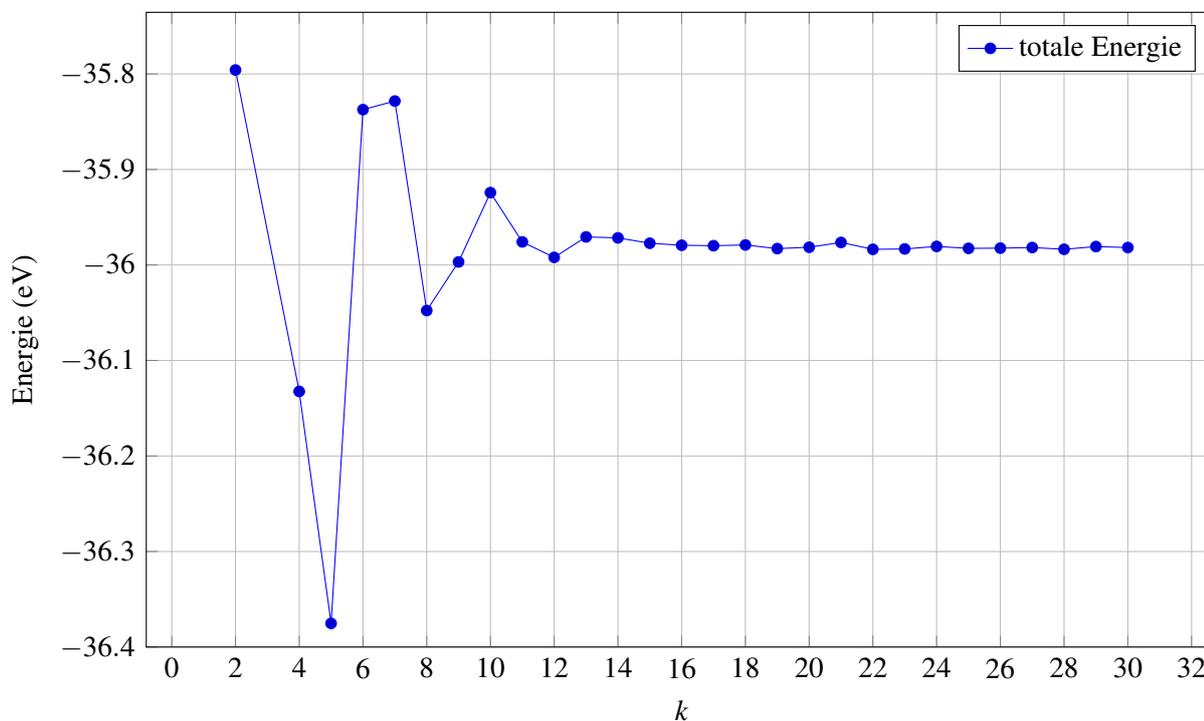


Bild 3.5: Konvergenzverhalten der totalen Energie einer typischen Oberflächensimulationszelle bei Sampling der Brillouinzone auf einem Raster der Form  $k \times k \times 1$ .

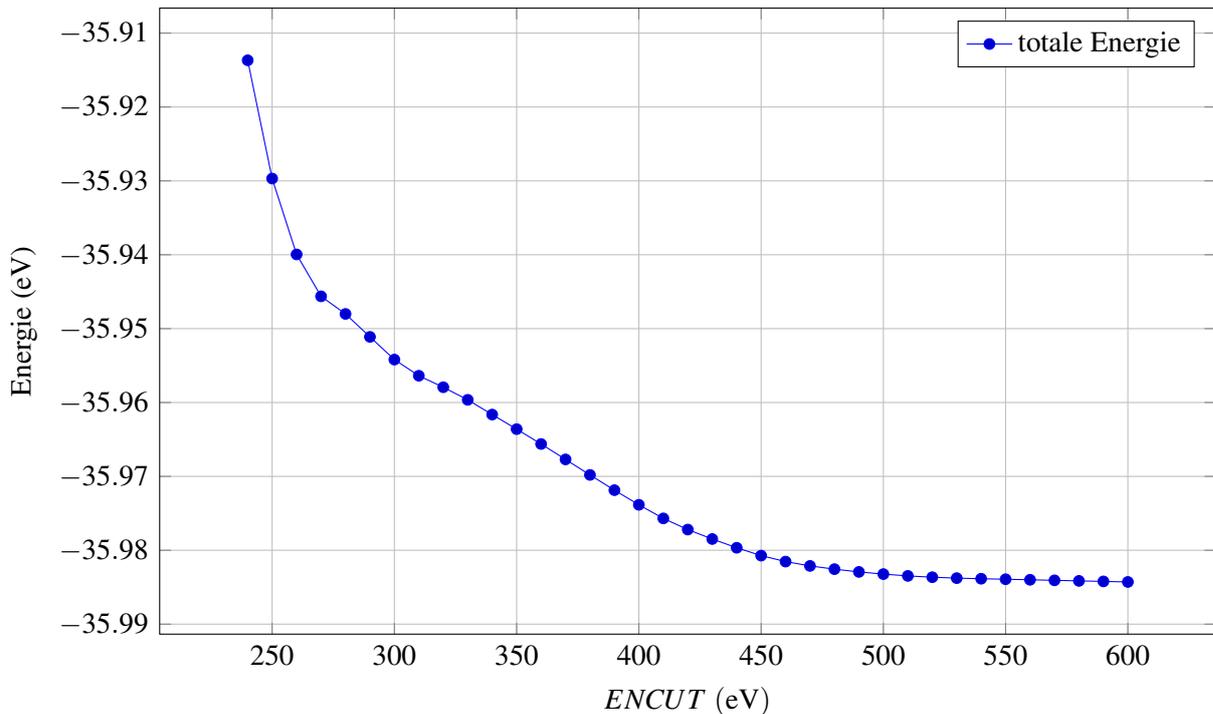


Bild 3.6: Konvergenzverhalten der totalen Energie einer typischen Oberflächensimulationszelle bei steigender Maximalenergien der berücksichtigten ebenen Wellen ENCUT.

Die wesentlichen Resultate dieses Abschnitts sind die zu wählenden algorithmischen Parameter, bei deren Verwendung konsistente Resultate erwartet werden dürfen. Die erwartete Konsistenz dieser Resultate ist dabei wichtige Voraussetzung, um die im Folgenden unternommenen Rechnungen in einem gemeinsamen Kontext verwenden zu können. Gemeinsame Kontexte liegen in diesem Sinne beispielsweise dann vor, wenn entsprechend durchgeführte Rechnungen zu Datensätzen zusammengefasst werden, auf Basis derer anschließend freie Parameter von Modellen wie der trunkierten „Cluster Expansion“ bestimmt werden. Weitere Beispiele für derartige Vorgänge sind die im folgenden Abschnitt gezeigten Bestimmungen fundamentaler Eigenschaften des simulierten, „Ab-initio-Beryllium“ genannten, Berylliums.

### 3.1.2 Physikalische Parameter

Zunächst werden die Gitterparameter  $a_0$  und  $c_0$  unter Verwendung der, wie oben beschrieben, bestimmten algorithmischen Parametern bestimmt. Dazu werden sämtliche Änderungen der Simulationszelle mittels der Wahl von „ISIF“ zu 0 ausgeschlossen und kleinstmögliche Simulationszellen mit nur zwei # Be Atomen, wie in Abb. 3.1 gezeigt, erzeugt. Dazu werden in einer ersten Iteration Rechnungen, mit per „EDIFF“ zu  $1.0 \cdot 10^{-5}$  gewählten elektronischen Konvergenztoleranz, von je sieben Simulationszellen mit modifizierten Gitterkonstanten in  $a$ - und  $b$ -Rechnung, sowie in  $c$ -Richtung ausgeführt. Diese Rechnungen finden für Simulationszellen statt, die innerhalb einer Umgebung von  $\pm 3\%$  äquidistant um eine, bei analogen Berechnungen

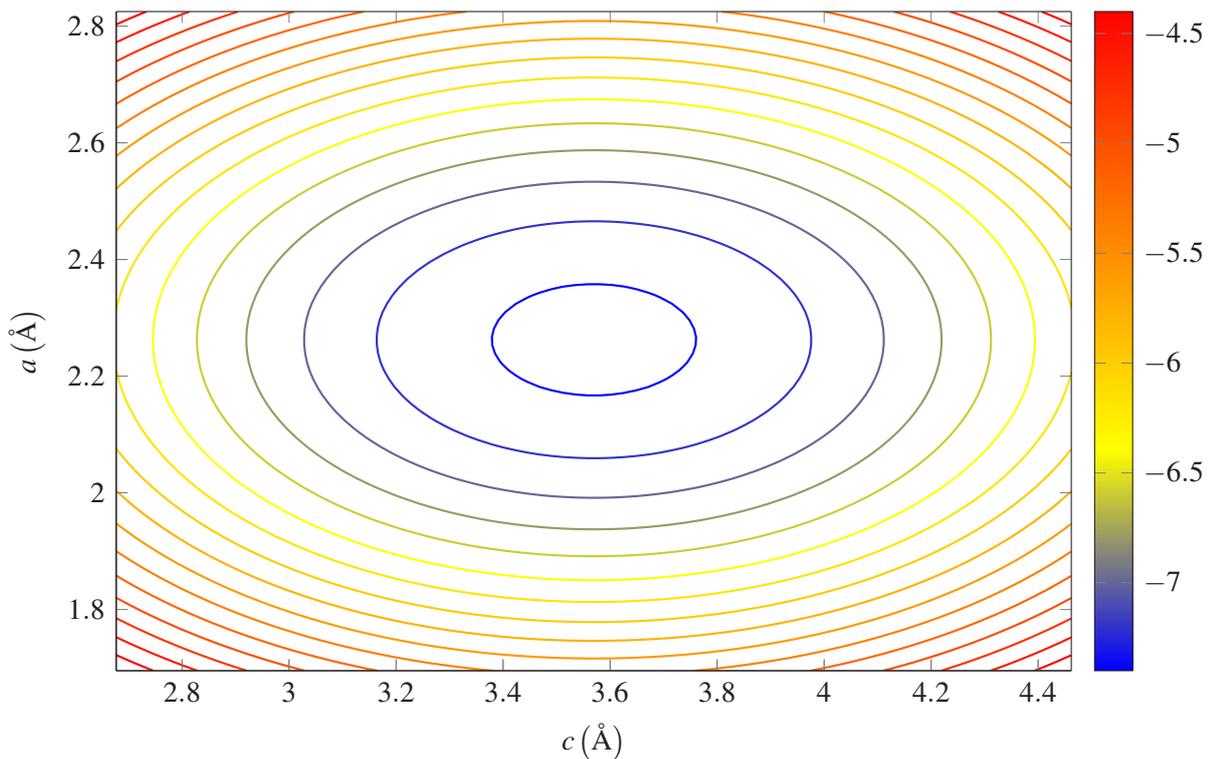


Bild 3.7: Konturdiagramm des Polynoms gemäß Gleichung (3.1) mit  $\alpha = 6.21784$ ,  $\gamma = 1.55539$ ,  $a_0 = 2.26235$ ,  $c_0 = 3.56983$  and  $\delta = -7.45678$ .

innerhalb der Arbeitsgruppe bisher verwendeten, Näherung von  $a_0 = b_0 \approx 2.26$  und  $c_0 \approx 3.56$  liegen. Ein Fit des quadratischen Polynoms

$$E(a, c) = \alpha \cdot (a - a_0)^2 + \gamma \cdot (c - c_0)^2 + \delta \quad (3.1)$$

mit den freien Parameter  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $a_0$  und  $c_0$  erlaubt eine erste Abschätzung der Gitterparameter anhand der Lage des Minimums durch direktes Ablesen der Parameter  $a_0$  und  $c_0$ . Zwei weitere, analoge Iterationen in einer jeweils um den Faktor 100 kleineren Umgebung von  $\pm 0.3\%$  und  $\pm 0.03\%$  um die zuvor gewonnenen Abschätzungen resultieren nach einer Optimierung mit einem mittleren quadratischen Fehler von etwa  $1.04 \cdot 10^{-7}$  in den Gitterparametern

$$\begin{aligned} a_0 &\approx 2,262 \\ c_0 &\approx 3,570 \\ \frac{c_0}{a_0} &\approx 1,578 \end{aligned} \quad (3.2)$$

für das modellierte Beryllium. Abbildung 3.7 zeigt ein Konturdiagramm des angefiteten Polynoms.

Eine einfache Abschätzung des Kompressionsmoduls  $K$  erfolgt über die bekannten, fundamentalen Zusammenhänge

$$\begin{aligned} K &= -V \frac{dP}{dV} \\ P &= -\frac{dE}{dV} \\ \Rightarrow K &= V \frac{d^2E}{dV^2}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dazu wird das im Volumen  $V$  kubische Polynom für die Energie

$$E(V) = a(V_0 - V)^3 + b(V_0 - V)^2 + c(V_0 - V) + d \quad (3.4)$$

herangezogen. Geeignete Datenpunkte werden erneut durch elektronische Minimierung kleinstmöglicher Geometrien wie in Abb. 3.1 visualisiert erzeugt. Dazu werden Simulationszellen mit Volumen in einem Intervall von  $\pm 5\%$  um das, mit  $a_0$  und  $c_0$  aus Gleichung (3.2) gemäß  $V_0 = a_0^2 c_0 \frac{\sqrt{3}}{2}$  resultierenden, Volumen  $V_0$  im Energieminimum erzeugt. Abbildung 3.8 zeigt die erzeugten Datenpunkte gemeinsam mit dem angefitzten Polynom in Gleichung (3.4). So folgt das Kompressionsmodul aus Gleichung (3.3) zu

$$K \approx 0,768 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} \approx 123 \text{ GPa}. \quad (3.5)$$

Die wesentlichen Resultate dieses Abschnitts sind die Eigenschaften des simulierten „Ab-Initio-Berylliums“ und der damit einhergehende Eindruck der Qualität der gefundenen Annäherung des realen Berylliums. Die folgenden Berechnungen basieren sämtlich auf den so etablierten Gitterkonstanten und lassen daher wegen der hinreichend guten Annäherung an das reale Beryllium, wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, realistische Resultate erwarten.

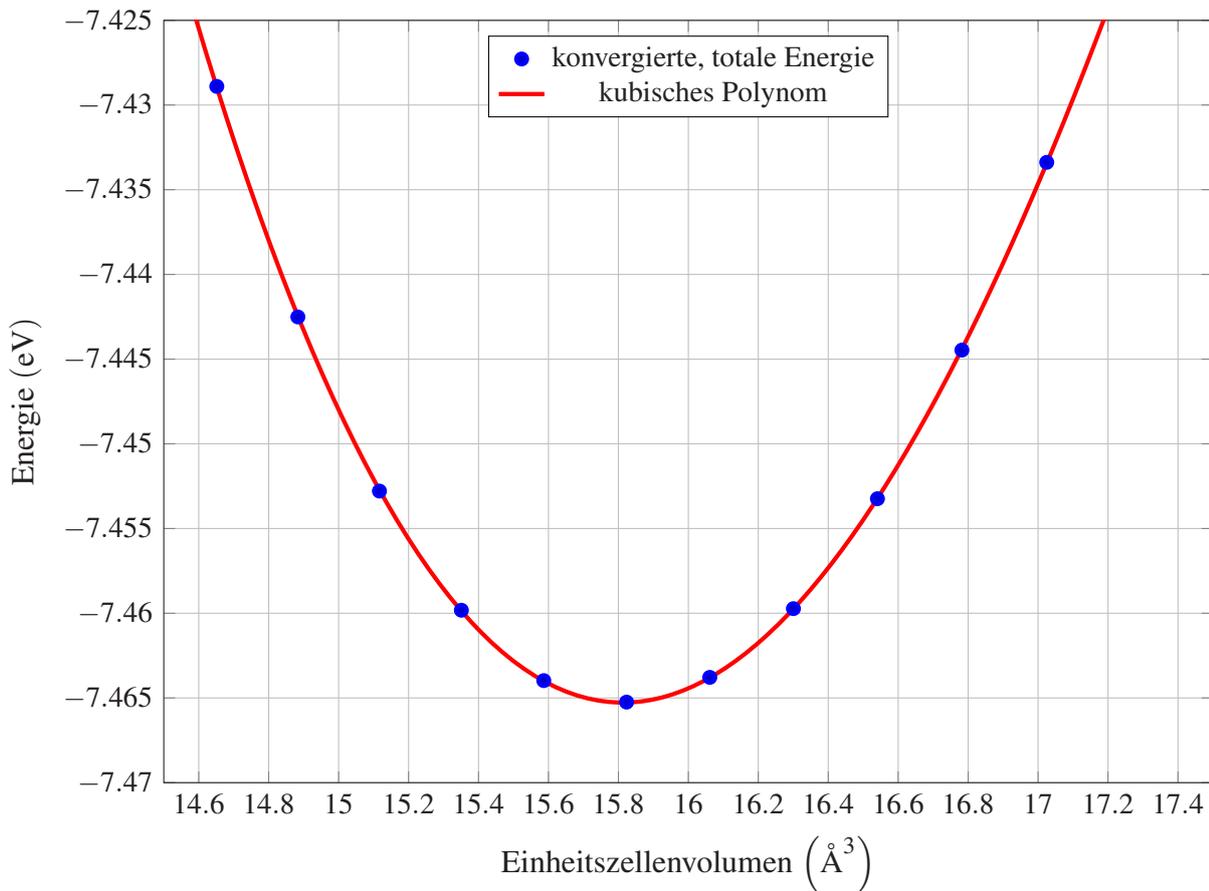


Bild 3.8: Datenpunkte und Fit des Polynoms in Gleichung (3.4) mit  $a = -0.00221755$ ,  $b = 0.0242909$ ,  $c = 0.000515402$  und  $d = -7.46527$  zur Abschätzung des Kompressionsmoduls.

## 3.2 Ab-initio-(0001)Oberflächen von Beryllium

Eine (0001)Berylliumoberfläche entsteht, wenn die alternierende A-B-Stapelung von Atomlagen abgebrochen wird. Auf die so eingeführte Anisotropie reagiert das Gitter mit einer Relaxation, deren Ausprägung mit der Distanz zur Oberfläche verschwindet. Um diese Relaxation abschätzen und im Folgenden angemessen berücksichtigen zu können, werden unterschiedlich dicke Kristallscheiben erzeugt und durch strukturelle Optimierung mit einer Toleranz von  $1.0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$  relaxiert. Die unumgänglichen, periodischen Randbedingungen erfordern dabei Simulationszellen mit hinreichend großem Abstand zu den äußersten Atomlagen der Kristallscheiben zu verwenden, damit keine Wechselwirkung mit der gegenüberliegenden Seite des periodischen Bilds der Scheibe entsteht. Dazu werden Simulationszellen gewählt, die in einem Abstand von mindestens 20nm zwischen Bild und tatsächlicher Scheibe resultieren. Die Kristallscheiben bestehen dabei aus einer Einheitszelle in **a**- und **b**-Richtung und aus unterschiedlich vielen Einheitszellen in **c**-Richtung, wie Abb. 3.1 andeutet. So ergeben sich Kristallscheiben mit einer geraden Anzahl alternierender A- und B-Atomlagen, die eine ungerade Anzahl von Abständen zwischen A- und B-Atomlagen erzeugen und von je einer A- und B-Atomlage begrenzt

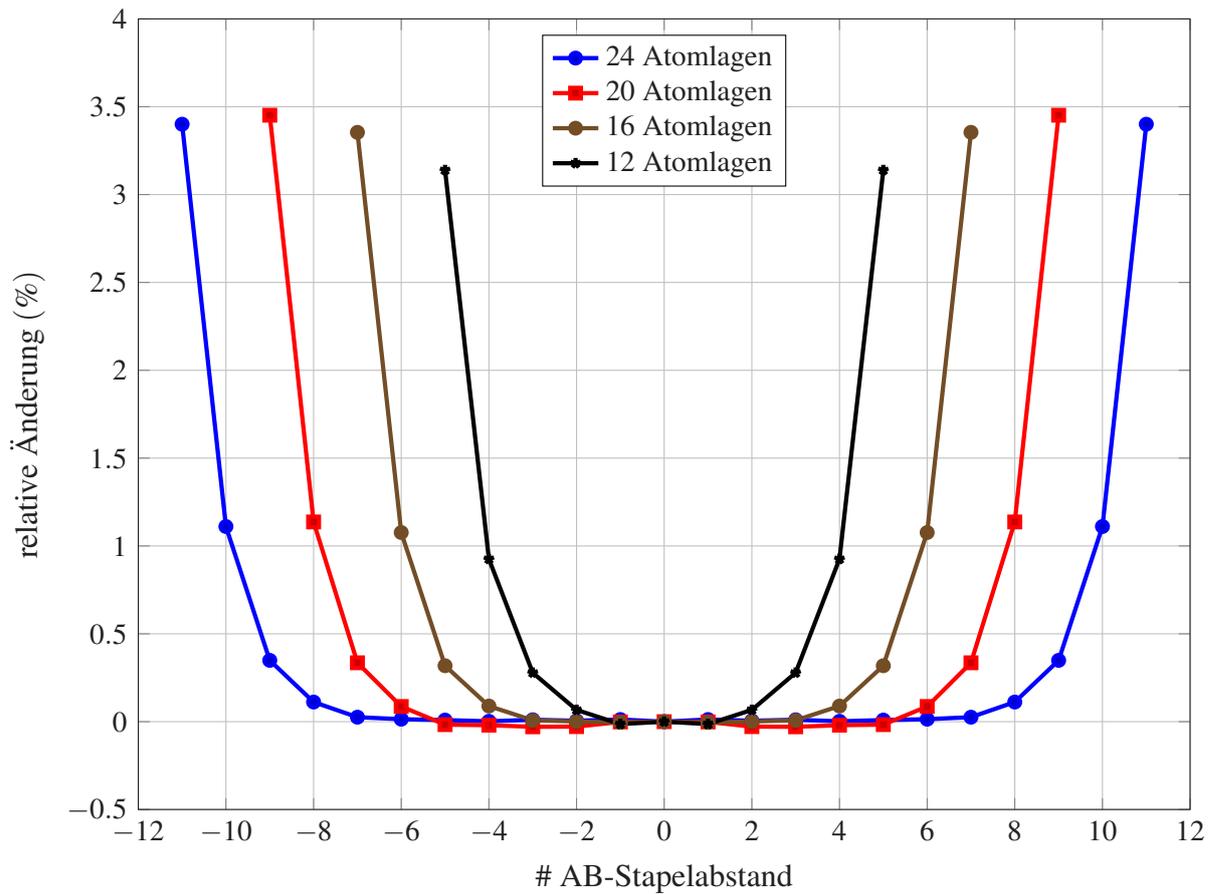


Bild 3.9: Plot der Änderung der Abstände zwischen nächsten A- und B-Atomlagen relativ zu dem innersten Abstand gegen die Entfernung des jeweiligen Abstands zu diesem zentralen Abstand.

sind. Die absoluten Geometrieänderungen durch die konvergierte Relaxation ist klein und damit schwierig direkt zu visualisieren. Stattdessen ist in Abb. 3.9 die Änderung der Abstände zwischen nächsten A- und B-Atomlagen relativ zu dem innersten Abstand gegen die Entfernung des jeweiligen Abstands zu diesem zentralen Abstand geplottet. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die äußeren Abstände bei hinreichend hohen Kristallscheiben bei etwa 3,4% größeren Abständen konvergieren und ab mindestens 16 Atomlagen mehrere Abstände mit verschwindend geringen Modifikationen im inneren der Kristallscheiben vorliegen.

Zur Abschätzung des Einflusses von adsorbiertem Wasserstoff auf die Relaxation äußerer Atomlagen wurden ähnliche Rechnungen wie sie in Abb. 3.9 zusammengefasst sind für eine Kristallscheibe mit 18 Atomlagen unternommen. Dazu wurden Wasserstoffatome in der im Folgenden näher erläuterten „HCP“-Position auf beiden Seiten der Kristallscheibe konfiguriert. Anschließend wurde diese, als stabil erwartete Geometrie [86], mit einer Toleranz von  $1,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$  strukturell optimiert. Die sich so einstellende Relaxation der Atomlagenabstände in der Berylliumscheibe sind für diesen adsorbierten und freien Fall in Abb. 3.10 dargestellt. Wie in Abb. 3.10 ersichtlich reichen insgesamt 18 Atomlagen, um die Relaxation der äußeren Lagen auch bei derartig hohen Wasserstoffbelegungen berücksichtigen zu können.

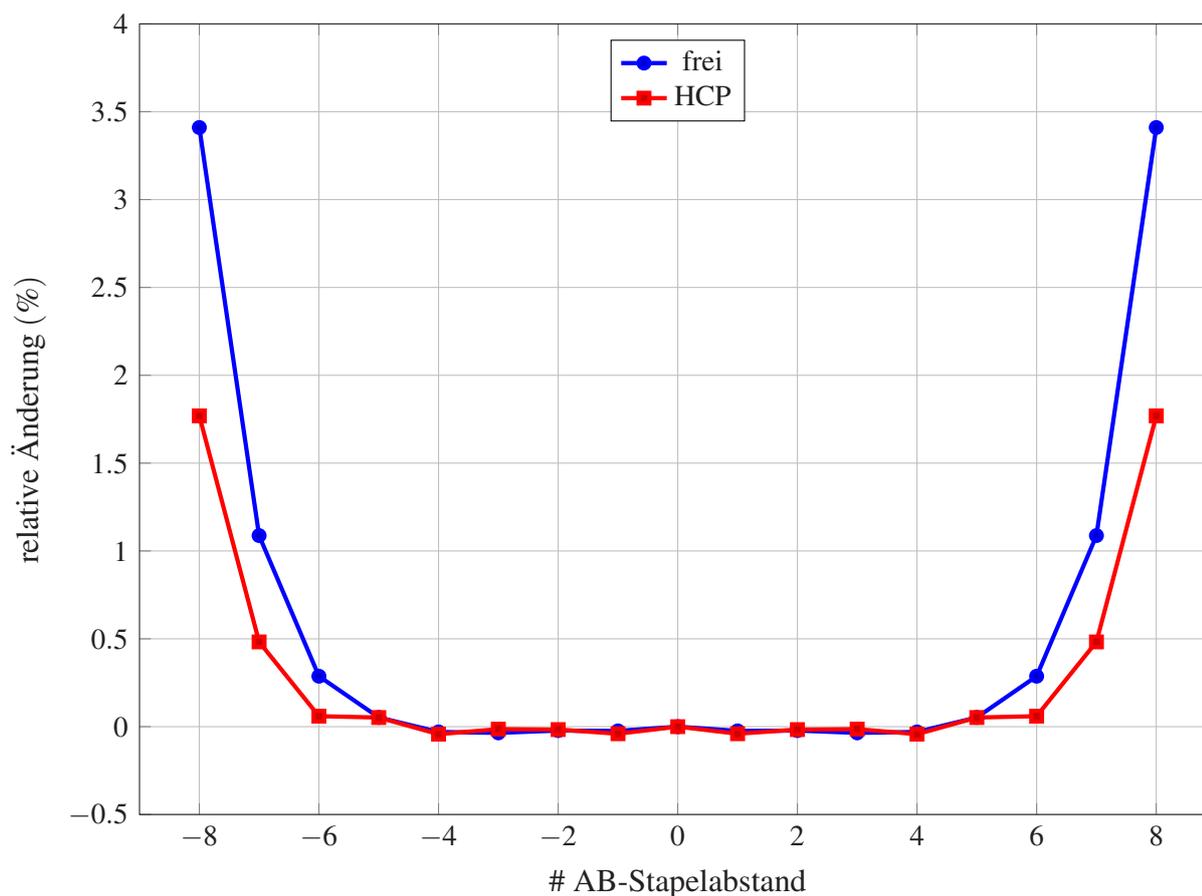


Bild 3.10: Plot der Änderung der Abstände zwischen nächsten A- und B-Atomlagen relativ zu dem innersten Abstand gegen die Entfernung des jeweiligen Abstands zu diesem zentralen Abstand für freie und mit Wasserstoff in HCP-Lage adsorbierte Oberflächen.

Um eine für die Untersuchung der energetischen Implikationen verschiedener Adsorptionsstrukturen geeignete Konfiguration des Substrats zu finden, wurde daher die Reproduktion von Adsorptionsenergien relativ zu großen, symmetrischen Kristallscheiben betrachtet. Dazu wird die Adsorptionsenergie im asymmetrischen Fall gemäß

$$E_{\text{adso, asymm}}(\sigma) = E(\sigma) - E_{\text{frei}} \quad (3.6)$$

mit der Energie  $E(\sigma)$  der Kristallscheibe mit Adsorptionsstruktur  $\sigma$  und der Energie der freien Kristallscheibe  $E_{\text{frei}}$  definiert. Analog dazu gilt für den symmetrischen Referenzfall

$$E_{\text{adso, symm}}(\sigma) = \frac{E(\sigma) - E_{\text{frei}}}{2}. \quad (3.7)$$

Mithilfe dieser Energien werden asymmetrische Kristallscheiben gemäß

$$\Delta E_{\text{adso}}(\sigma) = E_{\text{adso, asymm}}(\sigma) - E_{\text{adso, symm}}(\sigma) \quad (3.8)$$

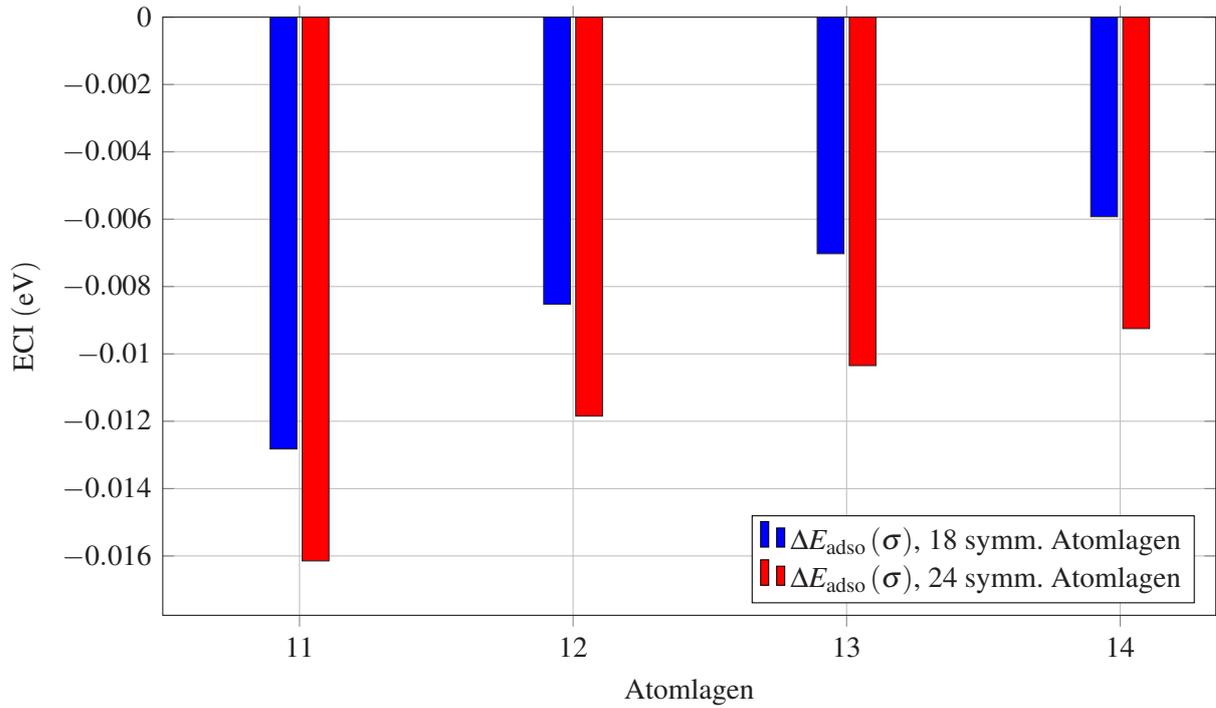


Bild 3.11: Plot der Energiedifferenz in Gleichung (3.8) bei abnehmender Gesamtzahl der Atomlagen und 8 fixierten, untersten Lagen.

bewertet. Dem Relaxationsverhalten in Abb. 3.10 ist zu entnehmen, dass bei Betrachtung der obersten 14 Atomlagen, also sämtlichen Datenpunkten zwischen 8 und  $-4$  auf der x-Achse, der gesamte Anteil unmodifizierter Stapelabstände berücksichtigt wird. Daher wurden asymmetrische Kristallscheiben einer maximalen Höhe von 14 Atomlagen mit unterschiedlich vielen in relaxierten Positionen fixierten untersten Atomlagen betrachtet. Die kleinsten Energiedifferenzen ergeben sich bei 8 fixierten Lagen. Abb. 3.11 zeigt die Entwicklung der Energiedifferenz in Gleichung (3.8) bei abnehmender Gesamtzahl der Atomlagen und 8 fixierten, untersten Lagen.

Zur Auffindung möglicher Adsorptionspositionen für Wasserstoff wurden niedrige Kristallscheiben mit lediglich acht Atomlagen und vier Einheitszellen in beiden lateralen Richtungen und fixierten untersten vier Atomlagen erzeugt. Oberhalb dieses Substrats wurden die lateralen Koordinaten eines adsorbierten Wasserstoffatoms innerhalb eines symmetrisch irreduziblen Teils der Oberfläche fixiert. Sämtliche Koordinaten der Berylliumatome in den obersten Lagen und die normale Koordinate des adsorbierten Wasserstoffs stehen dabei der strukturellen Optimierung mit einer Toleranz von  $1,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$  als Freiheitsgerade zur Verfügung. Aus den so insgesamt 100 gewonnenen Datenpunkten lässt sich die Projektion der potentiellen Energieoberfläche auf die lateralen Komponenten des adsorbierten Wasserstoffatoms entnehmen. In dieser Projektion erscheinen stabile Adsorptionsplätze als Energieminima, in denen die relative laterale Lage von Wasserstoffatom und Berylliumsubstrat zu verschwindenden Kräften führen.

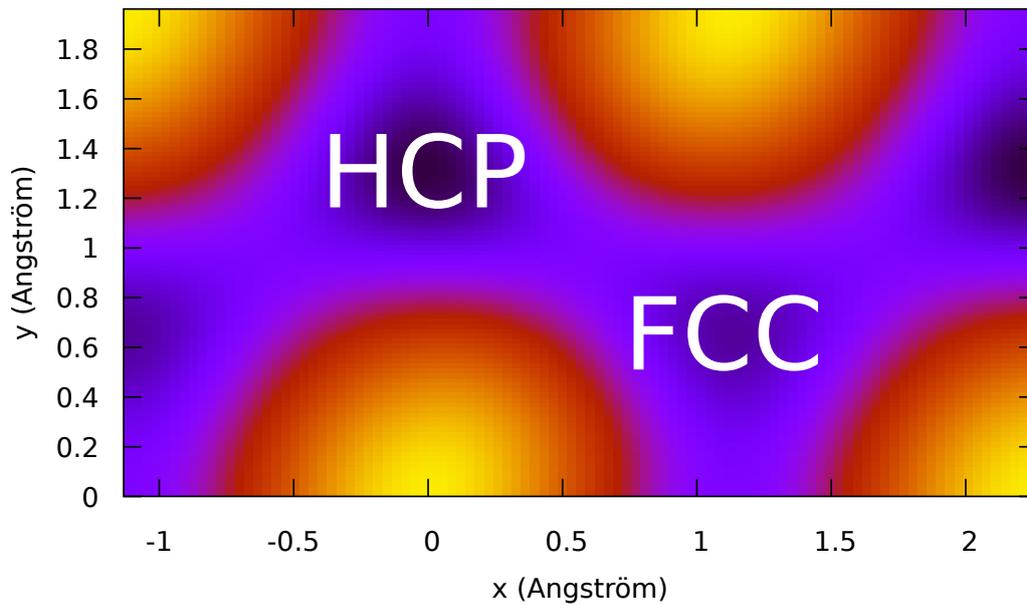


Bild 3.12: Gemäß Gleichung (3.9) gefittete, potentielle Energie als Funktion der lateralen Position des Wasserstoffatoms.

Der Oberflächensymmetrie angepasst ist die potentielle Energieoberfläche  $E$  gemäß dem zu einer Entwicklung in ebene Wellen ähnlichen Ausdruck

$$E(x, y) = \sum_{k_1=-2}^2 \sum_{k_2=-2}^2 a_{k_1 k_2} \cos((k_1 \mathbf{k}_1 + k_2 \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}) + b_{k_1 k_2} \sin((k_1 \mathbf{k}_1 + k_2 \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}) \quad (3.9)$$

mit lateraler Position des Wasserstoffs  $\mathbf{r} = (x, y, 0)^\top$ , den reziproken Gittervektoren  $\mathbf{k}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a}(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$  und  $\mathbf{k}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b}(\mathbf{c} \times \mathbf{a})}$ , sowie den Koeffizienten  $a_{k_1 k_2}$  und  $b_{k_1 k_2}$  als freie Parameter zu beschreiben. Abbildung 3.12 zeigt den gemäß Gleichung (3.9) resultierenden Fit. Abbildung 3.12 ist zu entnehmen, dass die „ontop“ genannten Wasserstoffpositionen unmittelbar über Berylliumatomen aus der ersten Atomlage mit Energiemaxima assoziiert sind. Damit sind sämtliche „ontop“-Positionen keine stabilen Adsorptionspositionen für Wasserstoff. Neben diesen Maxima sind zwei nichtäquivalente Energieminima zu erkennen. Das Seichtere der beiden Minima ist dabei mit der „FCC“ genannten Adsorptionsposition assoziiert, unter der kein Berylliumatom des Substrats sitzt. Das tiefere Minimum ist dagegen mit der „HCP“ genannten Adsorptionsposition assoziiert, unter der ein Berylliumatom in der zweiten Atomlage positioniert ist.

Die wesentlichen Resultate dieses Kapitels sind das Wissen um das Relaxationsverhalten der äußersten Atomlagen und die bevorzugten Adsorptionsplätze isoliert adsorbierender Wasserstoffatome. Mehreren nahezu unveränderten zentralen Atomlagenabständen in Abbildung 3.9

und Abbildung 3.10 ist zu entnehmen, dass mit mindestens 16 Atomlagen sämtliche Relaxationseffekte selbst im Fall von hohen Wasserstoffbelegungen berücksichtigt werden können. Außerdem ist Abb. 3.12 zu entnehmen, dass jede Oberflächeneinheit zelle mit zwei Energieminima entsprechend der „FCC“- und der „HCP“-Adsorptionsposition für isolierten Wasserstoff assoziiert ist. Beide Befunde bilden das Fundament für die Rechnungen im folgenden Abschnitt.

### 3.3 Energieparametrisierung von Wasserstoff auf (0001)Oberflächen durch eine trunkierte Cluster Expansion

Am Ende des letzten Abschnitts wurde festgestellt, dass jede Berylliumeinheitszelle mit einem „FCC“- und einem „HCP“-Energieminimum assoziiert ist. Die ideale Basaloberfläche von Beryllium setzt sich gemäß der beiden lateralen Bravaisgittervektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  aus der periodischen Wiederholung dieser Einheitszelle zusammen. Daraus resultiert das „parent lattice“ (PL) genannte Konzept eines abstrakten Gitters, wie es in Abschnitt 2.1.2 und Abschnitt 2.1.3 als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode der „Cluster Expansion“ (CE) und kinetischen MonteCarlo-Simulationen (KMC) auf Gittern eingeführt wurde. Daher soll diese Abstraktion an dieser Stelle explizit mit der Visualisierung in Abb. 3.13 eingeführt werden. Das Gitter besteht aus zwei verschiedenen Gitterplätzen, die mit großen und kleinen Kreisen visualisiert werden. Gitterplätze mit kleinem Kreis sind mit Energieminima assoziiert, die ihrerseits aus der Wasserstoffadsorption in der „FCC“-Position resultieren. Analog dazu sind die größeren Kreise mit Energieminima assoziiert, die aus der Adsorption in der „HCP“-Position resultieren. Die konventionelle Wahl der Bravaisgittervektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  in einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander erzeugt die hexagonal angeordnete Wiederholung von „FCC“- und „HCP“-Gitterplatzpaaren, sowie die Umrisse des gezeigten Ausschnitts. Die vierkomponentigen Tupel unter jedem Gitterplatz stehen in enger Beziehung zu den „DelRule“ genannten Objekten, wie sie im Kontext der Beschreibung des implementierten KMC-Algorithmus motiviert wurden. Ein beliebiges Objekt dieses Typs kapselt, wie in Abschnitt 2.3.2 näher erläutert, die Vorschrift mit der von einem gegebenen Gitterplatz  $g_1$  zu einem gemäß dieses Objekts assoziierten Gitterplatz  $g_2$  zu translatieren ist. Dabei sind  $g_1$  und  $g_2$  vom Typ „SiteID“ und gemäß Gleichung (2.96) als vierkomponentige Tupel  $(a, b, c, s)$  zu interpretieren. Die vierkomponentigen Tupel unter den Gitterplätzen sind als Objekte vom Typ „DelRule“ zu verstehen. Sie enthalten die Translationsvorschriften, um innerhalb des in Abb. 3.13 gezeigten PL vom zentralen „HCP“-Gitterplatz  $(0, 0, 0; 0)$  zu dem jeweiligen Gitterplatz zu translatieren. Da es sich hierbei um ein zweidimensionales PL handelt, gilt  $\Delta c = 0$  für die Translation zu sämtlichen Gitterplätzen

Auf diesem Schema beruhen die vorgenommenen Modifikationen innerhalb von MAPS, die eine direkte Weiterverwendung der gefundenen Trunkierung der CE ermöglichen. Dazu werden zunächst, abweichend von der herkömmlichen Programmlogik, auch unter der Punktgruppe des PL äquivalente Cluster betrachtet. Die Intention hinter dieser Entscheidung ist dabei, kei-

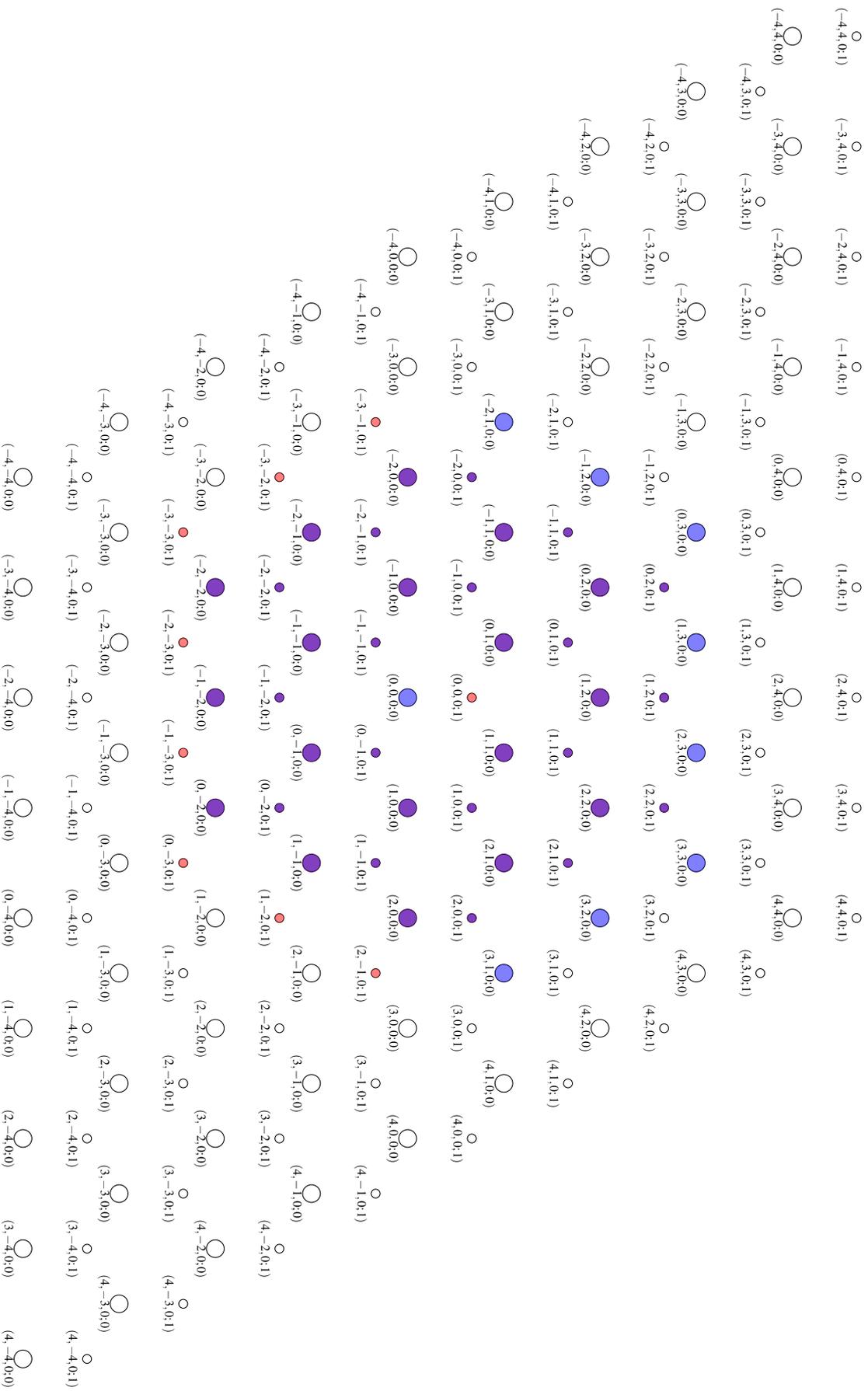


Bild 3.13: Visualisierung des „parent lattice“ genannten Gitters, aus Minima der potentiellen Energie für adsorbierende Wasserstoffatome gemäß Abb. 3.12. Große und kleine Kreise deuten mit „HCP“- und „FCC“-Positionen assoziierte Gitterplätze an. Blaue und rote Einfärbungen zeigen mindestens ein gemeinsames Cluster mit dem zentralen „FCC“- und „HCP“-Gitterplatz.

nen eigenen Programmcode zur Behandlung von Symmetrie, etc. implementieren zu müssen. Das schließt eine potentielle Fehlerquelle aus, die durch abweichende Konventionen oder andere Diskrepanzen zu der bei der Trunkierung innerhalb von MAPS implementierten Logik auftreten kann. Da die Cluster innerhalb von MAPS als konventionelle dreidimensionale Ortsvektoren vorliegen, müssen diese vor ihrer Ausgabe zur direkten Anschlussverwendung noch in die vierkomponentigen Regeln übersetzt werden, wie sie zur Repräsentation mittels Objekten vom Typ „DelRule“ benötigt werden. Dazu werden die Ortsvektoren zunächst um ganzzahlige Vielfache der Bravaisgitter bereinigt, woraus die ersten drei Komponenten  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  und  $\Delta c$  resultieren. Anschließend wird aus dem verbleibenden Rest das zu adressierende Subgitter und damit  $\Delta s$  bestimmt. Da mindestens ein Subgitter pro Einheitszelle existieren muss damit überhaupt ein PL vorliegt, wird hierbei die Konvention verwendet, dass sämtliche Regeln relativ zum ersten Subgitterplatz mit  $s = 0$  in der Einheitszelle ausgedrückt werden. So kann der zentrale „HCP“-Gitterplatz mit  $(0, 0, 0; 0)$  als diese Referenz aufgefasst werden. Diese Repräsentation erlaubt es, mittels der blau und rot eingefärbten Kreise anzudeuten, wie langreichweitig die mit MAPS gefundene und im Folgenden in diesem Abschnitt vorgestellte CE-Trunkierung in Tabelle 3.1 ist. Eine rote Einfärbung markiert dabei Gitterplätze, die durch die Korrelation von mindestens einem Cluster mit der zentralen „HCP“-Referenz, also  $(0, 0, 0; 0)$ , verbunden sind. Analog dazu markiert eine blaue Einfärbung Gitterplätze, die durch die Korrelation von mindestens einem Cluster mit der zentralen „FCC“-Referenz, also  $(0, 0, 0; 1)$ , verbunden sind. In diesem Sinne ergibt sich so jeweils die zur Korrektur der Energieabschätzung minimal zu iterierende Nachbarschaft bei Änderung des Besetzungszustands genau eines „HCP“- oder „FCC“-Gitterplatzes.

Die Trainingsdaten aus durch VASP berechneten Adsorptionsstrukturen werden gemäß der in Abschnitt 2.2.3 erläuterten MAPS-Logik iterativ erzeugt. Sämtliche berechneten Strukturen beruhen dabei auf der in Abb. 3.11 als gute Annäherung etablierten Kristallscheibe aus insgesamt 14 Atomlagen, deren unterste 8 Atomlagen fixiert sind. Auf der frei relaxierbaren Oberfläche dieser Kristallscheibe werden Wasserstoffatome konfiguriert, deren relative Lage zum Substrat der von MAPS verlangten PL-Besetzung in lateral kleinstmöglichen Simulationszellen entsprechen. Um die energetischen Eigenschaften gegebener Adsorptionsstrukturen  $\sigma$  zu beurteilen, wird

$$E_{\text{adso}}(\sigma) = E(\sigma) - \left( E_{\text{frei}} + n_{\text{\#H}} \frac{E_{\text{H}_2}}{2} \right) \quad (3.10)$$

mit der gesamten Energie  $E(\sigma)$ , der Energie der frei relaxierten Kristallscheibe  $E_{\text{frei}}$ , sowie dem Produkt aus der Anzahl der adsorbierten Wasserstoffatome  $n_{\text{\#H}}$  und der Bindungsenergie pro Wasserstoff in  $\text{H}_2$   $\frac{E_{\text{H}_2}}{2}$ . Bei dieser Definition ist anhand  $E_{\text{adso}}(\sigma) > 0$  unmittelbar zu erkennen, dass der adsorbierte Wasserstoff energetisch günstiger als  $\text{H}_2$  in einer als wechselwirkungsfreies Gas angenommenen Gasphase vorliegt. Außerdem folgt unmittelbar  $E_{\text{adso}}(\sigma) = 0$

Nr.	Gitterplätze	Multiplizität	Durchmesser (Å)	ECI (eV)	„DelRule“
1	0	1	-	0,2174131264	-
2	1	1	-	0,5244823143	(0,0,0;0)
3	1	1	-	0,4912219185	(0,0,0;1)
4	2	3	1,31	0,1420800816	Tabelle A.1
5	2	3	2,26	0,0388589075	Tabelle A.2
6	2	3	2,26	0,0483973388	Tabelle A.3
7	2	3	2,61	0,0107598442	Tabelle A.4
8	2	6	3,46	0,0042594822	Tabelle A.5
9	2	3	3,92	0,0200990723	Tabelle A.6
10	2	3	3,92	0,0051073129	Tabelle A.7
11	2	3	4,53	-0,0016907856	Tabelle A.8
12	2	3	4,53	0,0031789252	Tabelle A.9
13	2	6	4,71	0,0122436889	Tabelle A.10
14	2	3	5,23	0,0025848874	Tabelle A.11
15	2	6	5,69	-0,0111810961	Tabelle A.12
16	3	3	2,26	0,0166744289	Tabelle A.13
17	3	1	2,26	-0,0013399230	Tabelle A.14
18	3	3	2,26	0,0279078302	Tabelle A.15
19	3	1	2,26	-0,0206985314	Tabelle A.16
20	3	6	2,61	-0,0015544151	Tabelle A.17
21	3	6	2,61	-0,0084423427	Tabelle A.18

Tabelle 3.1: Übersicht der von MAPS gefundenen CE-Trunkierung mit Beiträgen von 21 Clustern.

für die Oberfläche bei einer Wasserstoffbelegung von  $0 \frac{\#H}{\#Be}$ .

Der MAPS-Logik folgend wurde die in Tabelle 3.1 zusammengefasste CE-Trunkierung aus insgesamt effektiv 20 berücksichtigten Clustern gefunden. Die Trunkierung beinhaltet demnach neben einem adsorptionsstrukturunabhängigen Beitrag zwei nur einen Gitterplatz umfassende Cluster für die „HCP“- und „FCC“-Positionen, zwölf je zwei Gitterplätze umfassende Cluster mit einer Länge von bis zu 5,69 Å und sechs je drei Gitterplätze umfassende Cluster mit einem Durchmesser von bis zu 2,61 Å. Neben der konventionellen Ausgabe von MAPS ist in der letzten, mit „DelRule“ überschriebenen, Spalte von Tabelle 3.1 die im letzten Absatz auf dem konkret vorliegenden PL näher beschriebene Repräsentation sämtlicher Cluster als Objekte des Typs „DelRule“ aufgezählt. Die optimierten ECI-Parameter  $E_{\alpha}$  aus Gleichung (2.73)

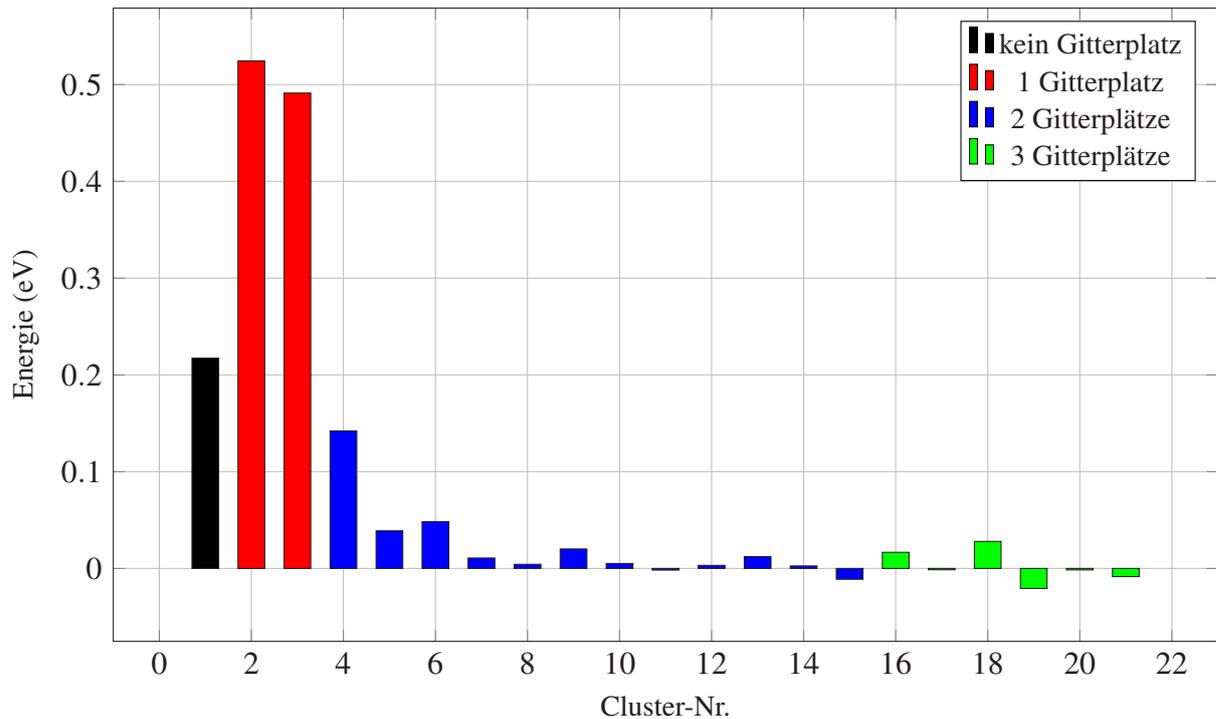


Bild 3.14: Plot der optimierten ECI-Parameter gegen die in der Trunkierung berücksichtigten Cluster in, gemäß der in Abschnitt 2.2.3 gegebenen Clusterregel, aufsteigender Komplexität wie in Tabelle 3.1.

sind für sämtliche in der Trunkierung berücksichtigten Cluster in der, durch die Clusterregel in Abschnitt 2.2.3 gegebenen, Reihenfolge aufsteigender Komplexität in Abb. 3.14 aufgetragen. Der interne Zustand von MAPS und die Eigenschaften der vorliegenden CE-Trunkierung sind mittels Plot zentraler Größen in Abb. 3.15 zusammengefasst. Dem Plot ist zu entnehmen, dass die konvexe Hülle der Grundzustandskonfigurationen wie sie laut DFT-Rechnungen vorliegen durch die CE-Trunkierung reproduziert wird. Um Widersprüche zur Grundzustandshülle aufzulösen, wurden einzelne Adsorptionsstrukturen während der Optimierung bis zu 15 mal höher gewichtet als Unproblematische. Des Weiteren ist unter den 126 Adsorptionsstrukturen keine, deren Energie mittels gefundener CE-Trunkierung unter der Grundzustandshülle vorausgesagt wird. Die gemeinsamen Grundzustandskonfigurationen (GS-Konfigurationen) dieser konvexen GS-Hülle sind in Abb. 3.16 gezeigt. Bei niedrigen Wasserstoffbelegungen bis einschließlich  $0,334 \frac{\#H}{\#Be}$  sind sämtliche Adsorptionsstrukturen in der Grundzustandshülle ausschließlich aus adsorbierten Wasserstoffatomen in „HCP“-Positionen zusammengesetzt. Bei  $0,5 \frac{\#H}{\#Be}$  ist ein erstes Wasserstoffatom auf „FCC“-Adsorptionsposition an der Grundzustandsstruktur in Abb. 3.16d beteiligt. In Abb. 3.16e ist mit dem Verschwinden einer von drei angedeuteten Bindungen sämtlicher Wasserstoffatome in „FCC“-Adsorptionspositionen bei  $0,5 \frac{\#H}{\#Be}$  eine erste Tendenz zu zweikoordinierten Adsorptionspositionen für Wasserstoff zu beobachten. Bei  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  ist in der Adsorptionsstruktur mit niedrigster Energie in Abb. 3.16f ausschließlich zweikoordiniert adsorbierter Wasserstoff zu finden, während die Berylliumatome der ersten Atom-

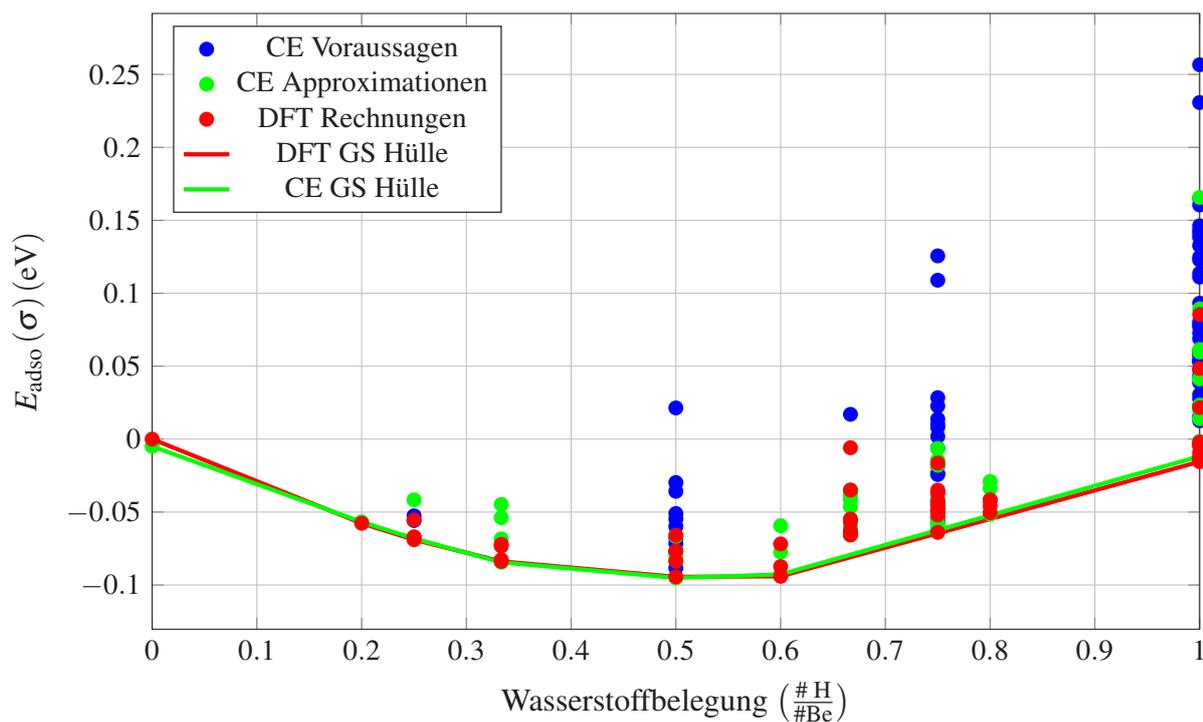


Bild 3.15: Visualisierung der gefundenen CE-Trunkierung inklusive ihrer vorhergesagten und laut VASP tatsächlichen konvexen Hülle. Energien folgen aus Gleichung (3.10), Wasserstoffbelegungen entsprechen dem Verhältnis adsorbierter Wasserstoffatome zu Berylliumatomen in der obersten Atomlage.

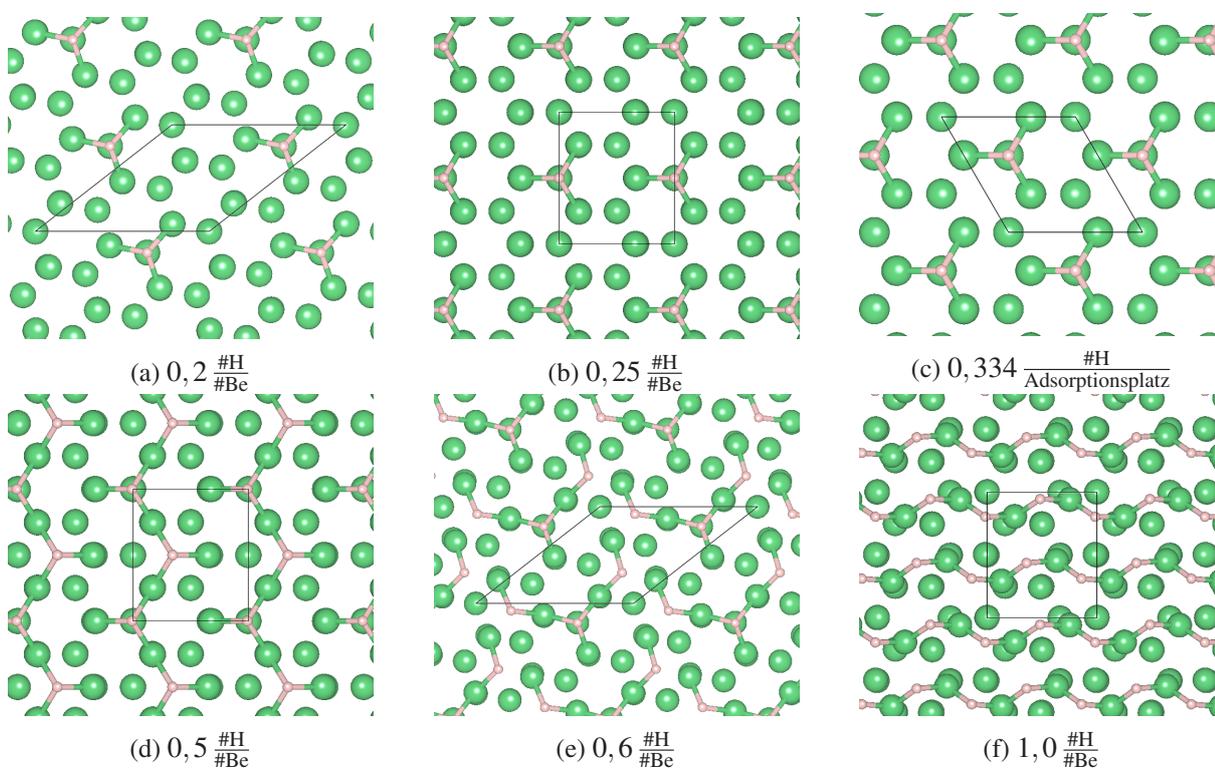


Bild 3.16: Visualisierungen der Wasserstoffkonfigurationen auf der konvexen Grundzustandshülle.

lage aus ihren idealen Kristallposition heraus relaxieren. Eine detaillierte Diskussion dieser Rekonstruktion und weiterer Phänomene im Rahmen der Auffindung einer CE-Trunkierung für dieses System ist Abschnitt 4.2 zu entnehmen.

Das wesentliche Resultat dieses Abschnitts ist die gefundene CE-Trunkierung. Sie erfasst die Abstoßung zwischen absorbierten Wasserstoffatomen, reproduziert die Grundzustandshülle und ist in dem Sinne konsistent, dass unter den vorausgesagten Energien hunderter Adsorptionsstrukturen keine Struktur mit einer Energie unter der Grundzustandshülle gefunden werden konnte. Diese CE-Trunkierung ist als Methode zur Bestimmung der Energie beliebiger Adsorptionsstrukturen ein zentraler Bestandteil der in Abschnitt 3.5 gezeigten KMC-Simulation zur Modellierung eines in Abschnitt 1.2 vorgestellten Expositionsexperiments. Für diese Simulationen bedarf es außerdem Prozesse, die eine Änderung der Adsorptionsstruktur bewerkstelligen. Das Auffinden solcher Prozesse ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

### **3.4 Zur Simulation von Expositionsexperimenten relevante atomare Prozesse an der (0001)Berylliumoberfläche**

Wie in Abschnitt 4.4 detaillierter diskutiert, schließt die unbeherrschbar große Anzahl denkbarer Prozesse eine erschöpfende Behandlung aus. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Prozesse sind daher die Resultate einer Suche, die sich auf Prozesse konzentriert, die im Kontext von Adsorptionsexperimenten wie dem am Ende von Abschnitt 1.2 Vorgestellten als besonders relevant vermutet werden. Das umfasst Prozesse, die eine Änderung der Adsorptionsstruktur durch Adsorption, Desorption und Verteilung des Wasserstoffs an der Berylliumoberfläche realisieren. Angesichts der unerschöpflich großen Anzahl denkbarer Prozesse und der, auch mittels Dimermethode durch reine Rotationsschritte noch sehr rechenzeitintensive, Sattelpunktsuchen muss für diese Rechnungen eine flachere Kristallscheibe Verwendung finden. Die Kristallscheibe muss dabei notwendigerweise ein Kompromiss zwischen der Berücksichtigung sämtlicher Relaxationseffekte der obersten Atomlagen und der dazu anfallenden Rechenzeit sein. Dazu werden in den folgenden Resultaten dieses Abschnitts die obersten neun Atomlagen der frei optimierten Kristallscheibe mit 18 Atomlagen wie in Abb. 3.10 angedeutet verwendet. Die untersten vier dieser insgesamt neun Lagen werden dabei auf ihren optimalen Positionen fixiert, wie in Abb. 3.17 an der idealen Übereinstimmung der drei so effektiv fixierten untersten Abstände erkennbar ist. Im Rahmen der zusammenhängenden Diskussion der Resultate wird die Qualität dieser Näherung in Abschnitt 4.1 eingeordnet.

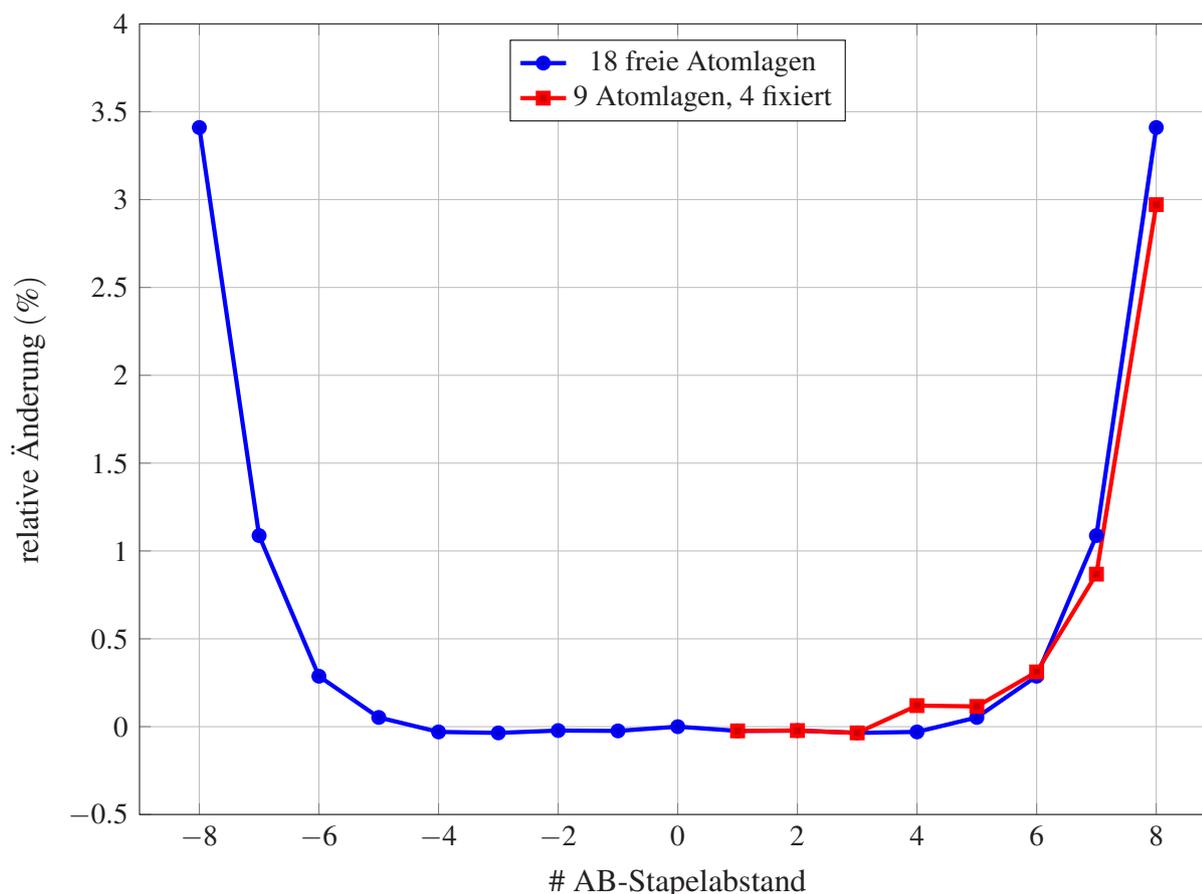


Bild 3.17: Plot der Änderung der Abstände zwischen nächsten A- und B-Atomlagen relativ zu dem innersten Abstand gegen die Entfernung des jeweiligen Abstands zu diesem zentralen Abstand für 18 symmetrisch relaxierende Atomlagen und den obersten neun mit vier fixierten Lagen.

### 3.4.1 Adsorption von Wasserstoff

Dissoziative Adsorption von Deuteriummolekülen wurde in dem, am Ende von Abschnitt 1.2 beschriebenen, Expositionsexperiment [58, 59] nicht beobachtet. Die Untersuchung dieses Aspekts gelingt nicht mit konventionellen Algorithmen zur Sattelpunktsuche, wie etwa in VTST implementiert, da es sich nicht um einen thermisch aktivierten Prozess handelt. Statt die Energielandschaft in der Umgebung des initialen Minimums abzutasten und das Minimum so mit statistischen Eigenschaften entlang einer Trajektorie mit minimaler potentieller Energie zu verlassen, sind diese Prozesse von inhärent dynamischer Natur. Daher kann dissoziative Adsorption durch mikrokanonische ab-initio Molekulardynamik-Simulationen (AIMD-Simulationen) untersucht werden. Dazu wurde ein Deuteriummolekül und eine Berylliumkristallscheibe in einem Abstand initialisiert, in dem sie zu  $t = 0$  nicht wechselwirken. Die Kristallscheibe mit in optimierter Geometrie fixierten Lagen auf der dem Deuteriummolekül abgewandten Seite ist dabei räumlich fixiert. Das Deuteriummolekül besitzt eine kinetische Energie gegenüber der Kristallscheibe von 1,0 eV. Zur Modellierung des Deuteriummoleküls wurde dabei die Mas-

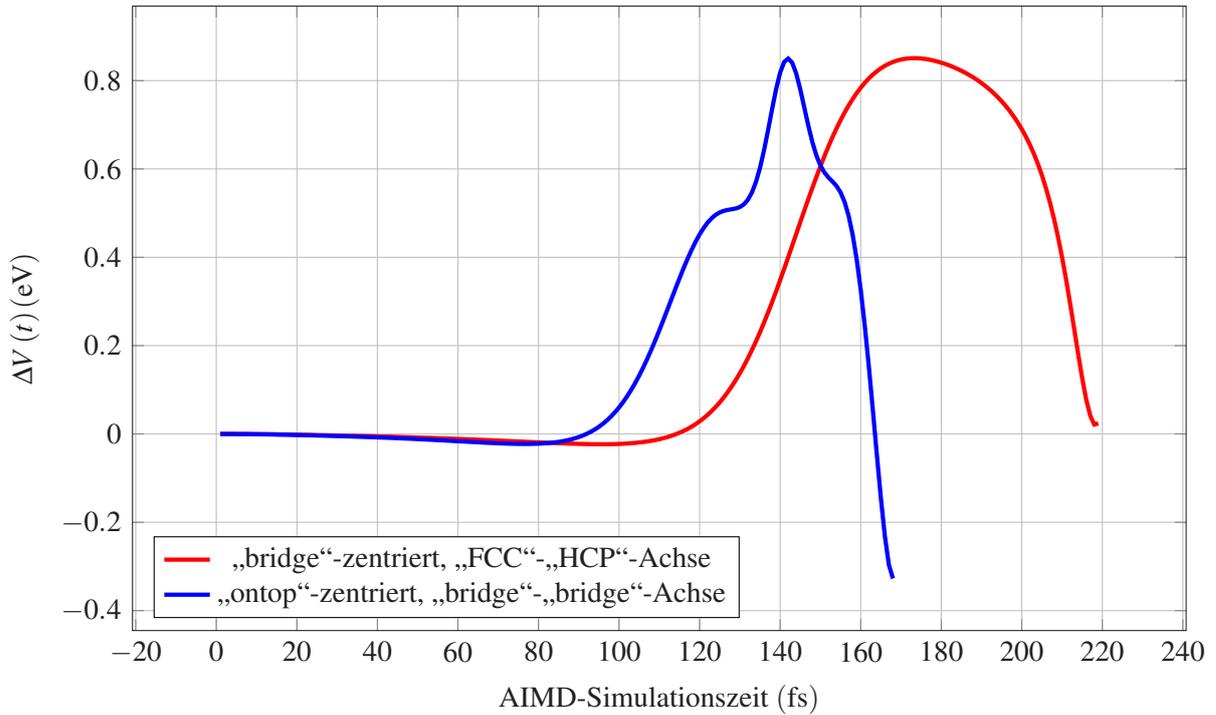


Bild 3.18: Visualisierung zweier, gemäß Gleichung (3.11) aus AIMD-Simulationen gewonnener, typischer Energiebarrierenprofile.

se mittels zu 2.0 gewähltem „POMASS“-tag korrigiert. Mikrokanonische AIMD-Simulationen erlauben es wegen der geltenden Energieerhaltung, das Profil eventuell existierender Energiebarrieren  $\Delta V(t)$  gemäß

$$\begin{aligned}
 E(t) &= E(t=0) \\
 &= T(t=0) + V(t=0) \\
 &= T(t) + V(t) \\
 \Rightarrow \Delta V(t) &:= V(t) - V(t=0) = T(t=0) - T(t) := \Delta T(t)
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

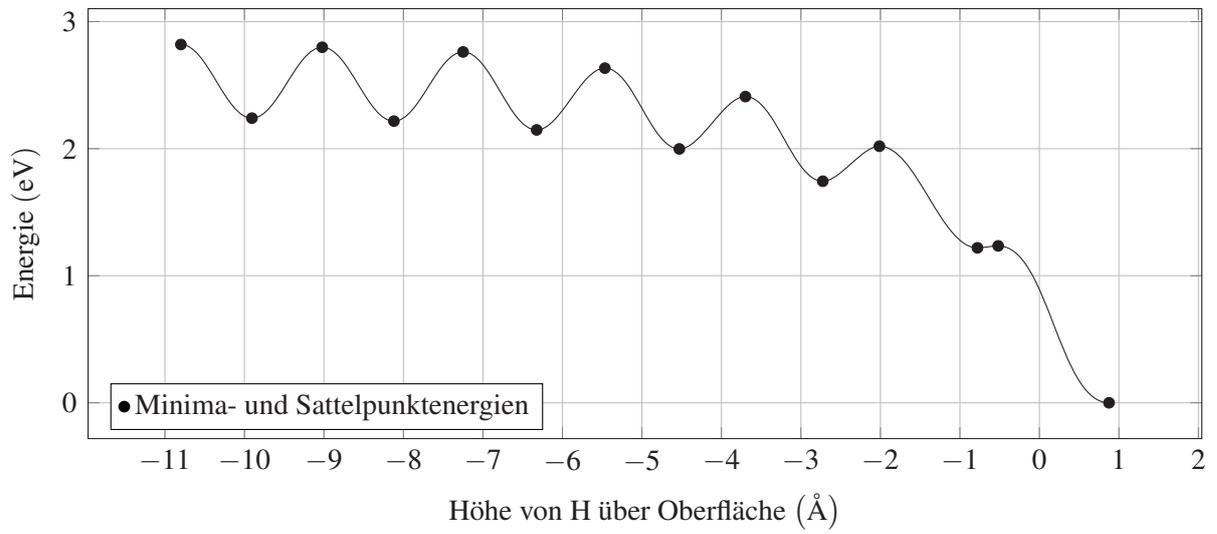
aus der Differenz von kinetischer Energie  $\Delta T(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  und zu Beginn der Simulation bei  $t=0$  direkt aus der VASP-Ausgabe zu bestimmen. Abbildung 3.18 zeigt die so gefundenen Profile zweier typischer Barrieren mit unterschiedlicher Orientierung und relativer Lage bei Ausrichtung der Molekülachsen in einer gemeinsamen Ebene parallel zum Substrat. Die AIMD-Simulationen wurden dabei nach Überwindung der Dissoziationsbarriere abgebrochen, da die anschließende Übertragung der kinetischen Energie von den adsorbierenden Wasserstoffatomen auf das Substrat für den interessierenden Sachverhalt irrelevant ist. Den Profilen ist zu entnehmen, dass beide Profile ein Maximum von etwas mehr als 0,8 eV durchlaufen. Die Orientierung der Molekülachse parallel zur Berylliumoberfläche ist dabei der günstigste, gefundene Fall, während eine orthogonale Orientierung der Molekülachse zum Substrat nach

einer vorübergehenden Trennung des Moleküls nicht in einer Adsorption des Deuteriums resultiert. Die Simulationen bestätigen somit den qualitativen Befund des Experiments, wonach keine messbare dissoziative Adsorption stattfindet. Analoge AIMD-Simulationen für atomaren Wasserstoff führen auf eine barrierefreie Adsorption, wie sie auch aus den experimentellen Befunden [58, 59] gefolgert wird.

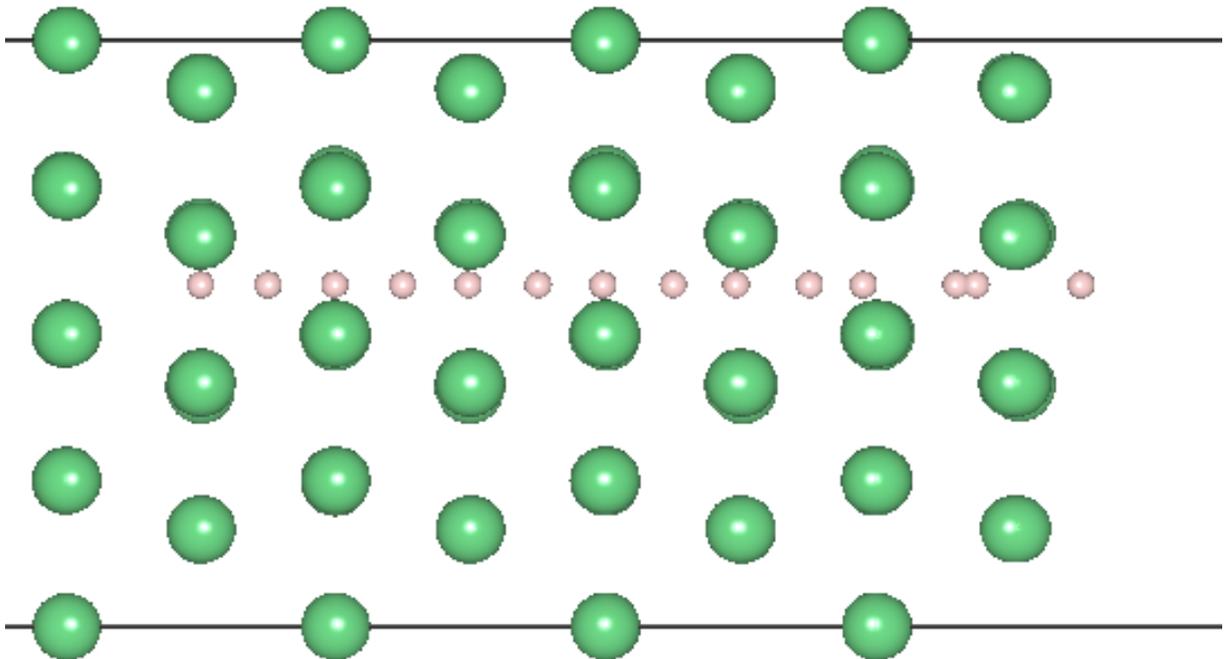
Die wesentlichen Resultate dieses Abschnitts sind die qualitativ reproduzierten experimentellen Befunde [58, 59] zur Deuteriumadsorption. Dazu gehört eine nicht messbare, da durch hohe Energiebarrieren gehemmte, dissoziative Adsorption von Deuteriummolekülen und eine ungehemmt stattfindende Adsorption atomaren Deuteriums ohne jede Energiebarriere. Diese Befunde führen zur Implementierung atomarer Adsorptionsprozesse, wie sie in Abschnitt 3.5.1 detailliert dargelegt ist.

### **3.4.2 Verteilung von adsorbiertem Wasserstoff**

Grundsätzlich ist als Teil der Verteilung von Wasserstoff auch eine Diffusion von Wasserstoff in das Innere des Berylliumsubstrats denkbar. Das würde eine Verringerung der Wasserstoffbelegung ohne Desorptionsprozesse ermöglichen. Zur Beurteilung der Relevanz derartiger Prozesse wurde ein solcher Abstieg eines isoliert adsorbierten Wasserstoffatoms mittels Diffusion nachvollzogen. Dazu wurde exemplarisch einer von vielen denkbaren Diffusionswegen durch interstitielle Wasserstoffpositionen im Inneren des Berylliums hindurch ermittelt. Der betrachtete Diffusionsweg entspricht einer Diffusion des Wasserstoffs durch eine Abfolge absteigend aneinander angrenzender Oktaedralpositionen. Die mit diesen Positionen assoziierten, lokalen Energieminima sind durch Sattelpunkte getrennt. Diese Sattelpunkte sind mit dem Passieren des Wasserstoffs durch basale Berylliumlagen, die zwei senkrecht aneinander grenzende Oktaedralpositionen voneinander trennen, assoziiert. Abbildung 3.19 zeigt das Energieprofil entlang des Diffusionspfads in Abb. 3.19a und alle dabei durchlaufenen Minima- und Sattelpunkt-konfigurationen in Abb. 3.19b. Die Referenzenergie von 0,0 eV ist in „FCC“-Position isoliert adsorbierter Wasserstoff auf einem lateral  $4 \times 4$  Einheitszellen großen Oberflächenausschnitt. Das Relaxationsprofil der verwendeten Kristallscheibe entspricht dem in Abb. 3.10 gezeigten freien Fall mit 18 Atomlagen, wobei die untersten 9 Atomlagen in optimierter Geometrie fixiert wurden. Beide Visualisierungen dokumentieren einen erwarteten Absättigungseffekt mit wachsender Entfernung von der Berylliumoberfläche. Minimum- und Richtung Oberfläche benachbarte Sattelpunkt-konfigurationen rücken mit abnehmendem Abstand zur Oberfläche weiter zusammen. Die deutliche Absenkung der Energie zeigt einerseits, dass die freie Basaloberfläche eine effektive Senke für im Beryllium gelösten Wasserstoff ist, deren Attraktion über mehrere Berylliumlagen reicht. Andererseits ist damit auch nicht zu erwarten, dass signifikante Teile von Wasserstoff von der Oberfläche in den Kristall hinein diffundieren. Mit angenommener



(a) Energieprofil entlang des Diffusionspfads.



(b) Überlagerung sämtlicher Minima- und Sattelpunktconfigurationen auf dem Diffusionspfad.

Bild 3.19: Visualisierungen der Diffusion eines Wasserstoffatoms von und zu einer freien Basaloberfläche.

Diffusionssprung	minimales $\Delta E$ [eV]	maximales $\Delta E$ [eV]	freies $\Delta E$ [eV]
„FCC“ $\rightarrow$ „HCP“, Abb. 3.20	0,03, Abb. 3.20c	0,21, Abb. 3.20c	0,18, Abb. 3.20b
„HCP“ $\rightarrow$ „FCC“, Abb. 3.20	0,07, Abb. 3.20a	0,32, Abb. 3.20a	0,21, Abb. 3.20b

Tabelle 3.2: Zusammenfassung von Energiebarrieren für Oberflächendifusionsprozesse mit den in Abb. 3.20 visualisierten Sattelpunktgeometrien.

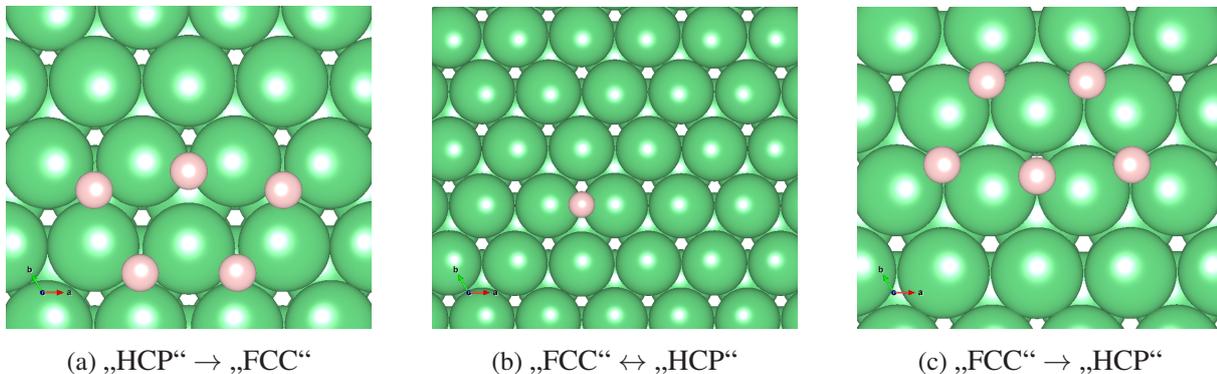


Bild 3.20: Visualisierungen von Sattelpunktkonfigurationen der betrachteten Grenzwerte für Oberflächendifusionsprozesse mit den Energiebarrieren in Tabelle 3.2.

Boltzmann-Verteilung wird bei Zimmertemperatur (300 K) lediglich ein Wasserstoffatom im ersten Minimum unter der Oberfläche gegenüber etwa  $1,0 \cdot 10^{21}$  in „FCC“-Positionen adsorbierter Wasserstoffatome erwartet. Bei den tatsächlich herrschenden 200 K des in Abschnitt 3.5 simulierten Expositionsexperiment vergrößern sich die Verhältnisse der Besetzung von erstem und letztem berücksichtigten Minima unter der Oberfläche und der Adsorptionsposition auf je 1 zu  $3,2 \cdot 10^{32}$  und  $2,0 \cdot 10^{57}$ . Diffusionsprozesse von der Oberfläche in den Kristall werden daher im Folgenden zwecks Modellierung des Expositionsexperiments nicht weiter verfolgt.

Laterale Verteilung adsorbierter Wasserstoffatome wird durch Oberflächendifusion realisiert. Dazu werden insgesamt drei grundsätzlich verschiedene Grenzfälle betrachtet. Im ersten Fall wird ein Diffusionsprozess eines isoliert adsorbierten Wasserstoffatoms ohne jede zusätzliche Besetzung seiner unmittelbaren Nachbarschaft durch weitere Wasserstoffatome betrachtet. Die anderen beiden Grenzfälle ergeben sich aus den maximalen Wasserstoffkonzentrationen in der unmittelbaren Nachbarschaft. Dazu werden jeweils fünf unmittelbar angrenzende „FCC“- oder „HCP“-Adsorptionspositionen besetzt. Tabelle 3.2 und Abb. 3.20 fassen die aus diesen initialen Energieminima mittels Dimermethode ermittelten Resultate in Form von ermittelten Energiebarrieren und mit ihnen assoziierten Sattelpunktkonfigurationen zusammen. Der zweiten Spalte in Tabelle 3.2 sind sehr kleine Barrieren für Diffusionsprozesse zu entnehmen, bei denen ein adsorbiertes Wasserstoffatom sich aus einer unmittelbaren Nachbarschaft von vielen weiteren Wasserstoffatomen entfernt. Damit ist klar, dass die Abstoßung von adsorbiertem Wasserstoff untereinander für eine sehr effektive Auflösung lokaler Ansammlungen durch Diffusionspro-

zesse sorgt.

Wesentliche Resultate dieses Abschnitts sind ein Verständnis für Prozesse, die adsorbierten Wasserstoff auf der Oberfläche verteilen. Die durch Energiebarrieren gemäß Abb. 3.19a stark gehemmte Diffusion von adsorbiertem Wasserstoff von der Oberfläche in den Kristall führt auf eine entkoppelte Betrachtung der Oberflächenprozesse im Rahmen der KMC-Simulation in Abschnitt 3.5. Die von der Wasserstoffbelegung in unmittelbarer Nachbarschaft abhängigen Oberflächendiffusionsprozesse wie in Tabelle 3.2 zusammengefasst müssen in der folgenden KMC-Simulation konsistent mit der verwendeten, in Abb. 3.13 visualisierten, CE-Trunkierung implementiert werden. Da die CE-Trunkierung ersichtlich langreichweitiger ist, muss sichergestellt werden, dass eine konsistente Energieoberfläche betrachtet wird, um korrekte Bestzungswahrscheinlichkeiten zu simulieren. Die implementierte Wahl der Barrieren wird daher für sämtliche tatsächlich berücksichtigte Prozesse in Abschnitt 3.5.1 im Detail erläutert.

### 3.4.3 Desorption von Wasserstoff

Zum Auffinden assoziativer Desorptionsprozesse wird erneut die Dimermethode herangezogen. Ähnlich zur Betrachtung der Diffusionsprozesse auf der Oberfläche im letzten Abschnitt, werden die drei Grenzfälle von isoliert adsorbierten Wasserstoffatomen und jeweils maximalen Belegungen auf „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen in direkter Nachbarschaft berücksichtigt.

Für den freien Fall von isoliert adsorbiertem Wasserstoff ergeben sich je zwei in unmittelbar benachbarten „FCC“- und „HCP“-Positionen adsorbierte Wasserstoffatome als initiale Adsorptionskonfiguration. Für die assoziative Desorption von „HCP“-Positionen ergibt sich eine Desorptionsbarriere von 1,50 eV aus der Differenz von Sattelpunkts- und Minimumenergie. Die mit diesen Minimum und Sattelpunkten assoziierten Konfigurationen werden in Abb. 3.21 visualisiert. Abbildung 3.21a und Abb. 3.21c zeigen eine Plan- und Profilerspektive der Minimalkonfiguration, Abb. 3.21b und Abb. 3.21d die gleichen Perspektiven der Sattelpunkt Konfiguration. Es ist zu erkennen, dass die Wasserstoffatome sich wie bei assoziativer Desorption erwartet aufeinander zu bewegen, während sie sich von der Kristalloberfläche entfernen. Auffällig ist die laterale Bewegung beider Wasserstoffatome auf die zentrale „ontop“-Position unmittelbar über dem zentralen Berylliumatom in der ersten Atomlage der Oberfläche. Eine analoge Suche zur Auffindung eines MEP für assoziative Desorption von Wasserstoff aus zwei nächsten „FCC“-Positionen war nicht erfolgreich. Eine assoziative Desorption aus zwei nächsten „FCC“-Adsorptionsplätzen heraus konnte für den Fall von zwei weiteren Wasserstoffatomen in zwei „FCC“-Adsorptionsplätzen in direkter Nachbarschaft gefunden werden. Die Konfiguration im Energieminimum und Sattelpunkt sind in Abb. 3.22 visualisiert. Die aus den mit diesen

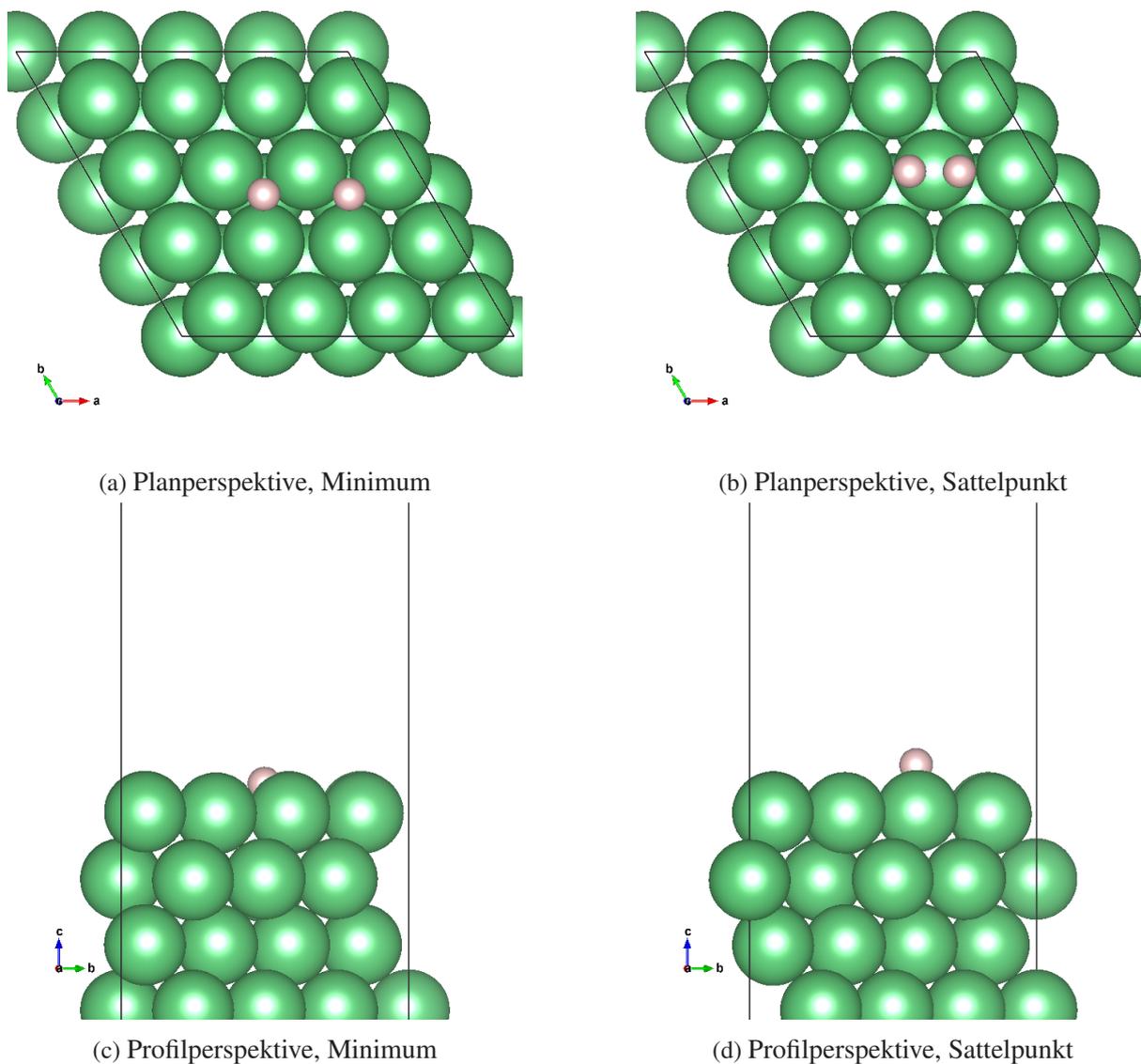


Bild 3.21: Visualisierungen von Sattelpunkt- und Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus unmittelbar benachbarten „HCP“-Adsorptionsplätzen.

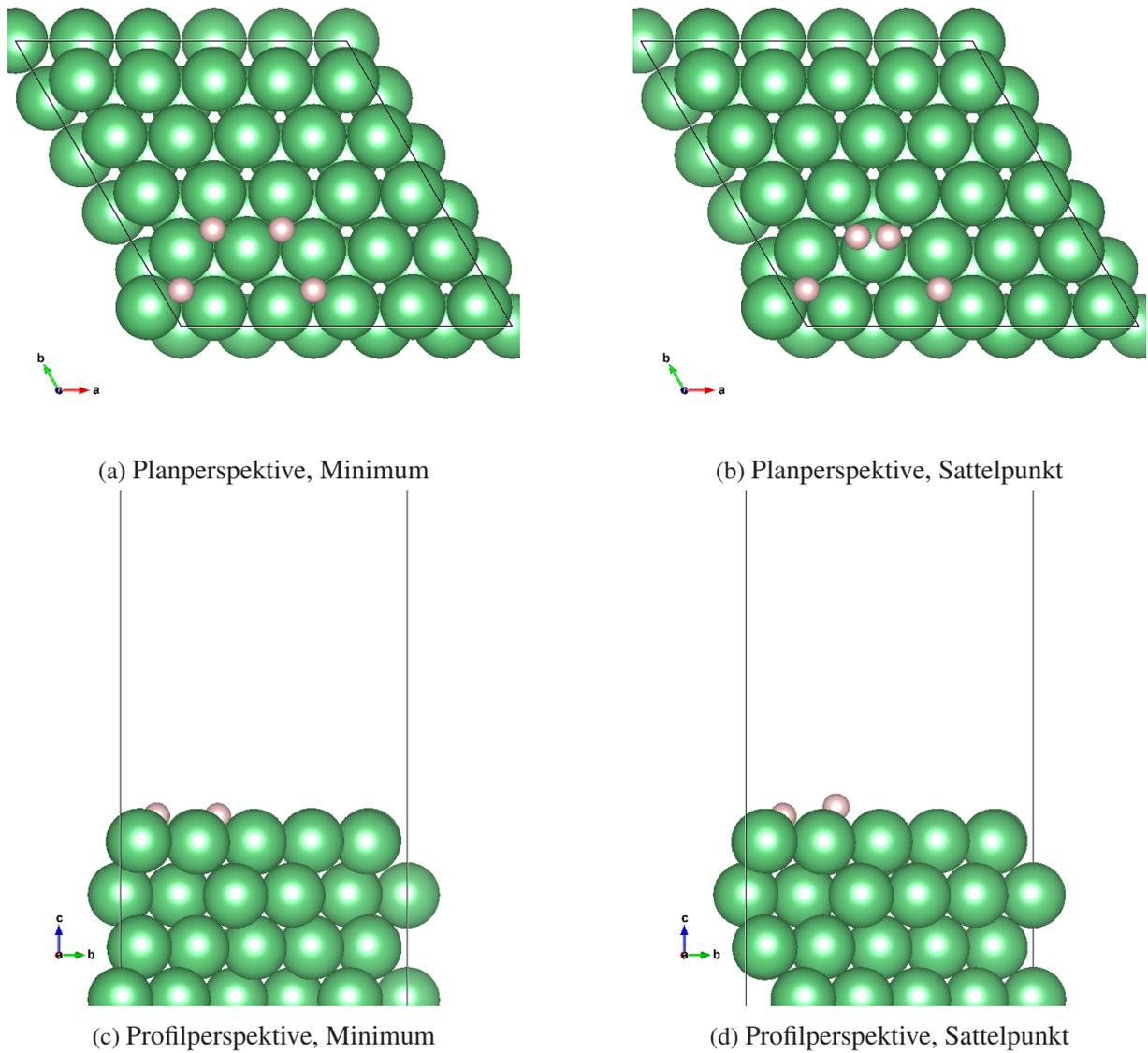


Bild 3.22: Visualisierungen von Sattelpunkt- und Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus unmittelbar benachbarten „FCC“-Adsorptionsplätzen bei simultaner Wasserstoffbelegung in zwei unmittelbar angrenzenden „FCC“-Plätzen.

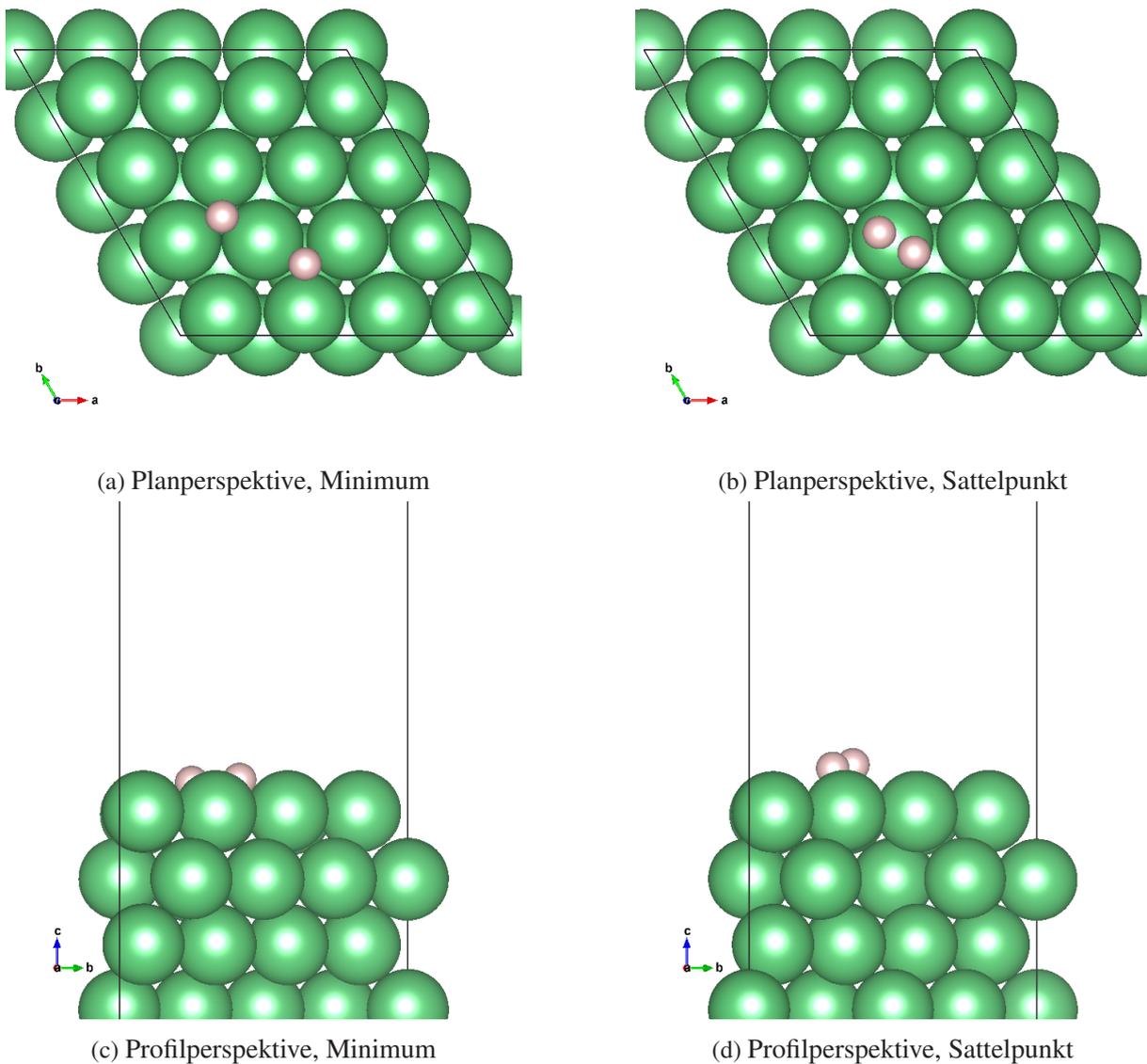


Bild 3.23: Visualisierungen von Sattelpunkt- und Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus am zweitnächsten benachbarten „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen.

Konfigurationen assoziierten Energien resultieren in einer Energiebarriere von 1,34 eV für assoziative Desorption.

Mit der beobachteten Attraktion der „ontop“-Position des zentralen Berylliumatoms in der ersten Atomlage wird eine initiale Konfiguration mit einer zentralen „ontop“-Position unmittelbar zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen interessant. Die Konfiguration mit dieser Eigenschaft bei kleinstmöglichem Abstand zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen entspricht der zweitnächsten Möglichkeit, Wasserstoffatome in je einer „HCP“- und „FCC“-Position zu positionieren. Diese, laut struktureller Minimierung mit einem entsprechenden Energieminimum assoziierte, Konfiguration ist in Abb. 3.23a und Abb. 3.23c visualisiert. Die Sattelpunktkonfi-

guration auf dem MEP der assoziativen Desorption aus dieser Konfiguration ist in den gleichen Plan- und Profilerspektiven in Abb. 3.23b und Abb. 3.23d gezeigt. Die mit diesen Konfigurationen assoziierten Energien resultieren in einer Energiebarriere von 1,52 eV. Damit ist die Barriere für assoziative Desorption von in Abständen von 2,26 Å und 2,61 Å adsorbierten Wasserstoffatomen fast unverändert.

Um zwei auf je zwei nächstmöglichen „HCP“- oder „FCC“-Gitterplätzen adsorbierte Wasserstoffatome existieren acht „HCP“- oder „FCC“-Gitterplätze in gleicher Distanz. Die Visualisierungen dieser strukturell nicht optimierten Konfigurationen für die „HCP“- und „FCC“-Belegung in Abb. 3.24b und Abb. 3.24a zeigen diesen Sachverhalt. Eine solche Nachbarschaft hat eine Ausdehnung von drei Gittervektoren, wobei eine hinreichend große Distanz zu periodischen Bildern der Nachbarschaft gewahrt werden muss, um die Relaxation einzelner Wasserstoffatome aus ihrer Adsorptionsposition heraus zu ermöglichen. Daher sind lateral größere Simulationszellen von mindestens fünf Einheitszellen in lateraler Richtung zu berücksichtigen. Die Stabilität beider Nachbarschaftsbelegungen wurde durch strukturelle Optimierungen entsprechender Oberflächenbelegungen mittels VASP untersucht, wobei eine Konvergenztoleranz von maximal  $1,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{Å}}$  zugelassen wurde. Dabei resultiert, dass lediglich fünf auf „FCC“-Plätzen adsorbierte Wasserstoffatome in der direkten Nachbarschaft von zwei, auf „FCC“-Plätzen adsorbierten, Wasserstoffatomen stabil sind, wie in der Visualisierung der strukturell optimierten Konfiguration in Abb. 3.24d nachvollzogen werden kann. Analog resultiert für den Fall von auf „HCP“-Plätzen adsorbierten Wasserstoffatomen aus der gleichen strukturellen Optimierung eine maximale Nachbarschaftsbelegung von sieben adsorbierten Wasserstoffatomen, wie in der Visualisierung der strukturell optimierten Konfiguration in Abb. 3.24c nachvollzogen werden kann.

Diese Vorarbeiten motivieren die im Folgenden gewählten, maximalen Wasserstoffbelegungen in der unmittelbaren Nachbarschaft zweier auf „HCP“- oder „FCC“-Positionen adsorbierter Wasserstoffatome. In Abb. 3.25a und Abb. 3.25c sind Visualisierungen der korrespondierenden Konfigurationen auf „HCP“-Positionen gezeigt, während Abb. 3.25b und Abb. 3.25d die resultierende Konfiguration auf „FCC“-Positionen zeigt. Aus den mit diesen Konfigurationen assoziierten Energieminima wurden Sattelpunktsuchen mittels Dimermethode unternommen. Die dazu gewählte, initiale Hyperrichtung in der „MODECAR“-Datei wurde dabei als eine Bewegung der zwei zentral adsorbierten Wasserstoffatome aufeinander zu und von der Kristallscheibe weg initialisiert. Auf diese Weise ergeben sich für beide Fälle Sattelpunkt Konfigurationen von assoziativen Desorptionsprozessen, auf denen die Rechnungen mit einer Toleranz von  $0,01 \frac{\text{eV}}{\text{Å}}$  konvergieren. Diese resultierenden Sattelpunkt Konfigurationen sind in den bereits in Abb. 3.25 verwendeten Perspektiven in Abb. 3.26 gezeigt. In Abb. 3.26a und Abb. 3.26c sind Visualisierungen der Sattelpunkt Konfigurationen aus „HCP“-Positionen heraus gezeigt, während Abb. 3.26b und Abb. 3.26d die Sattelpunkt Konfiguration aus „FCC“-Positionen heraus zeigt.

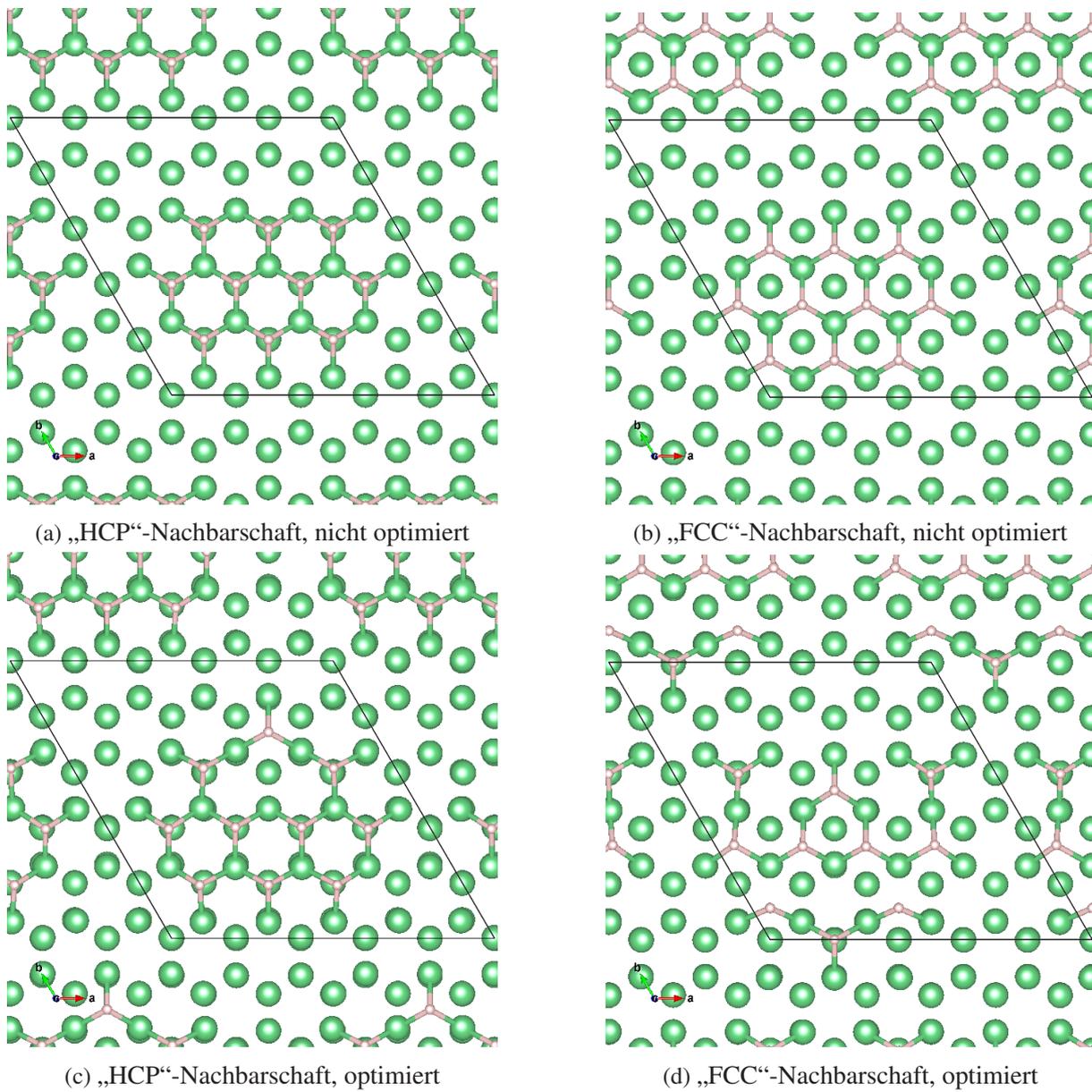


Bild 3.24: Visualisierungen der Konfigurationen mit größtmöglicher Anzahl in unmittelbarer Nachbarschaft adsorbierter Wasserstoffatome in „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen.

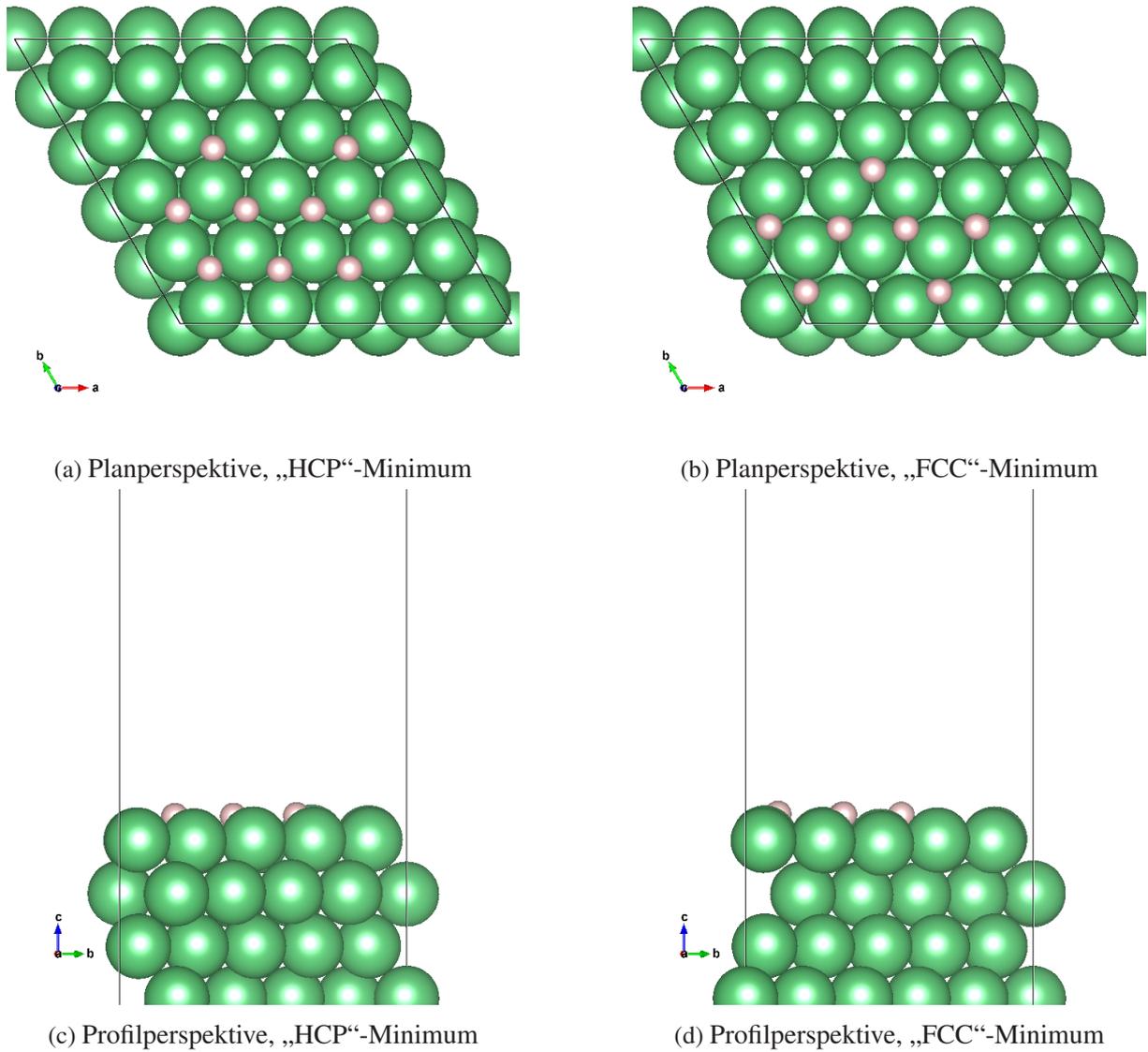


Bild 3.25: Visualisierungen von Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus am zweitnächsten benachbarten „HCP“- und „FCC“-Plätzen mit maximal belegten Nachbarschaften.

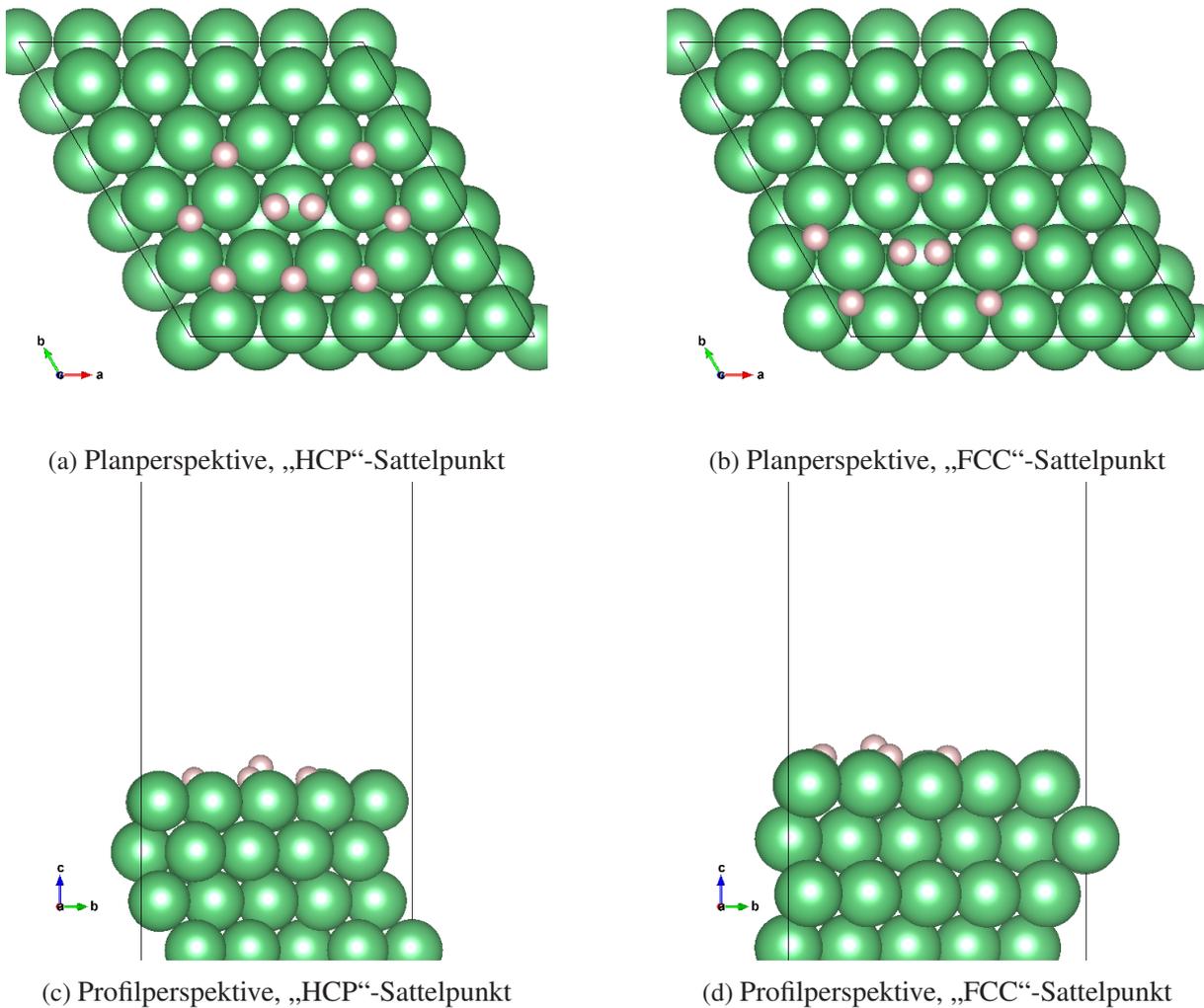


Bild 3.26: Visualisierungen von Sattelpunktconfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus am zweitnächsten benachbarten „HCP“- und „FCC“-Plätzen mit maximal belegten Nachbarschaften.

Die Energien in den Minimum- und Sattelpunktconfigurationen resultieren in Energiebarrieren von 0,96 eV für die Desorption aus der „FCC“-Konfiguration und 0,94 eV aus der „FCC“-Konfiguration heraus.

Wird der Wasserstoff in gemäß Abb. 3.24 instabile Konfigurationen gezwungen, beispielsweise durch eine global hohe Wasserstoffbelegung von fast  $1 \frac{\#H}{\#Be}$ , stellt sich eine Rekonstruktion der ersten Atomlage des Berylliums ein. Derartige Rekonstruktionen sind bereits in der Grundzustandskonfiguration für  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  auf der konvexen Hülle wie in Abb. 3.16f gezeigt aufgetreten. Rechnungen auf lateral größeren Oberflächen zeigen, dass sich bei derartigen Rekonstruktionen, anders als in Abb. 3.16f, typischerweise vereinzelt Wasserstoffatome zentral über je drei Berylliumatomen der ersten Atomlage finden lassen. Ein typisches Beispiel für eine Konfiguration mit derartiger Rekonstruktionen ist in Abb. 3.27a und Abb. 3.27c in Plan- und Profilspektive visualisiert. Eine Sattelpunktsuche führt mit einer Konvergenztoleranz von  $0,01 \frac{eV}{\text{\AA}}$  auf die in

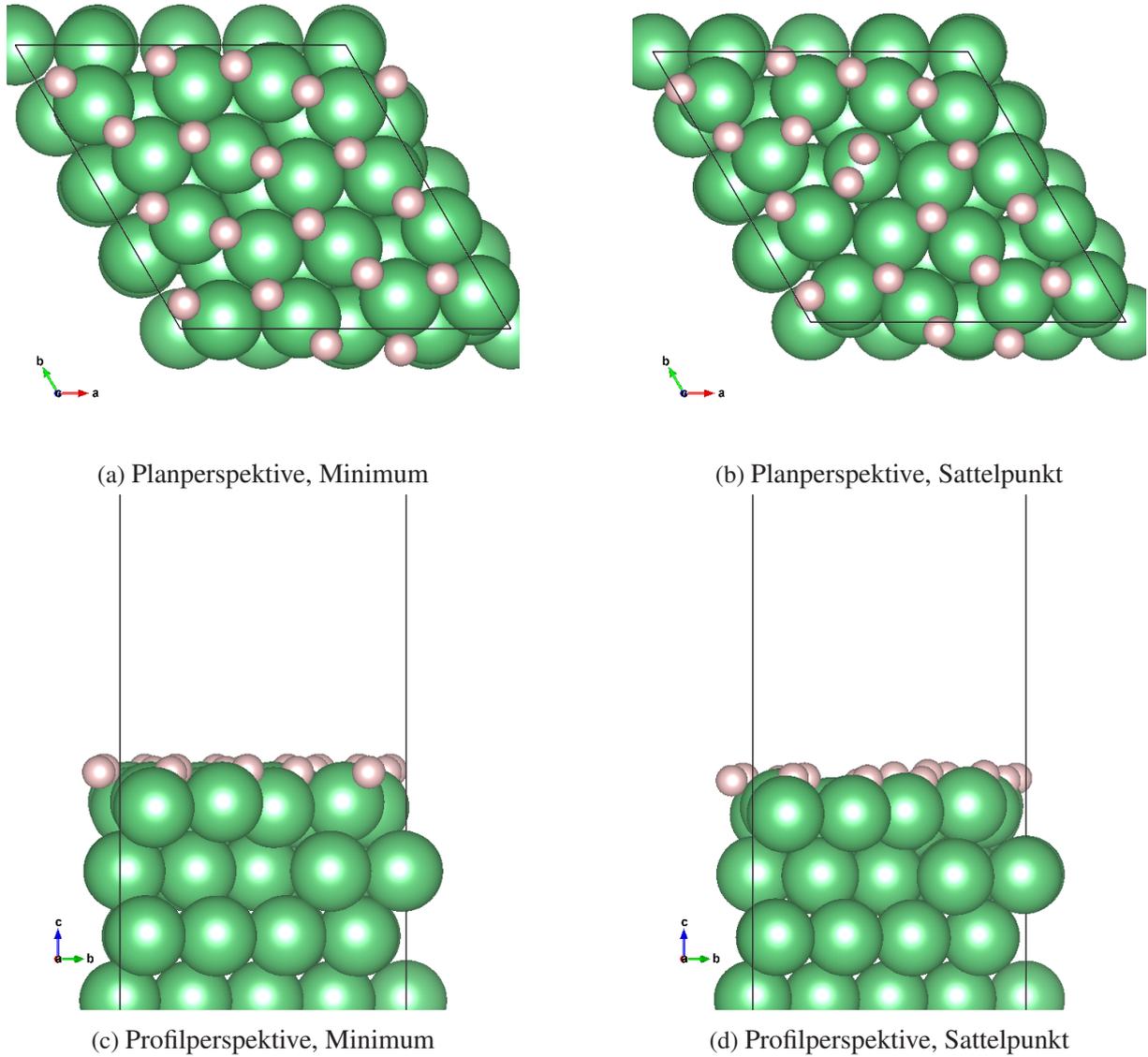


Bild 3.27: Visualisierungen von Sattelpunkt- und Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus einer typisch rekonstruierten Berylliumoberfläche mit  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$ .

Beschreibung	kleinste Energiebarriere [eV]	größte Energiebarriere [eV]
2,,FCC“, minimale Distanz	0,96; Abb. 3.26b, Abb. 3.26d	1,44; Abb. 3.22
2,,HCP“, minimale Distanz	0,94; Abb. 3.26a, Abb. 3.26c	1,50; Abb. 3.21
„HCP“+„FCC“; Abb. 3.23		1,52
Rekonstruktion; Abb. 3.27		0,97

Tabelle 3.3: Zusammenfassung gefundener Energiebarrieren für assoziative Desorption von idealen Berylliumoberflächen.

Abb. 3.27b und Abb. 3.27d in Plan- und Profilspektive visualisierten Sattelpunkt Konfigurationen. Die assoziierten Minimum- und Sattelpunktenergien resultieren in diesem Fall in einer Barriere von 0,97 eV für assoziative Desorption.

Damit ergibt sich insgesamt das in Tabelle 3.3 zusammengefasste Szenario hinsichtlich assoziativer Desorption von adsorbierten Wasserstoffatomen von der idealen Berylliumoberfläche. Es konnten demnach Desorptionsbarrieren zwischen 0,94 eV und 1,52 eV für die assoziative Desorption gefunden werden. Damit sind die kleinsten Energiebarrieren unerwartet hoch und eine ausführliche Diskussion dieses Punkts findet im Kontext denkbarer, weiterer Prozesse in Abschnitt 4.4.2 statt.

Abgesehen von der assoziativen Desorption adsorbierter Wasserstoffatome wurde ein weiterer qualitativ andersartiger Mechanismus zur effektiven Desorption von adsorbiertem Wasserstoff gefunden. In Abschnitt 3.4.1 wurde mittels AIMD-Simulationen festgestellt, dass eine hohe Energiebarriere von mehr als 0,8 eV für die dynamische Dissoziation von Deuteriummolekülen beim Auftreffen auf die Berylliumoberfläche existiert. Mittels analoger AIMD-Simulationen stellte sich außerdem heraus, dass keine Barriere für die Adsorption atomaren Wasserstoffs auf der freien Berylliumoberfläche existiert. Weitere derartige AIMD-Simulationen für atomares, auf eine Berylliumoberfläche mit einer hohen Deuteriumbelegung von  $1,0 \frac{\#^2\text{H}}{\#\text{Be}}$  treffendes, Deuterium offenbaren effektive Desorptionsmechanismen. Trifft ein Deuteriumatom in, oder in unmittelbarer Nähe von, bereits mit Deuterium belegten Adsorptionsplätzen auf, ergeben sich Trajektorien wie in Abb. 3.30 als Überlagerung sämtlicher Konfigurationen solcher AIMD-Simulationen visualisiert. In den AIMD-Simulationen mit der gezeigten Trajektorie traf das Deuteriumatom in unmittelbarer Nachbarschaft zu adsorbiertem Deuterium bei  $1,0 \frac{\#\text{D}}{\#\text{Be}}$  und auf einem isoliert besetzten „FCC“-Adsorptionsplatz auf. Im in Abb. 3.28 gezeigten Fall der hohen Deuteriumbelegung wurde es von einem adsorbiertem Deuteriumatom abgelenkt und hinreichend schnell gegen ein anderes Deuteriumatom geleitet, um die elektrostatische Abstoßung zu überwinden. Das so abgelenkte Projektil desorbiert anschließend zusammen mit dem adsorbierten Deuteriumatom als Deuteriummolekül. Im in Abb. 3.29 gezeigten Fall des auf einem

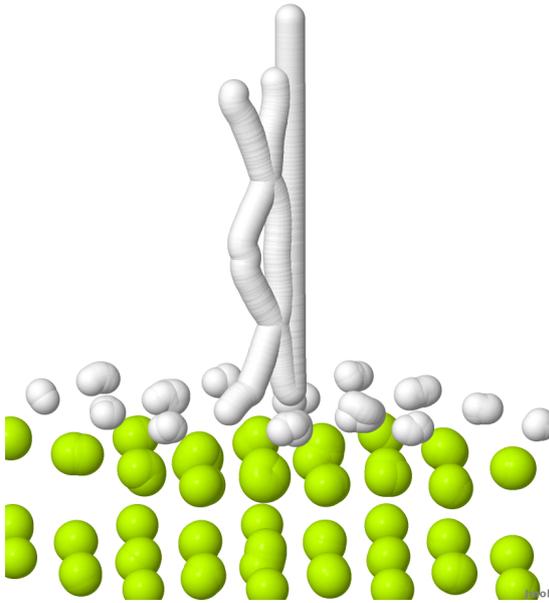


Bild 3.28: Effektive Desorption nach Auftreffen von atomarem Deuterium auf einer mit  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  belegten Oberfläche.

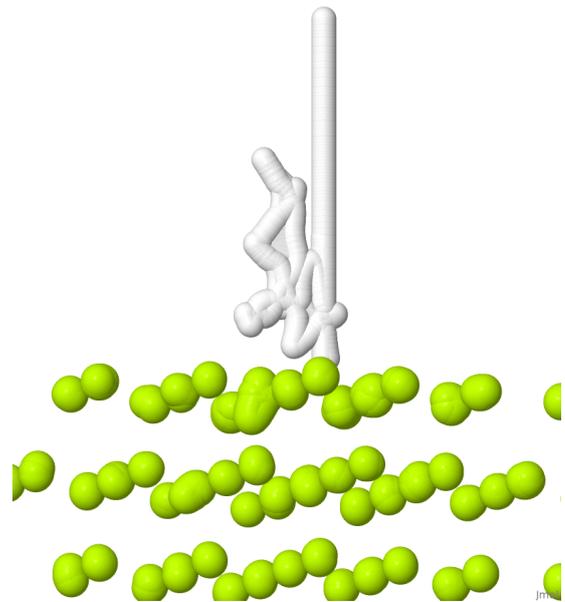


Bild 3.29: Effektive Desorption nach Auftreffen von atomarem Deuterium auf einen mit Deuterium besetzten „FCC“-Adsorptionsplatz.

Bild 3.30: Überlagerung sämtlicher Konfigurationen in Trajektorien von AIMD-Simulation effektiver Desorption nach Auftreffen atomarem Deuteriums.

isoliert belegten „FCC“-Adsorptionsplatz auftreffenden Deuteriumatoms wird unmittelbar ein Molekül gebildet, das anschließend desorbiert.

Die wesentlichen Resultate dieses Abschnitts sind zahlreiche Prozesse, die zu Desorption von der idealen Berylliumoberfläche führen. Neben den gefundenen Barrieren werden die mit den Barrieren assoziierten Konfigurationen verwendet, um physikalisch plausible Prozessbeschreibungen zu formulieren. Die dazu gemäß Abschnitt 3.5.1 implementierten Prozesse sind integraler Teil der resultierenden KMC-Simulation, deren Resultate in Abschnitt 3.5.2 gezeigt sind.

### 3.5 KMC-Simulation eines Expositionsexperiments

Die in den vorigen Abschnitten des Kapitels gezeigten Resultate sind die Grundlage der in diesem Abschnitt gezeigten KMC-Simulation. Zur Implementierung dieser KMC-Simulation herangezogene Resultate sind insbesondere die CE-Trunkierung zur Energieabschätzung in Abschnitt 3.3 und die atomaren Prozesse in Abschnitt 3.4.1, Abschnitt 3.4.2 und Abschnitt 3.4.3. Dazu wird im Folgenden zunächst die tatsächliche Implementierung sämtlicher Prozesse erläutert, bevor anschließend das Resultat der mit diesen Prozessen erzeugten KMC-Simulation eines Expositionsexperiments vorgestellt wird.

### 3.5.1 Prozessimplementierungen

Die Prozessimplementierungen sind grundsätzlich so gewählt, dass eine physikalisch plausible Übernahme der in Abschnitt 3.4.1, Abschnitt 3.4.2 und Abschnitt 3.4.3 vorgestellten Resultate aus DFT-Simulationen in die nächsthöhere Ebene der Multiskalensimulation gewährleistet ist. Ein subtiler Sonderfall ist dabei die in Abschnitt 4.3 diskutierte Instabilität von mit Wasserstoff besetzten, unmittelbar benachbarten „FCC“- und „HCP“-Gitterplätzen. Diese Instabilität findet durch die in der Diskussion beschriebene Handhabung keine explizite Berücksichtigung in der Energieabschätzung mittels CE-Trunkierung. Außerdem findet sie wegen eben dieser Instabilität auch keine explizite Berücksichtigung in der Untersuchung von Oberflächendiffusion in Abschnitt 3.4.2. Stattdessen wurde eine von den folgenden Prozessen gänzlich getrennte Sonderbehandlung dieser nächstmöglichen Nachbarschaften im Rahmen von instantanen Prozessen implementiert. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erwähnt, erlaubt die KMC-Implementierung instantane Prozesse erschöpfend mit absoluter Präzedenz gegenüber sämtlichen gewöhnlichen Prozessen, wie sie in diesem Abschnitt noch beschrieben werden, auszuführen. In der hier betrachteten Arbeit wurde ein instantaner Diffusionsprozess implementiert. Die Implementierung dieses instantanen Diffusionsprozesses erzeugt immer dann einen ausführbaren Prozess, wenn ein adsorbiertes Wasserstoffatom erstens mindestens ein nächstmöglich adsorbiertes Wasserstoffatom um sich herum hat und zweitens die Anzahl der nächstmöglich benachbarten Wasserstoffatome durch einen Diffusionssprung verringert würde. Der letzte Teil dieses Kriteriums verhindert eine endlose Erzeugung immer weiterer instantaner Prozesse, die eine erschöpfende Ausführung der Prozesse in dieser Menge verhindern würde. Eine erschöpfende Ausführung einer nach dieser Logik erzeugter Menge von instantanen Prozessen minimiert daher die Anzahl nächstmöglicher Nachbarn, noch bevor die eigentliche Systemdynamik durch die folgenden gewöhnlichen Prozesse fortgesetzt wird. Diese Prozesse werden instantan genannt, da ihre Ausführung nicht zum Fortschreiten der Simulationszeit durch das Ausführen regulärer Prozesse wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben beiträgt. Für instantane Prozesse sind ferner keine sinnvollen Prozessraten definiert. Daher kann die erschöpfende Ausführung immer durch gleichverteilt gewählte Prozesse aus der Menge erfolgen und eine hierarchische Auswahl wie unter den regulären Prozessen mit unterschiedlichen Raten ist nicht erforderlich.

#### Atomare Adsorption und effektive Desorption

Der Beschreibung des Expositionsexperiments[58] ist zu entnehmen, dass effektive, atomare Flüsse von  $\Phi_{\text{atom}} = 5,0 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$  zu modellieren sind. Das einfache Produkt dieses Flusses mit der Hälfte der Fläche einer Oberflächeneinheit zelle ergibt gemäß

$$R_{\text{atom}} = \Phi_{\text{atom}} \cdot \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} a_0^2 \quad (3.12)$$

mit  $a_0$  aus Gleichung (3.2) die Rate, mit der Deuteriumatome auf einem beliebigen Adsorptionsplatz auftreffen. Wie in Abschnitt 3.4.1 und Abschnitt 3.4.3 festgestellt, löst ein Auftreffen eines Deuteriumatoms abhängig von der Besetzung des Gitterplatzes und dessen Nachbarschaft eine einfache Adsorption oder effektive Desorption aus. Dieser Tatsache wird Rechnung getragen, indem diese atomaren Prozesse für jeden Gitterplatz fünf mögliche Systemmanipulationen implementiert. Ist der Gitterplatz besetzt, modelliert das Entfernen des adsorbierten Atoms einen effektiven Desorptionsprozess wie in Abb. 3.28. Ist der Gitterplatz und mindestens ein unmittelbarer Nachbarplatz frei, wird durch das Besetzen des Gitterplatzes atomare Adsorption modelliert. Dabei können bis zu zwei instantane Diffusionsprozesse erzeugt werden, die vor der nächsten KMC-Iteration ausgeführt werden, um die so möglicherweise entstandenen nächstmöglichen Nachbarn wie oben beschrieben soweit möglich wieder zu trennen. Ist der Gitterplatz frei und sind sämtliche drei nächstmöglichen Nachbarplätze belegt, so werden drei Prozesse mit je einem Drittel der gemäß Gleichung (3.12) berechneten Rate erzeugt. Jeder dieser Prozesse modelliert durch das Entfernen des adsorbierten Wasserstoffs auf dem jeweiligen Nachbarplatz einen effektiven Desorptionsprozess wie in Abb. 3.29. Bei jeder dieser Möglichkeiten wird demnach die Belegung genau eines Gitterplatzes verändert. Abbildung 3.31 visualisiert, welche Prozesse diesen Typs an welchen Gitterplätzen in der Folge der Belegungsänderung eines gegebenen Gitterplatzes in der nächsten Iteration verunmöglicht oder möglich werden können. Rote beziehungsweise blaue Pfeile deuten jeweils Prozesse an, die durch die Änderung der Besetzung eines „HCP“- beziehungsweise „FCC“-Gitterplatzes beeinflusst werden. Die Richtung der Pfeile sind das Resultat der internen Repräsentation möglicher Systemmanipulationen mittels einer „exec id“ genannten natürlichen Zahl und drücken eine Abhängigkeit des potentiellen Prozesses von der Besetzung des Platzes am Ende des Pfeils aus.

Der kleinen Anzahl von Pfeilen in einer kompakten Umgebung um die veränderten Gitterplätze herum ist unmittelbar zu entnehmen, dass diese Prozesse lediglich einen relativ geringen Aufwand zur Prozessbuchhaltung erzeugen. Dies ist insbesondere deshalb der Fall, da, anders als bei den Prozessen der Oberflächendiffusion, keine Energieabhängigkeit vorliegt.

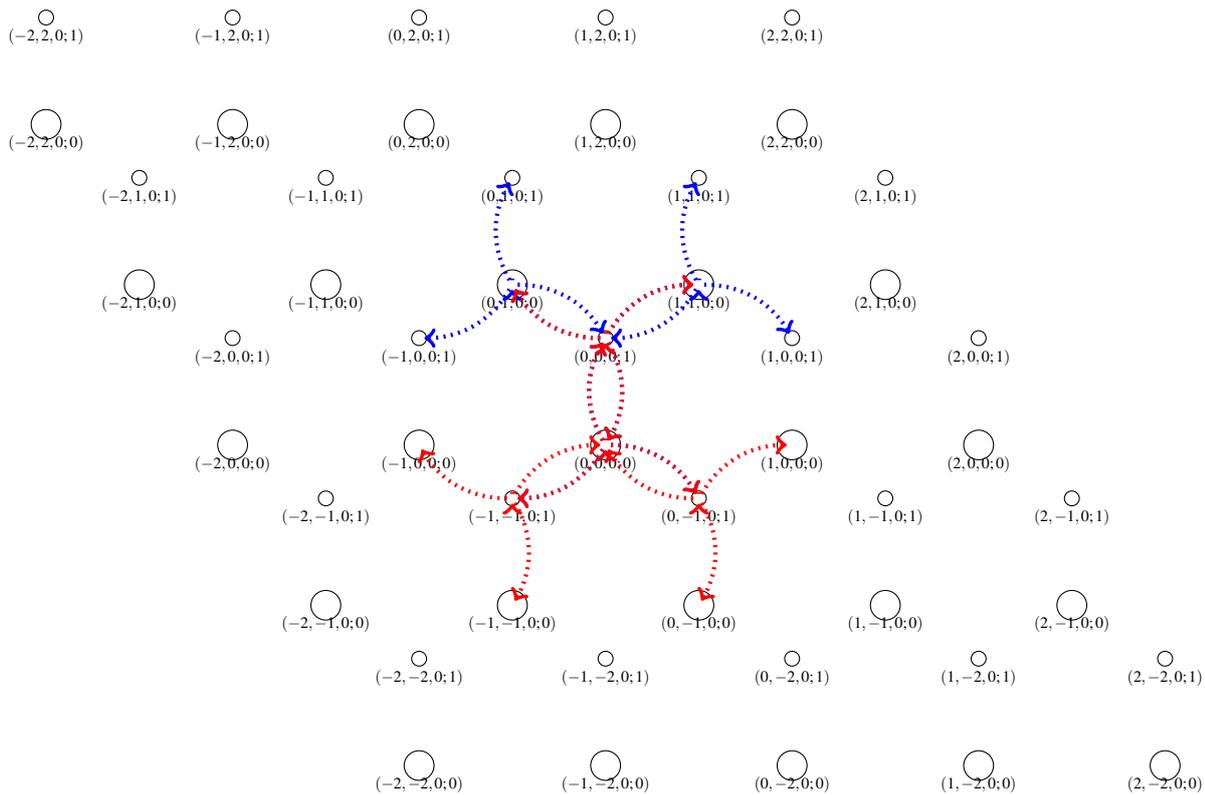


Bild 3.31: Visualisierung der zu iterierenden Umgebung zur Korrektur potentiell veränderter Prozesse durch auftreffende Deuteriumatome.

### Assoziative Desorption

Die relevanten DFT-Resultate zur assoziativen Desorption sind in Abschnitt 3.4.3 zusammengefasst. Assoziative Desorption wird durch die paarweise Entfernung von Wasserstoff aus nächstmöglichen „HCP“- oder „FCC“-Positionen modelliert. Diese thermischen Prozesse werden wie die Oberflächendiffusion als Arrhenius-Form gemäß

$$R_{\text{deso}} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{deso}}}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

mit  $\nu$  wie in Gleichung (2.56) am Ende von Abschnitt 2.1.3 und  $\Delta E_{\text{deso}}$  mit der folgenden linearen Interpolation angesetzt. Tabelle 3.3 fasst die bestimmten Energiebarrieren für assoziative Desorption zusammen. Die gefundenen Barrieren für derartige, assoziative Desorption sind zwischen 0,97 eV und 1,50 eV hoch. Dabei sind die kleinsten Barrieren zu überwinden, wenn viel Wasserstoff in der Nachbarschaft adsorbiert ist. Das ist bei sieben Wasserstoffatomen in „HCP“-Positionen wie in Abb. 3.25a und Abb. 3.25c, sowie bei der Oberflächenrekonstruktion in Abb. 3.27 mit einer Wasserstoffbelegung von  $1,0 \frac{\text{\#H}}{\text{\#Be}}$ .  $\Delta E_{\text{deso}}$  wird für Desorption von „FCC“- und „HCP“-Positionen gemäß der Belegung der acht Nachbarschaftsplätze entsprechend den in Tabelle 3.3 interpoliert. Wird mehr Wasserstoff als laut Abschnitt 3.4.3 als stabil

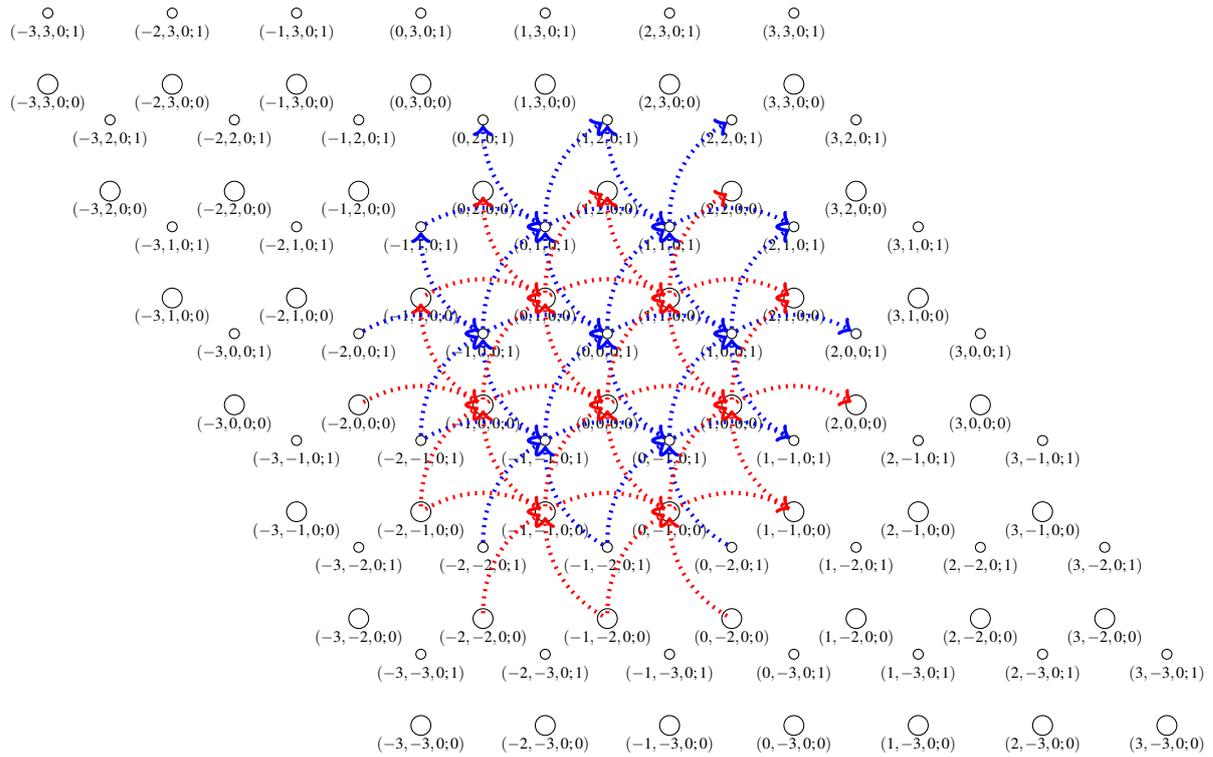


Bild 3.32: Visualisierung der zu iterierenden Umgebung zur Korrektur potentiell veränderter assoziativer Desorptionsprozesse.

festgestellt, wird in beiden Fällen die Barriere von der rekonstruierten Oberfläche verwendet. Abbildung 3.34 gibt einen Eindruck von der Umgebung, über die bei Änderung der Besetzung eines Gitterplatzes zu iterieren ist. Rote Pfeile sind mit der Besetzungsänderung des zentralen „HCP“-Gitterplatzes assoziiert, Blaue mit der Änderung auf der „FCC“-Position.

#### Diffusion auf der Oberfläche

Die relevanten DFT-Resultate zur Oberflächendiffusion sind in Abschnitt 3.4.2 zusammengefasst. Oberflächendiffusion wird durch den Austausch der Besetzung zweier nächstmöglicher Gitterplätze modelliert. Die Rate für diesen thermisch aktivierten Prozess wird in Arrhenius-Form gemäß

$$R_{\text{diff}} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{diff}}}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

mit dem präexponentiellen Faktor  $\nu$  gemäß der Abschätzung am Ende von Abschnitt 2.1.3 und  $\Delta E_{\text{diff}}$  wie folgt berücksichtigt. Die Diffusionsbarriere ist gemäß

$$\Delta E_{\text{diff}} = \Delta E' + \max\{E_{\text{pre}}, E_{\text{post}}\} - E_{\text{pre}} \quad (3.15)$$

mit den Energien  $E_{\text{pre}}$  vor und  $E_{\text{post}}$  nach dem Diffusionsprozess, sowie einer von der unmittelbaren Nachbarschaft abhängigen Barriere  $\Delta E'$  abhängig. Zur Ermittlung von  $\Delta E'$  wird eine einfache lineare Interpolation angesetzt. Dabei wird der Fall ohne weitere Wasserstoffatome in den vier angrenzenden Gitterplätzen wie in Abb. 3.20b und der Fall mit maximaler Wasserstoffbelegung in allen vier angrenzenden Gitterplätzen wie in Abb. 3.20a und Abb. 3.20c herangezogen. Die Barrieren dieser Extremfälle sind für Diffusionsprozesse von „FCC“- oder „HCP“-Gitterplätzen in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die einfache lineare Interpolation wird dabei für die vier Nachbarplätze durchgeführt, die an den Wasserstoff in der Lage mit höherer Energie grenzen. Diese komplexe Berechnung der Diffusionsbarriere ist sehr aufwändig, sichert aber die mikroskopische Reversibilität. Zum einen musste für diese Formulierung eine Möglichkeit implementiert werden um nur eine vorläufige Energieänderung ohne die Korrektur der Prozesse zu erzeugen. Zum anderen ergibt sich eine höhere Laufzeitkomplexität, da die energieabhängige Barriere zwangsläufig eine Abhängigkeit von der langreichweitigen CE-Trunkierung wie in Abb. 3.13 gezeigt bedeutet. Abbildung 3.33 zeigt die Reichweite der zur Prozessverwaltung zu überprüfenden Umgebungen bei der Änderung der Besetzung eines „HCP“- oder „FCC“-Gitterplatzes. Die blauen Pfeile sind mit Diffusionsprozessen assoziiert, die wegen der Änderung in der „FCC“-Positionen überprüft werden müssen. Analog entsprechen die roten Pfeile den möglicherweise geänderten Prozessen durch eine Veränderung der Besetzung in der „HCP“-Position.

Die Energiebarrieren für Diffusionsprozesse in Tabelle 3.2 beinhalten mit 0,03 eV extrem niedrige Barrieren, was gemäß Gleichung (3.14) in Prozessen mit extrem hohen Raten resultiert. Gleichzeitig zeigt Tabelle 3.3 Barrieren für assoziative Desorption von mindestens 0,97 eV, was gemäß Gleichung (3.13) zu Prozessen mit entsprechend geringeren Raten führt. So ergibt sich bei 200 K wie in den Desorptionsexperimenten [58, 59] für Prozessraten gemäß Tabelle 3.3 und Gleichung (3.13) mit diesen minimalen Barrieren ein Verhältnis von knapp  $5 \cdot 10^{22}$ . Selbst für die höchste Diffusionsbarriere von 0,32 eV für einen Diffusionssprung in die Nähe von vier adsorbierten Wasserstoffatome wie in Abb. 3.20a ergibt sich ein Verhältnis von über  $2 \cdot 10^{16}$ . Damit liegen praktisch nicht zu bewältigende Unterschiede in den Größenordnungen der Prozessraten vor, wenn Oberflächendiffusion und Desorption simultan berücksichtigt werden sollen. Deshalb ermöglicht die Implementierung der Oberflächendiffusion eine frei wählbare Konstante auf die Barriere sämtlicher dieser Prozesse zu addieren. Die Implikationen dieser etablierten Lösung des wohlbekanntes Problems zu großer Unterschiede in den Größenordnungen der Prozessraten [41] werden im Kontext der Diskussion der im folgenden Abschnitt gezeigten Resultate der KMC-Simulation in Abschnitt 4.5.2 erläutert.

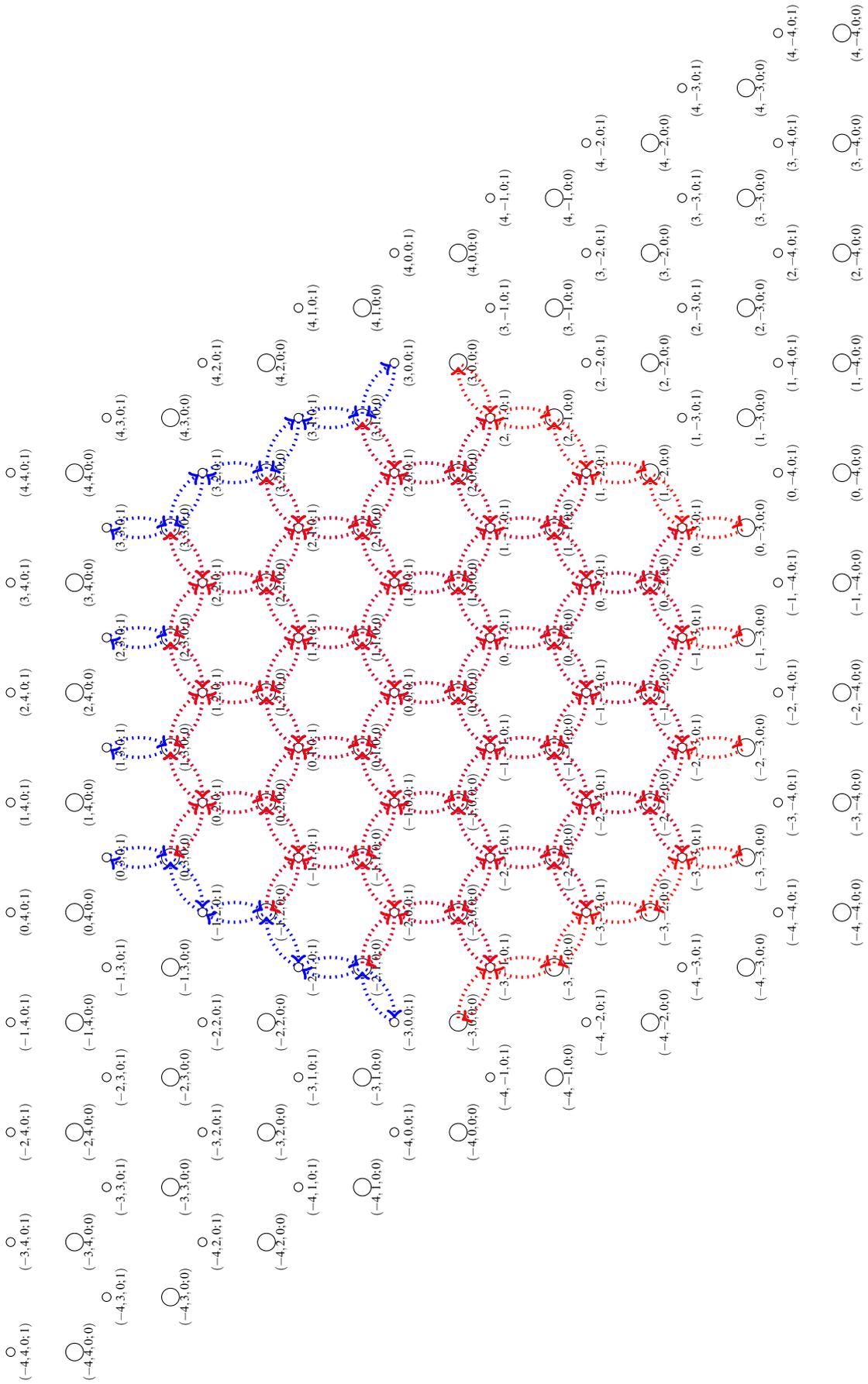


Bild 3.33: Visualisierung der zu iterierenden Umgebung zur Korrektur modifizierter Diffusionsprozesse bei Änderung der Besetzung eines „FCC“-Gitterplatzes.

### 3.5.2 Die resultierende KMC-Simulation

Die KMC-Simulation umfasst sämtliche Prozesse, deren Implementierung der Beschreibung im letzten Abschnitt folgt. Eine geeignete Größe, deren Reproduktion einen starken Hinweis auf ein vollständiges Bild der simultan ablaufenden atomaren Prozesse gibt, ist die Wasserstoffbelegung als Funktion der Exposition. Die experimentell ermittelte Wasserstoffbelegung als Funktion der Exposition ist in Abb. 1.21b gezeigt. Für die verbundenen, gefüllten Kreise dieser Grafik wurde das Integral unter den TPD-Spektren in Abb. 1.21a verwendet. Die darunter befindlichen Kreise entsprechen einer Korrektur um das Integral unter der Parallelverschiebung gegenüber der Ausgangssituation nach den klaren Peaks in Abb. 1.21a. Um die gleiche Funktion als Resultat aus KMC-Simulationen zu erhalten wurde ein einfaches „DataLogger“-Objekt implementiert, das die Gesamtzahl des adsorbierten Wasserstoffs in jeder Iteration speichert. Als einzig relevantes Objekt dieses Typs ist sein Abbruchkriterium einer Simulationszeit  $t \geq 1600$  s das alleinige Kriterium zum Simulationsabbruch. Diese Begrenzung der Simulationszeit ist mit der in Abschnitt 3.5.1 Rate der auftreffenden Deuteriumatome gemäß Gleichung (3.13) äquivalent zu einer Exposition von 80L. Neben dem Fluss der Deuteriumatome zur Oberfläche  $\Phi_{\text{atom}}$  ist der Beschreibung des Experiments [58] zu entnehmen, dass nach einer Exposition von 1L eine Wasserstoffkonzentration von  $1,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  gemessen wurde. Damit ergibt sich bei konstantem  $\Phi_{\text{atom}}$  eine Expositionszeit von 20s für 1L, womit die veranschlagten 1600s für eine Exposition von 80L resultieren. Das PL, auf dem die Simulationen stattfinden, besteht aus 20000 „HCP“- und „FCC“-Gitterplätzen mit periodischen Randbedingungen. Da die Probe im Experiment vor der Deuteriumexposition gründlich gereinigt und angelassen wurde [59], werden sämtliche Gitterplätze in allen Simulationen mit Leerstellen initialisiert, womit die initiale Wasserstoffkonzentration  $0 \frac{\text{\#H}}{\text{\#Be}}$  ist. Wie am Ende von Abschnitt 3.5.1 erläutert, sind Oberflächendifusionsprozesse um viele Größenordnungen schneller als die anderen Prozesse. Daher wurden mehrere Simulationen mit drastisch abgebremsten Diffusionsprozessen unternommen, indem Konstanten zwischen 0,4eV und 0,5eV auf sämtliche Barrieren dieser Prozesse addiert wurden. Abbildung 3.34 zeigt eine Visualisierung der vom einzigen „DataLogger“-Objekt gespeicherten Wasserstoffkonzentration zusammen mit den experimentell ermittelten Größen aus Abb. 1.21b. Die roten und grünen Graphen entsprechen dem, von den Experimentatoren laut Veröffentlichung [59] abgeschätzten, relativen Fehler von 20%. Es ist ersichtlich, dass die simulierte und gemessene Entwicklung der Wasserstoffkonzentration mit steigender Exposition bis zu 4L, bis auf eine etwas zu kleine Steigung der sich bis dahin einstellenden Geraden, eine gute Übereinstimmung zeigt. Bei Expositionen von etwa 5L bis 40L ergibt sich eine zunächst schnell wachsende Diskrepanz zwischen Experiment und KMC-Simulation. In diesem Intervall überschätzt die KMC-Simulation die Wasserstoffkonzentration immer drastischer und deutet eine Absättigung bei Konzentrationen von etwas mehr als  $0,35 \frac{\text{\#D}}{\text{\#Adsorptionsplätze}} = 0,7 \frac{\text{\#D}}{\text{\#Be}}$  kurz vor einer Exposition von 40L an. Im Expositionsintervall zwischen 40L und 80L wird die Differenz

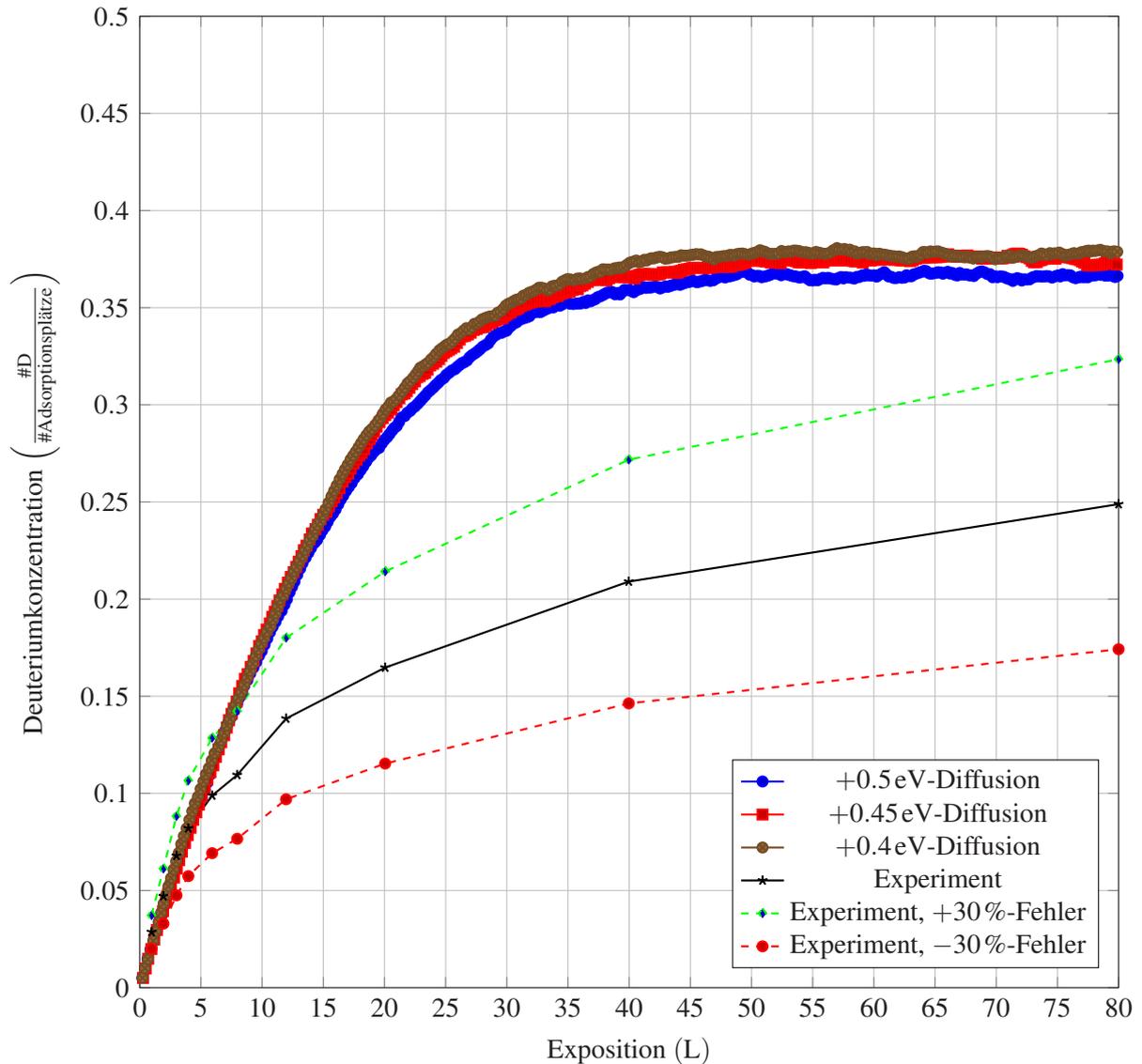


Bild 3.34: Plot der aus Abb. 1.21b digitalisierten, experimentell ermittelten Wasserstoffbelegung als Funktion der Exposition und der Resultate der KMC-Simulationen.

zwischen Simulation und Experiment wieder etwas kleiner. Die experimentelle Deuteriumkonzentration zeigt hier weiterhin moderate Zuwächse, während die simulierte Konzentration eine Absättigung auf etwa  $0,375 \frac{\#D}{\#Adsorptionsplätze} = 0,75 \frac{\#D}{\#Be}$  zwischen 40L und 50L vollendet. Bei 80L endet die Simulation mit der, seit einer Exposition von etwa 50L, zuvor abgesättigten Deuteriumkonzentration von  $0,75 \frac{\#D}{\#Be}$  und liegt damit deutlich oberhalb des von den Autoren der Expositionsstudien abgeschätzten Fehlers von 30% [58, 59]. Die experimentell ermittelte Konzentration erreicht nach einer Exposition von 80L etwa  $0,249 \frac{\#D}{\#Adsorptionsplätze} = 0,498 \frac{\#D}{\#Be}$  und deutet ebenfalls eine Absättigung an. Eine ausführliche Diskussion dieser Resultate ist in Abschnitt 4.5.2 zu finden.

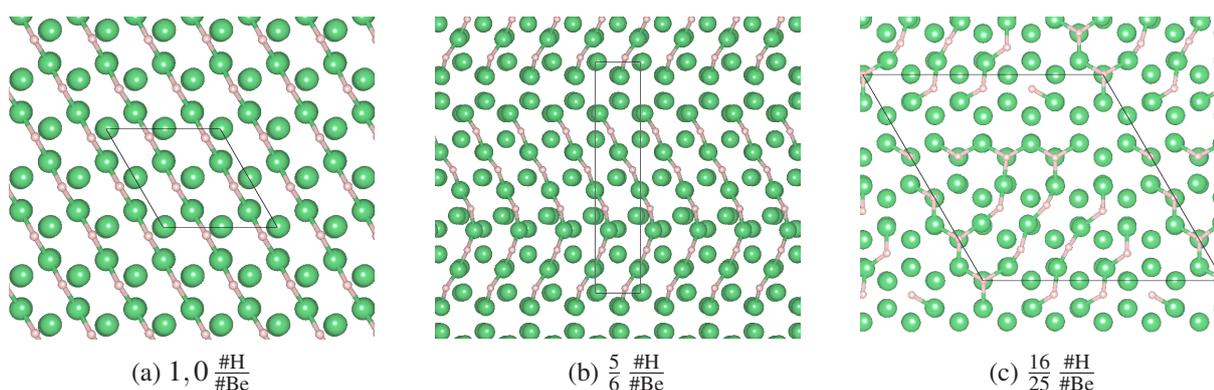


Bild 3.35: Repräsentative Auswahl relaxierter Adsorptionsstrukturen mit gegenüber dem Beryllium zwei-koordiniertem Wasserstoff bei variablen Wasserstoffkonzentrationen.

### 3.6 Erscheinung von Berylliumdihydrid-Polymeren

Im Rahmen diverser (M)MAPS-Anwendungen zur Auffindung einer CE-Trunkierung wurde bei hohen Wasserstoffkonzentrationen wiederholt das Phänomen von Wasserstoff mit nur zwei statt drei nächsten Nachbarn in der obersten Berylliumatomlage beobachtet. Neben der Konfiguration mit  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  auf der Grundzustandshülle in Abb. 3.16f, bei der außerdem die obersten Berylliumatome aus ihrer Kristallposition ausgelenkt sind, zeigen Abb. 3.35a und Abb. 3.35b weitere Beispiele ohne Auslenkung der obersten Berylliumatome und mit einer kleineren Wasserstoffkonzentration von  $\frac{5}{6} \frac{\#H}{\#Be}$ . Um auszuschließen, dass dieses Phänomen ein Artefakt periodischer Randbedingungen, und damit unendlich ausgedehnter Strukturen, ist, wurde eine isolierte Insel mit hoher Wasserstoffkonzentration in „FCC“-Gitterplätzen strukturell optimiert. Die in Abb. 3.35c gezeigte, so resultierende Konfiguration zeigt endlich ausgedehnte Flächen derart orientierter Wasserstoffatome auf der Oberfläche. Wird unterhalb einer Oberfläche mit einer Konzentration von  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  wie in Abb. 3.35a weiterer Wasserstoff wie im oberen Teil von Abb. 3.36 initialisiert, resultiert nach anschließender, struktureller Optimierung die im unteren Teil von Abb. 3.36 gezeigten Konfigurationen. Abbildung 3.36a und Abb. 3.36d zeigen initiale und strukturell optimierte Konfiguration bei der Belegung von zwei benachbarten Oktahedralplätzen unmittelbar unter der Oberfläche. Abbildung 3.36b und Abb. 3.36e zeigen initiale und strukturell optimierte Konfiguration bei der Belegung von drei benachbarten Oktahedralplätzen unmittelbar unter der Oberfläche. Abbildung 3.36c und Abb. 3.36f zeigen initiale und strukturell optimierte Konfiguration bei der Belegung eines Parallelogramms aus  $3 \times 3$  benachbarten Oktahedralplätzen unmittelbar unter der Oberfläche. Die ebenfalls eingezeichneten Ladungsoberflächen in der unteren Reihe deuten ähnliche Ladungsverhältnisse wie in  $BeH_2$  an, vereinzelt existieren, insbesondere in Abb. 3.36d, auch geschlossene Ringe wie im polymeren  $BeH_2$ . Abbildung 3.37 zeigt die gleichen Ladungsoberflächen für die das ideale  $BeH_2$ -Polymer zum Vergleich.

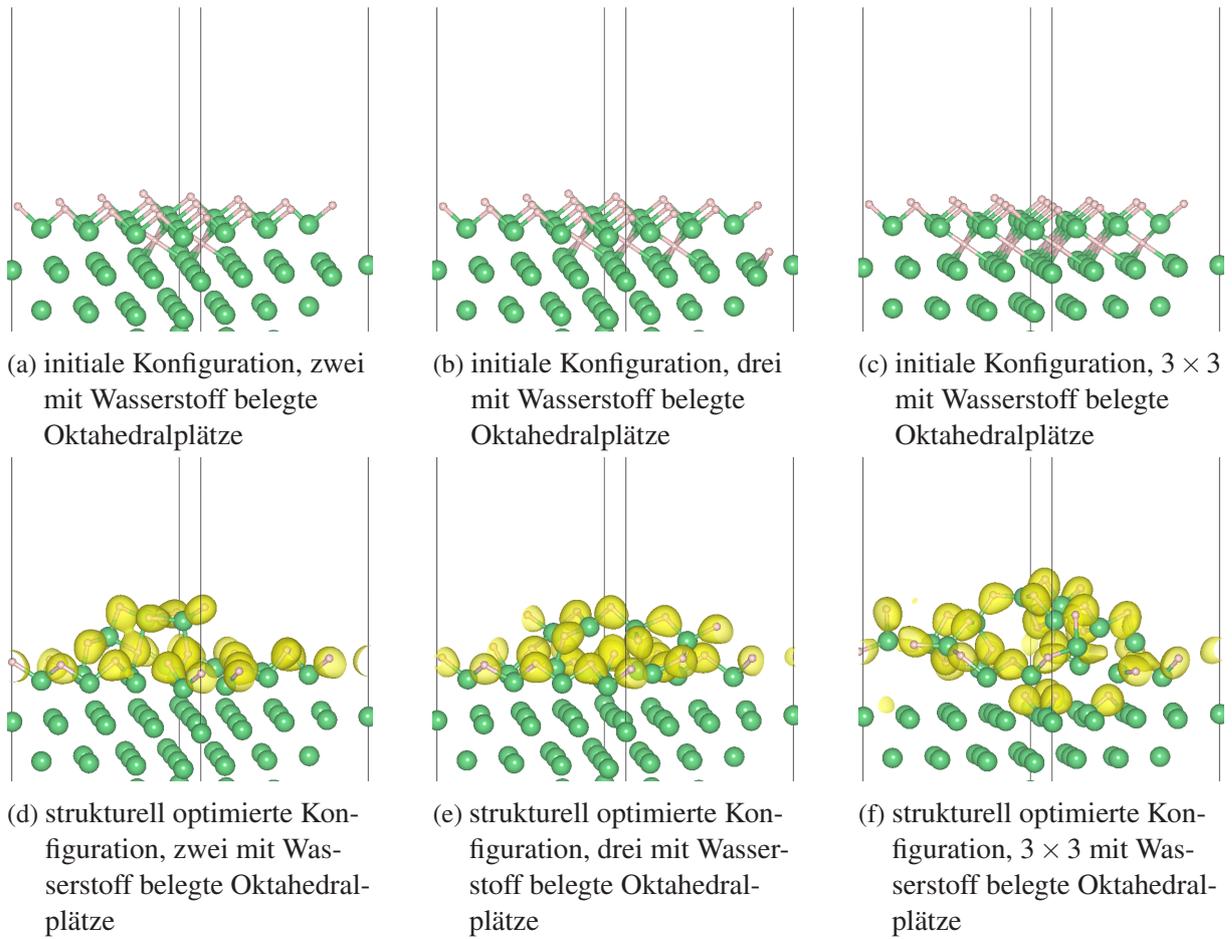


Bild 3.36: Initiale und strukturell optimierte Konfigurationen bei der Belegung diverser Oktaedralplätze unmittelbar unter einer mit einer Konzentration von  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  wie in Abb. 3.35a mit Wasserstoff belegten Oberfläche.

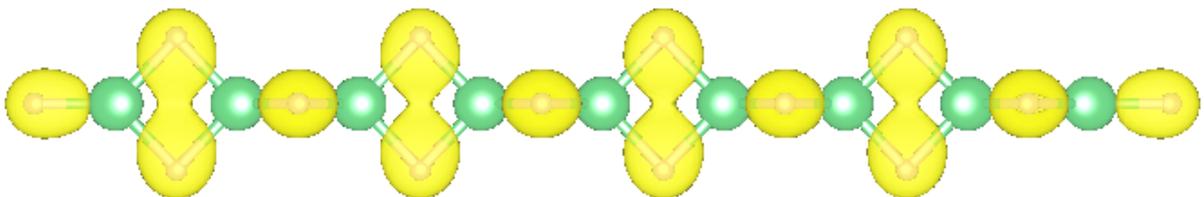


Bild 3.37: Visualisierung des idealen  $BeH_2$ -Polymers inklusive Ladungsflächen.

Die initialen Konfigurationen in Abb. 3.36a, Abb. 3.36b und Abb. 3.36c wurden künstlich erzeugt und sind, wie die drastisch modifizierten Konfigurationen nach der strukturellen Optimierung zeigen, instabil. Deshalb wurde, analog zum Fall der freien Oberfläche wie in Abb. 3.19 gezeigt, die Diffusion eines Wasserstoffatoms aus dem Kristall zu einer Oberfläche wie in Abb. 3.35a untersucht. Dazu wird zunächst eine der, von der Oberfläche betrachtet, 7. Oktahedralpositionen unter einem „FCC“-Adsorptionsplatz mit einem Wasserstoffatom besetzt und mittels struktureller Optimierung auf Stabilität geprüft. Anschließend wird der Sattelpunkt zur nächsthöheren Oktahedralposition unter einem „FCC“-Adsorptionsplatz mittels der in Abschnitt 2.2.2 erläuterten Dimermethode gesucht. Nach erfolgreicher Suche wurde eine strukturelle Optimierung unmittelbar hinter dem Sattelpunkt gestartet, deren Resultat die konvergierte Konfiguration mit dem Wasserstoffatom in der nächsthöheren Oktahedralposition ist. So wird eine alternierende Folge aus Minima und Sattelpunkten erzeugt, die in dem in Abb. 3.38a gezeigten Energieprofil resultiert. Die Unstetigkeit an der 4. Oktahedralposition ist das Resultat der spontanen Oberflächenrekonstruktion von einer Geometrie wie in Abb. 3.35a zu einer chaotisch rekonstruierten Geometrie wie in Abb. 3.27. Die alternierende Folge aus Sattelpunkten und mit besetzten Oktahedralpositionen assoziierten Minima endet abrupt nach dem Besetzen der zweithöchsten Oktahedralposition. Nach einem Sattelpunkt mit einer bedeutend kleineren Energiebarriere von nur etwa 0,2 eV folgt statt der mit Wasserstoff besetzten ersten Oktahedralposition unter der Oberfläche die in Abb. 3.38b gezeigte, rekonstruierte Konfiguration. Mit dem Passieren des folgenden Sattelpunkts mit einer assoziierten Barriere von etwa 0,25 eV steigt das diffundierende Wasserstoffatom in die Adsorptionsschicht auf, wie Abb. 3.38c visualisiert. Nach einem letzten Sattelpunkt mit einer Aktivierungsenergie von nur etwa 0,02 eV endet das diffundierende Wasserstoffatom als Teil der tetrahedralen Einfassung eines zentralen Be in einem der Grundbausteine des BeH<sub>2</sub>-Polymers auf der Oberfläche wie in Abb. 3.38d gezeigt. Im Vergleich zum Energieprofil des Falld der freien Oberfläche in Abb. 3.19 zeigt Abb. 3.38a keinen sanften Absättigungseffekt der Barrierenhöhen mit der Annäherung an die Oberfläche. Die physikalischen Implikationen dieser Beobachtung wird im größeren Kontext in Abschnitt 4.6 diskutiert.



(a) Energieprofil entlang des Diffusionspfads mit besetzten Oktaedralpositionen unter der Oberfläche in den Minima.

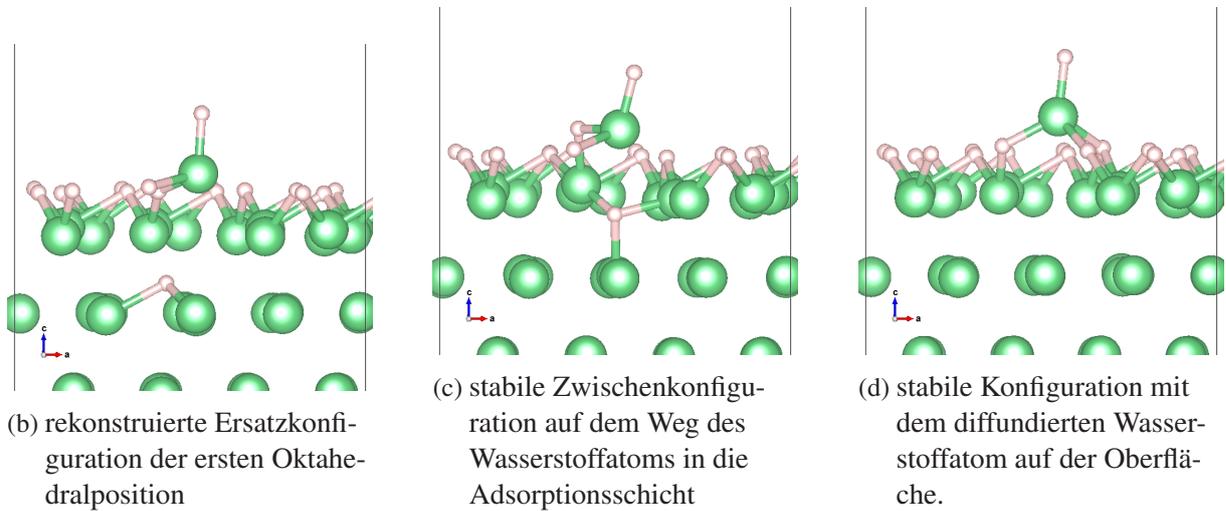


Bild 3.38: Visualisierungen zur Diffusion eines Wasserstoffatoms aus dem Kristall zu einer Oberfläche mit  $1,0 \frac{\text{\#H}}{\text{\#Be}}$  wie in Abb. 3.35a.

### 3.7 Modellierung von Temperatur-programmierter Desorption

Modelle zur Simulation von Temperatur-programmierten Desorptionsexperimenten (TPD-Experimente) wie den hier Betrachteten [58, 59], basieren typischerweise auf Ratengleichungen. Üblich sind Ansätze in Form von Summen aus Arrhenius-Termen wie

$$\frac{dc}{dt} = - \sum_{p \in \text{Prozesse}} P_p(T(t), c) \cdot \nu_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{k_B T(t)}\right). \quad (3.16)$$

Dabei ist  $P_p(T(t), c)$  die, von der Temperatur  $T(t)$  und Konzentration  $c$  abhängige, Wahrscheinlichkeit, mit der ein Prozess des Typs  $p$  durch die Bildung der für diese Prozesse vorausgesetzten Ausgangskonfigurationen möglich wird. Die Frequenz  $\nu_p$  wird als „attempt frequency“ bezeichnet und beschreibt, wie häufig das betrachtete System je Zeiteinheit versucht,

einen Prozess des Typs  $p$  zu durchlaufen. Der übrige, exponentielle Faktor entspricht der Wahrscheinlichkeit, mit der ein solcher Versuch erfolgreich ist. Jedes Gesamtprodukt in der Summe in Gleichung (3.16) entspricht also der, mit dem jeweils betrachteten Prozessstyp  $p$  assoziierten, Veränderung der systemweiten Konzentration  $c$ , die wegen des negativen Vorzeichens von sämtlichen Summanden monoton abnimmt. Die Temperaturfunktion  $T(t)$  resultiert aus dem zu modellierenden Experiment und folgt daher zu

$$T(t) = T_0 + k * t, \quad (3.17)$$

wobei für die initiale Temperatur  $T_0 = 200\text{K}$  und für die Heizrate  $k = 2.5 \frac{\text{K}}{\text{s}}$  zu wählen ist[59]. Die Simulation ist, wie das Experiment, beendet, wenn  $700\text{K}$  erreicht werden. Während für  $v_p$  erneut wie für die Prozesse in Abschnitt 3.5 die Debyefrequenz von Beryllium gemäß Gleichung (2.56) angesetzt werden kann, sind die angemessenen Ausdrücke der Prozesswahrscheinlichkeiten  $P_p(T(t), c)$  weniger offensichtlich und stellen so erhebliche Freiheitsgrade in der Modellfindung dar.

### 3.7.1 Ein naives Desorptionsmodell zweiter Ordnung

Ein naives Desorptionsmodell, das ausschließlich Prozesse zweiter Ordnung berücksichtigt, vereinfacht Gleichung (3.16) im hier betrachteten Fall zu

$$\frac{dc}{dt} = -c^2 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{HCP+FCC}}}{k_B T(t)}\right) - c^2 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{2HCP}}}{k_B T(t)}\right), \quad (3.18)$$

wobei die Energiebarrieren  $E_{\text{HCP+FCC}}$  und  $E_{\text{2HCP}}$  Tabelle 3.3 zu entnehmen sind. Die Wahl von  $P_{\text{HCP+FCC}}(T(t), c) = P_{\text{2HCP}}(T(t), c) = c^2$  entspricht der gängigen Modellierung von Prozessen zweiter Ordnung. Dies impliziert die gänzliche Vernachlässigung sämtlicher Wechselwirkungen zwischen adsorbiertem Wasserstoff, inklusive einer eventuellen Temperaturabhängigkeit der Ermöglichung dieser Prozesse. Die Integration der resultierenden Ratengleichung dieses Modells in Gleichung (3.18) für eine Initialkonzentration  $c(t=0) = 0,2489 \frac{\#\text{Be}}{\#\text{Plätze}}$  wie nach einer Exposition von  $80\text{L}$  [59] führt auf die in Abb. 3.39 gezeigte Lösung. Das naive Modell mit Prozessen zweiter Ordnung resultiert in einem Peak bei etwas mehr als  $500\text{K}$ . Der Vergleich mit dem Peak nach einer Exposition von  $80\text{L}$  in Abb. 1.21a bei etwas mehr als  $400\text{K}$  zeigt somit eine große Diskrepanz von etwa  $100\text{K}$ .

Das naive Desorptionsmodell ist damit nicht in der Lage, die experimentell beobachteten Spektren in Abb. 1.21a zu erklären. Das suggeriert eine integrale Rolle von Prozessen höherer Ordnung, also solche mit Beteiligung von mehr als zwei adsorbierten Wasserstoffatomen. Ein geeignetes Desorptionsmodell bedarf folglich einer Erweiterung um entsprechende Prozesse.

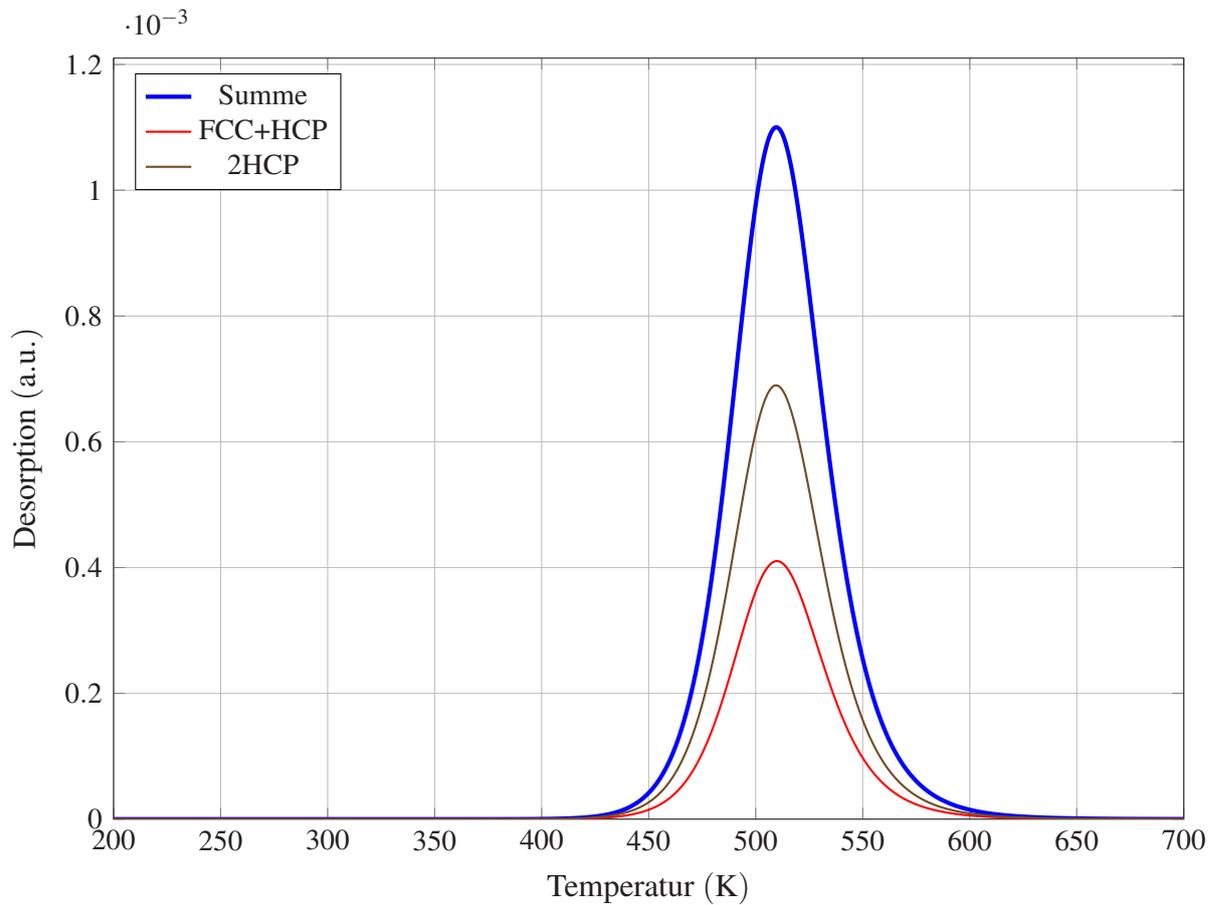


Bild 3.39: Lösung des naiven Desorptionsmodells nach Integration von Gleichung (3.18).

### 3.7.2 Ein erweitertes Desorptionsmodell höherer Ordnung

Um den Einfluss von Prozessen höherer Ordnung zu beleuchten, wird das naive Modell des vorherigen Kapitels um Desorptionsprozesse unter Beteiligung von mehr als zwei Wasserstoffatomen erweitert. Dazu wurden zusätzlich, neben den ebenfalls bereits in Tabelle 3.3 zusammengefassten Prozessen „4FCC“ mit  $E_{4\text{FCC}} = 1,44\text{eV}$ , „7FCC“ mit  $E_{7\text{FCC}} = 0,96\text{eV}$  und „9HCP“ mit  $E_{9\text{HCP}} = 0,94\text{eV}$ , weitere Prozesse samt ihrer Barrieren berechnet. Diese „3FCC“, „5FCC“, „6FCC“ und „7FCC-ASYM“ genannten, resultierenden Prozesse sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Damit umfasst das erweiterte Desorptionsmodell insgesamt neun Desorptionsprozesse, von denen jeder einen Summanden zu der Ratengleichung wie in Gleichung (3.16) beiträgt. So ergibt sich, mit der Wahl sämtlicher  $P_p(T(t), c)$  zu einer entsprechenden Potenz der Konzen-

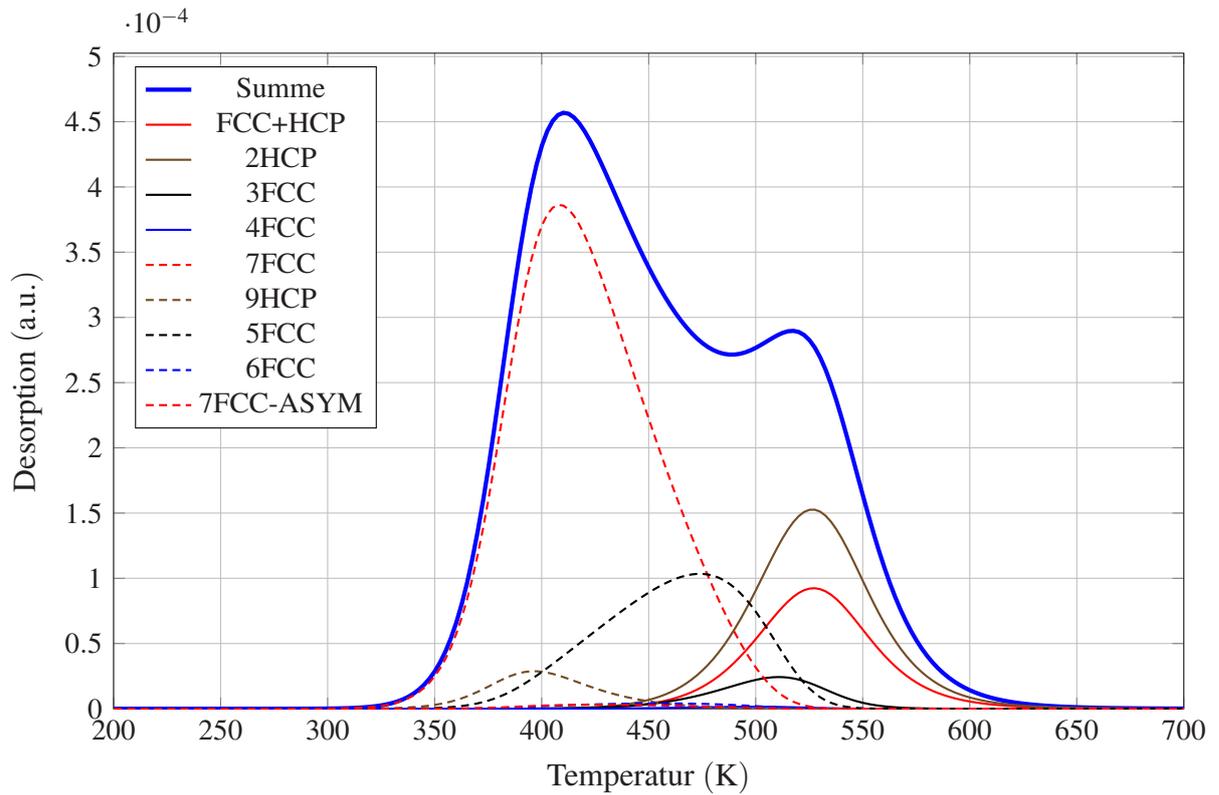
Bezeichnung	$\Delta E$	Minimumkonfiguration	Sattelpunktkonfiguration
3FCC	1,44eV	Abb. A.1a	Abb. A.1b
5FCC	1,15eV	Abb. A.2a	Abb. A.2b
6FCC	1,19eV	Abb. A.3a	Abb. A.3b
7FCC-ASYM	1,15eV	Abb. A.4a	Abb. A.4b

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der, im Rahmen des erweiterten Desorptionsmodells, zusätzlich berücksichtigten assoziativen Desorptionsprozesse höherer Ordnung.

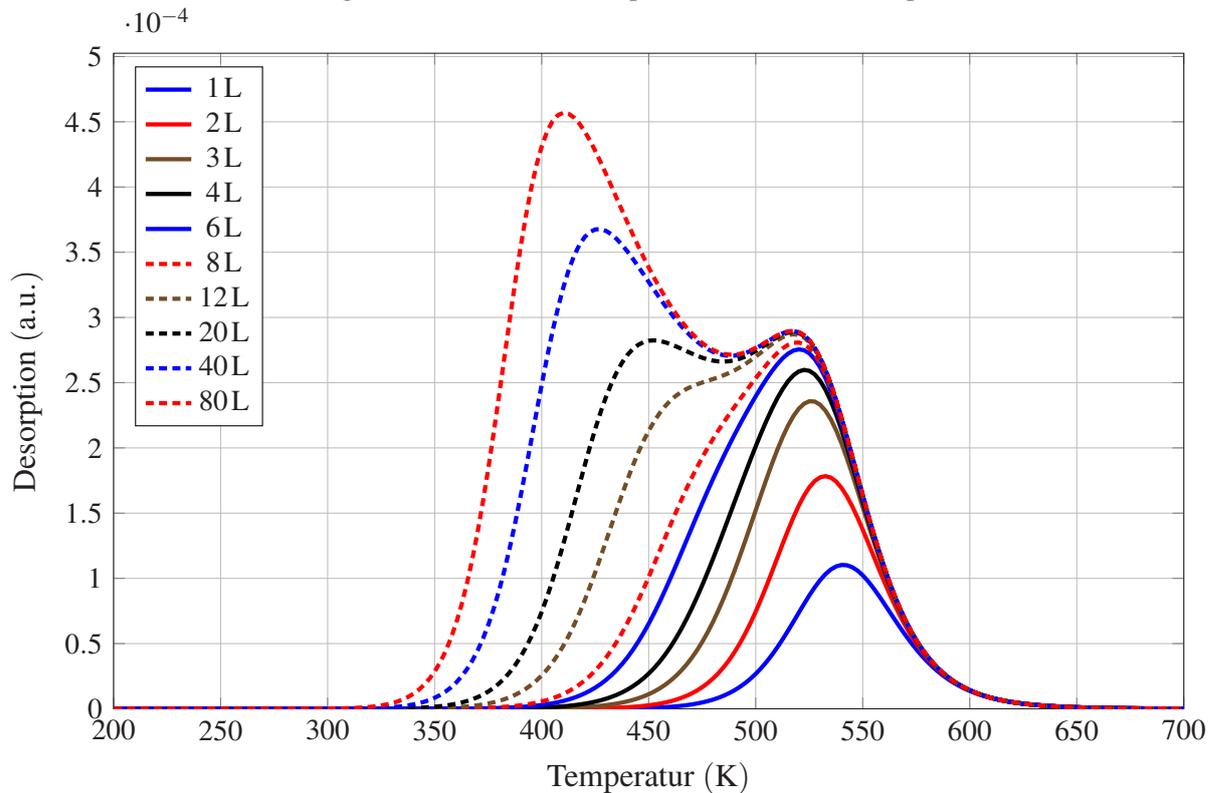
tration  $c$  und der damit konsistenten Annahme von gänzlich wechselwirkungsfrei adsorbierten Wasserstoffatomen, die Ratengleichung

$$\begin{aligned}
\frac{dc}{dt} = & -c^2 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{HCP+FCC}}}{k_B T(t)}\right) - c^2 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{2HCP}}}{k_B T(t)}\right) \\
& - c^3 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{3FCC}}}{k_B T(t)}\right) - c^4 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{4FCC}}}{k_B T(t)}\right) \\
& - c^5 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{5FCC}}}{k_B T(t)}\right) - c^6 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{6FCC}}}{k_B T(t)}\right) \\
& - c^7 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{7FCC}}}{k_B T(t)}\right) - c^7 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{7FCC-ASYM}}}{k_B T(t)}\right) \\
& - c^9 \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{9HCP}}}{k_B T(t)}\right).
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Die Integration dieser Ratengleichung für, mittels Digitalisierung von Abb. 1.21b beschafften, experimentellen Initialkonzentrationen resultiert in den in Abb. 3.40 gezeigten Lösungen. Abbildung 3.40a illustriert die Beiträge der berücksichtigten Prozesse für das simulierte TPD-Spektrum nach einer Exposition von 80L. Abbildung 3.40b gibt, analog zum in Abb. 1.21a gezeigten experimentellen Resultat, einen Überblick über die Evolution der simulierten Spektren mit der, experimentell ermittelten [59] und Abb. 1.21b entnommenen, wachsenden Initialkonzentration. Eine ausführliche Diskussion dieser Resultate findet in Abschnitt 4.7 statt.



(a) Zusammensetzung des simulierten TPD-Spektrums nach einer Exposition von 80L.



(b) Überlagerung der simulierten TPD-Spektren nach allen Expositionen aus dem Experiment.

Bild 3.40: Visualisierung der Lösungen des erweiterten Desorptionsmodells höherer Ordnung.

### 3.7.3 Ein KMC-korrigiertes Desorptionsmodell höherer Ordnung

Das naive, erweiterte Modell in Abschnitt 3.7.2 nimmt mit den Konzentrationspotenzen in den Koeffizienten der einzelnen Summanden in Gleichung (3.19) an, dass keinerlei Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen existiert. In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit, bei einer gegebenen Konzentration  $c$ , in  $n$  zufällig ausgewählten, benachbarten Gitterplätzen Wasserstoffatome vorzufinden gerade das Produkt der Besetzungswahrscheinlichkeit der beteiligten Gitterplätze  $c^n$ . Für das modellierte System ist das eine drastische Vereinfachung, da die starke Abstoßung zwischen adsorbierten Wasserstoffatomen Phänomene wie die Geometrie der Adsorptionsstrukturen auf der Grundzustandshülle in Abb. 3.16 und die maximale Zahl in unmittelbarer „FCC“- oder „HCP“-Nachbarschaft adsorbierender Wasserstoffatome in Abb. 3.24 erzeugen. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines benachbarten Gitterplatzes im Allgemeinen nicht unabhängig von dem Besetzungszustand des betrachteten Gitterplatzes, sondern ergibt sich aus den geltenden Korrelationen der Besetzungswahrscheinlichkeit sämtlicher, betrachteter Gitterplatznachbarschaften. Die „Prozesswahrscheinlichkeiten“ genannten, relativen Häufigkeiten der Beteiligung zufällig ausgewählter Gitterplätze an einer, für die jeweiligen Desorptionsprozesse relevanten, Adsorptionsstruktur, sind demnach eine angemessener Ersatz für die einfachen Konzentrationspotenzen.

#### KMC-korrigierte Prozesswahrscheinlichkeiten

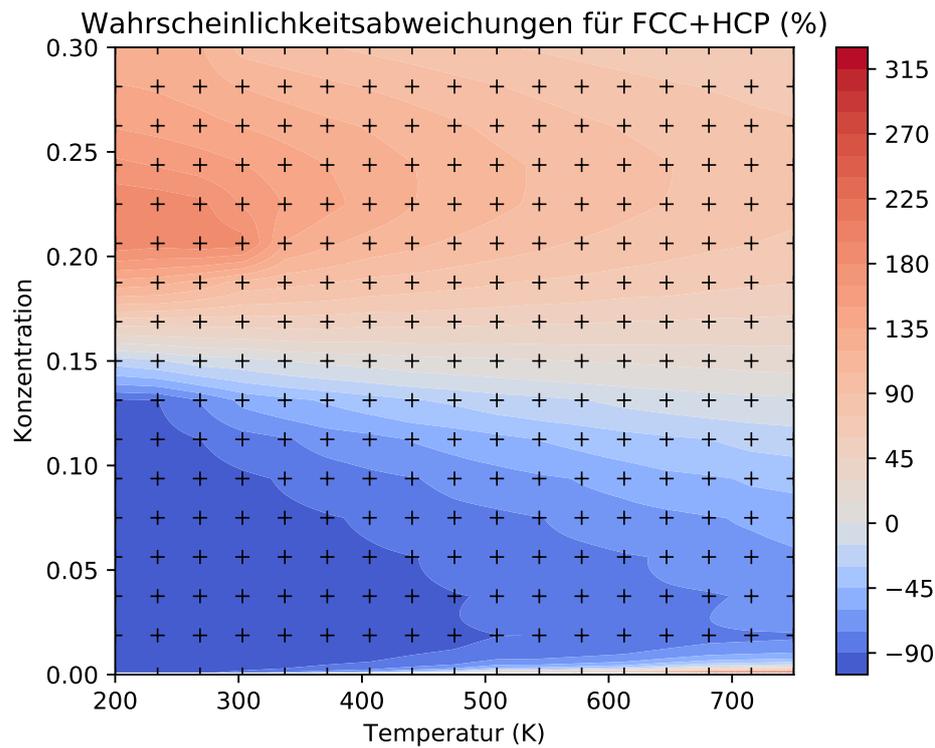
Weitere KMC-Simulationen erlauben eine bessere Näherung unter Berücksichtigung sämtlicher, im Rahmen der in Abschnitt 4.3 diskutierten CE-Trunkierung erfasster, Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Wasserstoffatomen durch explizites Sampling der effektiven Wahrscheinlichkeitsverteilungen. In diesen KMC-Simulationen wird lediglich die in Abschnitt 3.5.1 eingeführte, ungebremste Oberflächendiffusion berücksichtigt. So entstehen bei gegebener Temperatur  $T$  und Konzentration  $c$  nach dem Äquilibrieren durch hinreichend viele Iterationen aus der initialen, zufälligen Adsorptionsstruktur heraus stationäre Verteilungen für die kollektive Besetzungswahrscheinlichkeit der betrachteten  $n$  Adsorptionsplätze. Die für ein detaillierteres Modell maßgeblichen Besetzungswahrscheinlichkeiten ergeben sich aus der Betrachtung von Adsorptionsplätzen, deren Besetzung gemäß der initialen Adsorptionsstrukturen der berücksichtigten neun Prozesse vorausgesetzt werden, um den jeweiligen Prozess auslösen zu können. Nach dem Äquilibrierungsvorgang lässt sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein zufällig ausgewählter Gitterplatz Teil einer, für einen solchen Prozess  $p$  relevanten, Konfiguration aus besetzten Gitterplätzen ist gemäß

$$P_p(T, c) = \lim_{t_M \rightarrow \infty} P_p(t_M) \approx \frac{1}{N \cdot (t_M - t_0)} \sum_{m=1}^M n_{p,m-1} \cdot (t_m - t_{m-1}) \quad (3.20)$$

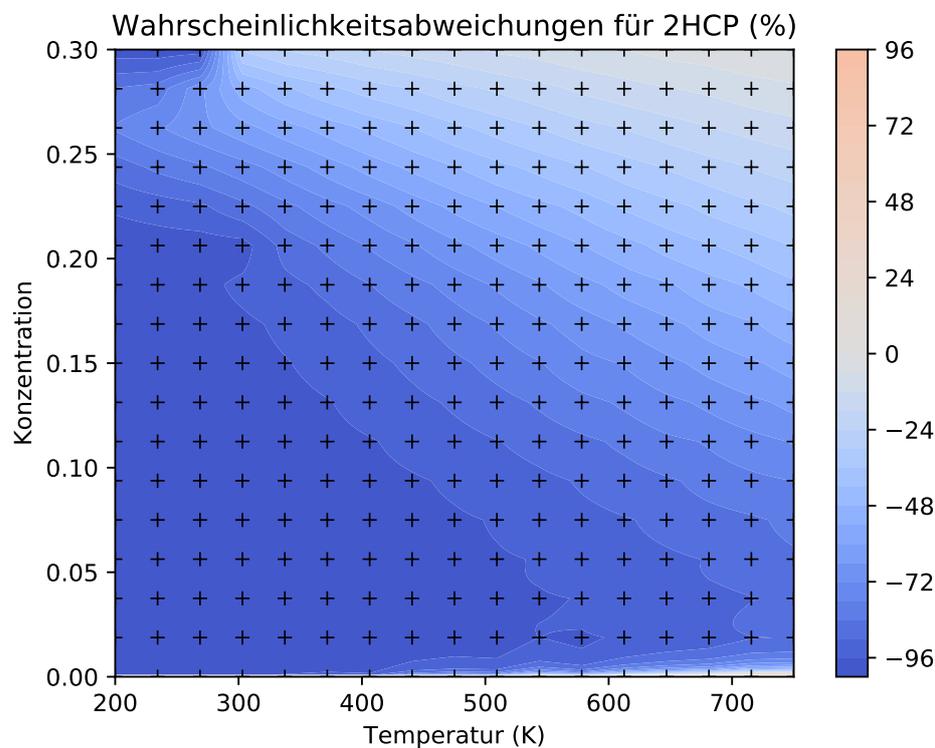
als Erwartungswert ermitteln. Dabei ist  $M$  die Gesamtzahl der berücksichtigten Zeitschritte,  $n_{p,m-1}$  die zwischen den Zeitpunkten  $t_m$  und  $t_{m-1}$  gezählten, für den Prozesstyp  $p$  relevanten, Konfigurationen im System und  $N$  die Zahl der Gitterplätze. Dieser Erwartungswert ist demnach simultan über die Systemgröße und Simulationszeit gemittelt. Der Zeitpunkt  $t_0$  entspricht dem Zeitpunkt, ab dem der Äquilibrierungsvorgang sicher als abgeschlossen betrachtet werden kann und ab dem die Wahrscheinlichkeiten gemäß Gleichung (3.20) ermittelt werden können. Wegen der drastisch langsameren Äquilibrierungsverhalten der Simulationen bei kleinen Temperaturen und hohen Konzentrationen, wurde dieser Zeitpunkt rein visuell ermittelt. Beispiele des Äquilibrierungsverhaltens bei einer Konzentration von  $0,3 \frac{\#H}{\#Adsorptionsplätze}$  ist in Abb. A.5 für 200 K und in Abb. A.6 für 750 K gezeigt. Die Annäherung von „FCC+HCP“ und „2HCP“ in Abb. A.5 an  $0,2 \frac{\#H}{\#Adsorptionsplätze}$  und  $0,0 \frac{\#H}{\#Adsorptionsplätze}$  spiegelt dabei die bei niedrigen Temperaturen relevanten Verhältnisse in der Grundzustandskonfiguration in Abb. 3.16e wieder. Derartige KMC-Simulationen wurden für jeden Punkt auf einem äquidistanten  $17 \times 17$  Gitter in einem rechteckigen Konzentrations- und Temperaturgebiet von  $[0, 0; 0, 3] \times [200, 00 \text{ K}; 750, 00 \text{ K}]$  durchgeführt. Wegen des langsamen Konvergenzverhaltens wie in Abb. A.5 exemplarisch gezeigt, sind typische KMC-Simulationen etwa 15 bis 150 Millionen Iterationen lang. Insgesamt wurden so Zeitreihen einer Größe von knapp zwei Terabyte erzeugt, von denen in jedem Gitterpunkt die letzten  $100 \cdot N_H$  mit  $N_H$  Wasserstoffatomen in der Simulation Iterationen zur Bestimmung von Gleichung (3.20) herangezogen werden. Auf jedem dieser Gitterpunkte kann die relative Wahrscheinlichkeitsabweichung gegenüber den im einfacheren Modell in Gleichung (3.19) verwendeten Konzentrationspotenzen  $c^n$  gemäß

$$\Delta P_p(T, c) = \frac{P_p(T, c) - c^n}{c^n} \quad (3.21)$$

mit der gemäß Gleichung (3.20) aus den KMC-Simulationen ermittelten Wahrscheinlichkeit  $P_p(t_M)$  berechnet werden. Die sich so ergebenden, relativen Abweichungen sind in Abb. 3.41 als lineare Interpolation der ermittelten Daten auf dem ebenfalls eingezeichneten Gitter gezeigt. Die verwendeten, divergenten Farbpaletten zeigen eine Abweichung zu größeren und kleineren Wahrscheinlichkeiten jeweils als rote und blaue Färbung an. Alle Farbpaletten haben den Mittelpunkt  $\Delta P_p(T, c) = 0$  gemein, was gemäß Gleichung (3.21) einer Übereinstimmung der Wahrscheinlichkeitsabschätzung gemäß Gleichung (3.20) und der Konzentrationspotenz  $c^n$  entspricht. Bis auf den „FCC+HCP“-Prozess zeigt sich eine drastische Reduktion der Wahrscheinlichkeitsabschätzungen gegenüber den einfachen Konzentrationspotenzen in einem großen Gebiet. Neben dem „FCC+HCP“-Prozess ragt bei dieser Betrachtung der „9HCP“-Prozess hervor, dessen Wahrscheinlichkeit laut Abb. 3.41f praktisch völlig verschwindet. Der „FCC+HCP“-Prozess ragt aus dem Rest der Prozesse heraus, da seine Wahrscheinlichkeit bei hohen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen laut Abb. 3.41a relativ zu  $c^2$  erhöht ist und bei hohen Konzentrationen mit wachsender Temperatur kleiner wird, aber oberhalb von  $c^2$  bleibt. Dieser

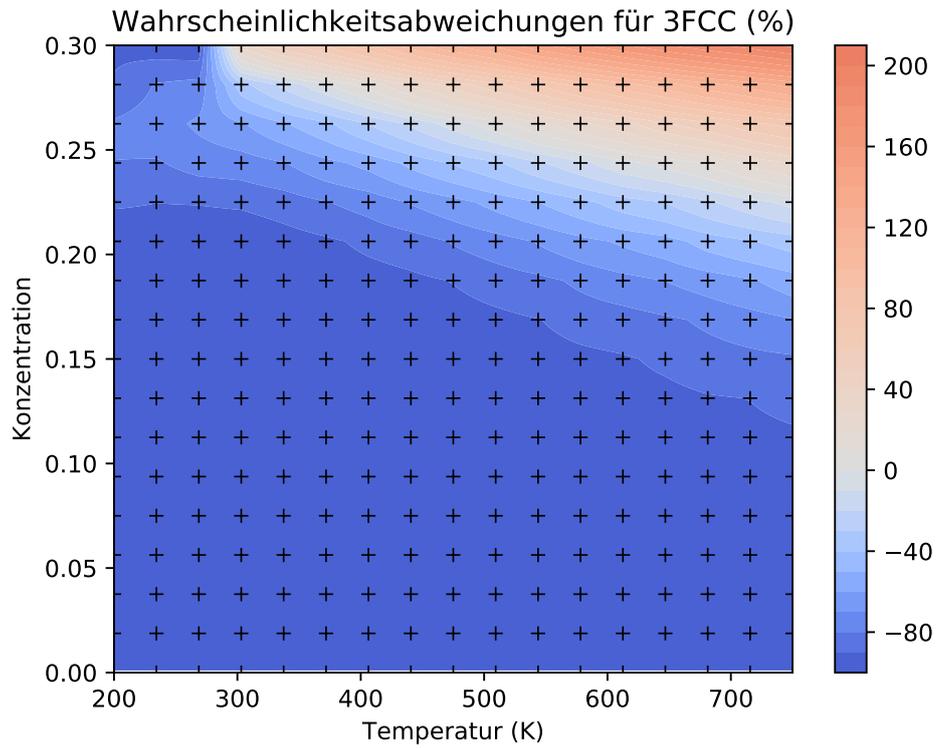


(a) FCC+HCP

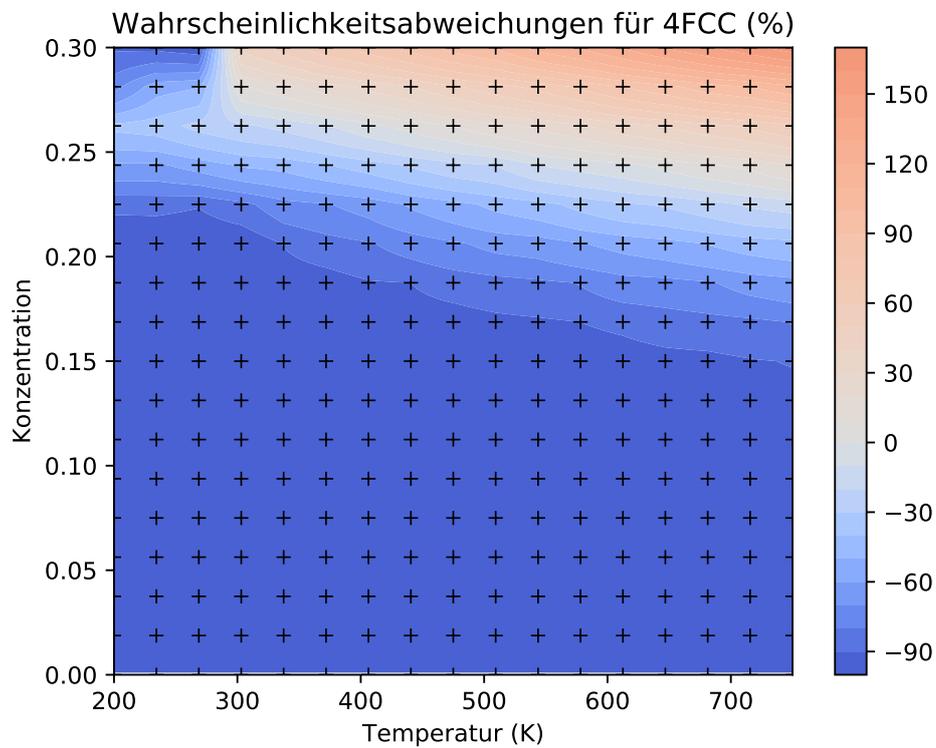


(b) 2HCP

Bild 3.41: Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen  $c^n$ .

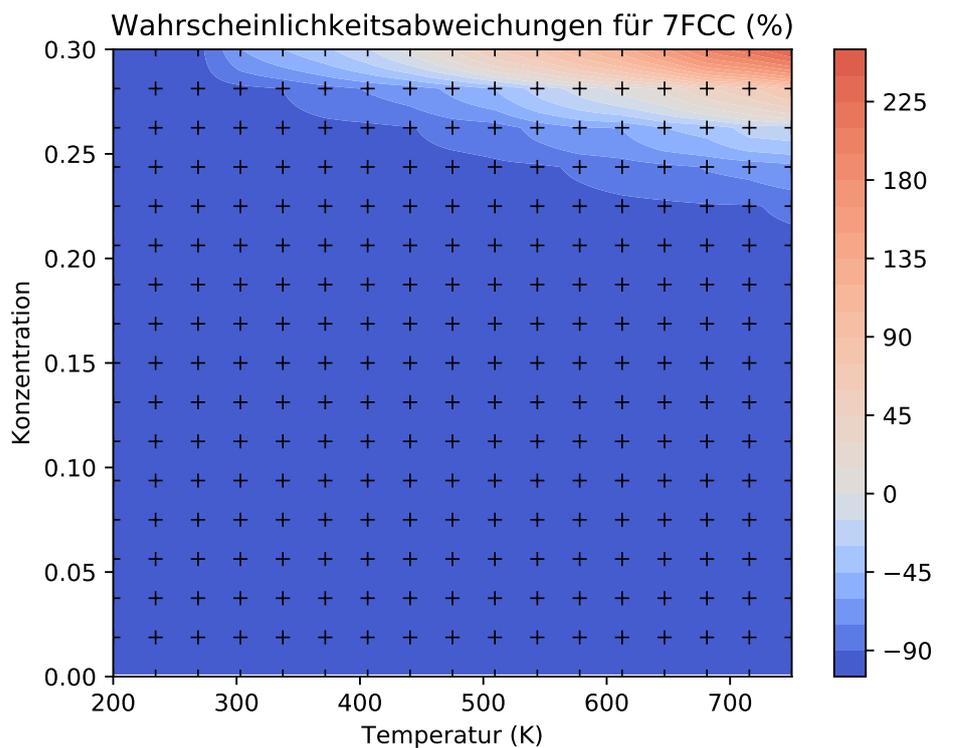


(c) 3FCC

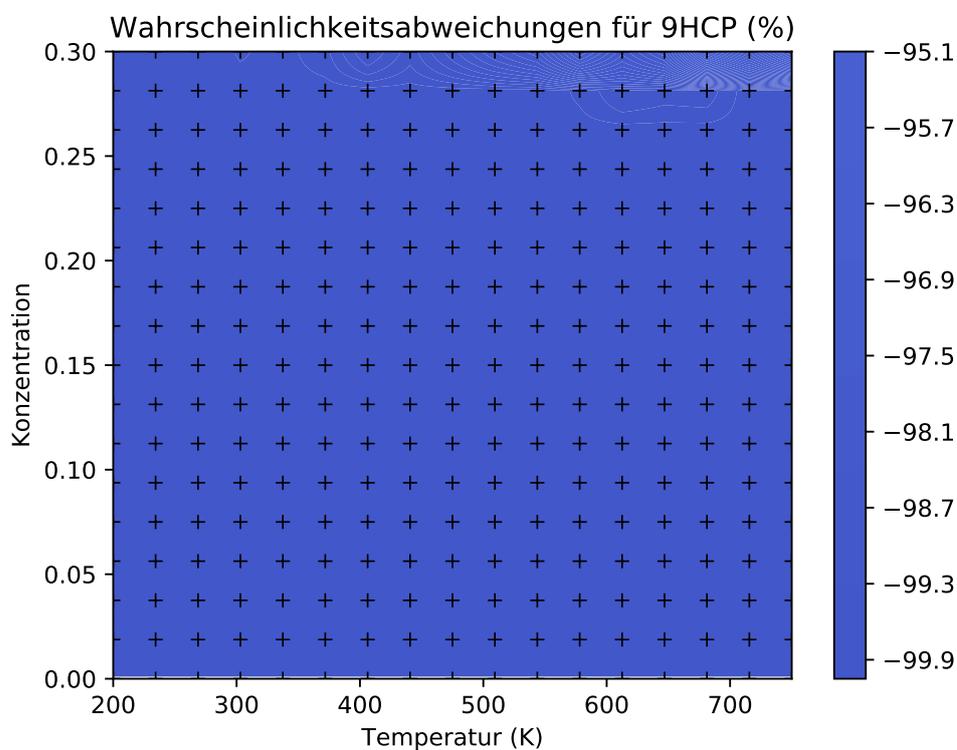


(d) 4FCC

Bild 3.41: Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen  $c^n$ .

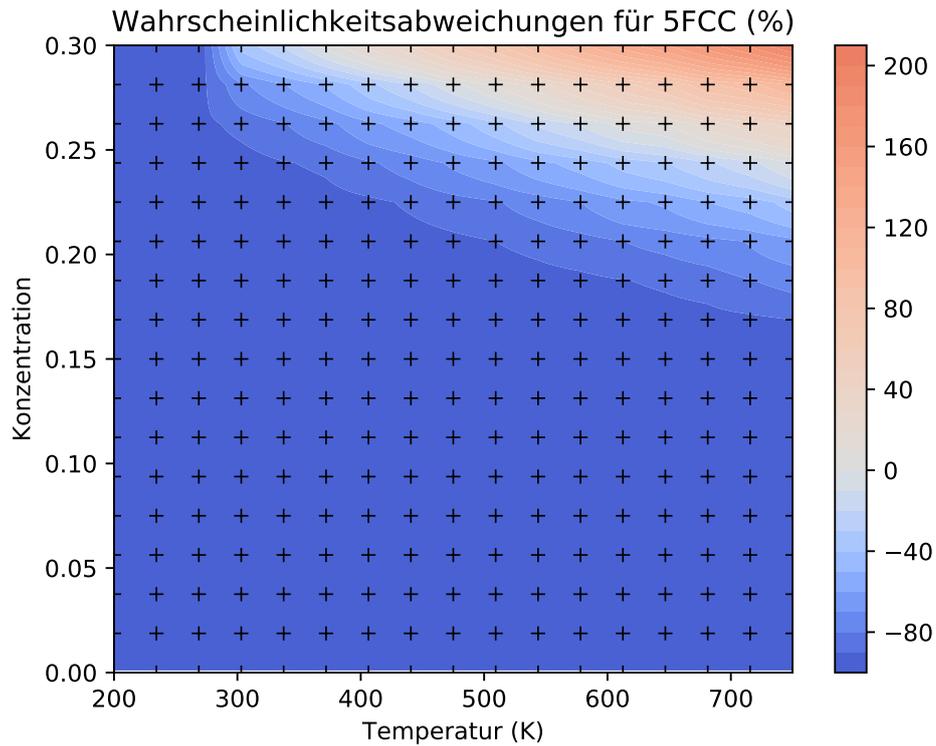


(e) 7FCC

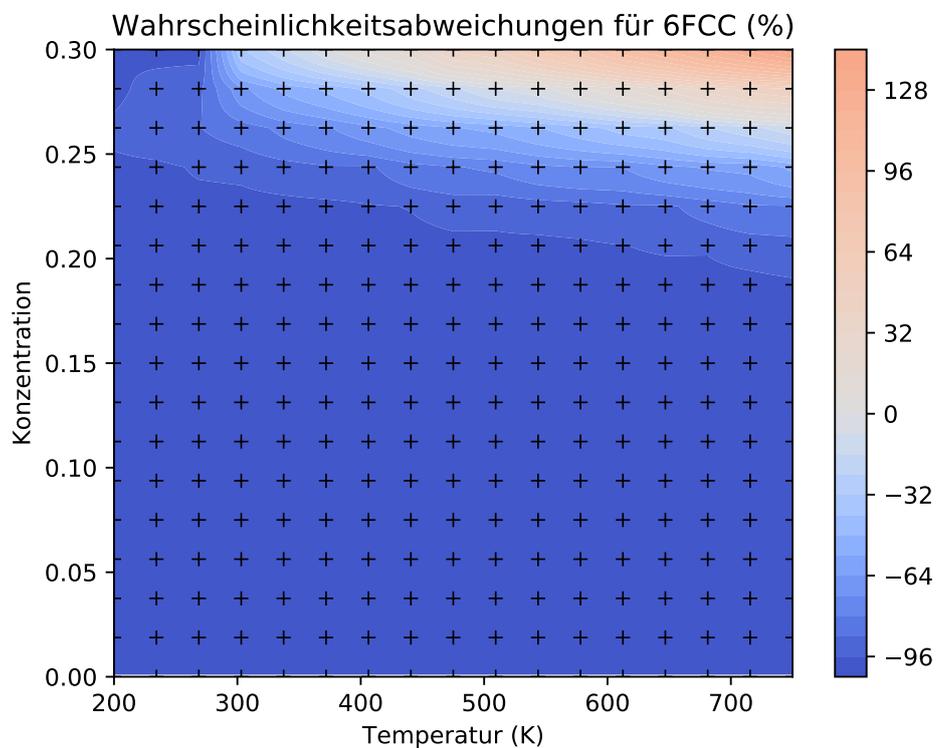


(f) 9HCP

Bild 3.41: Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen  $c^n$ .

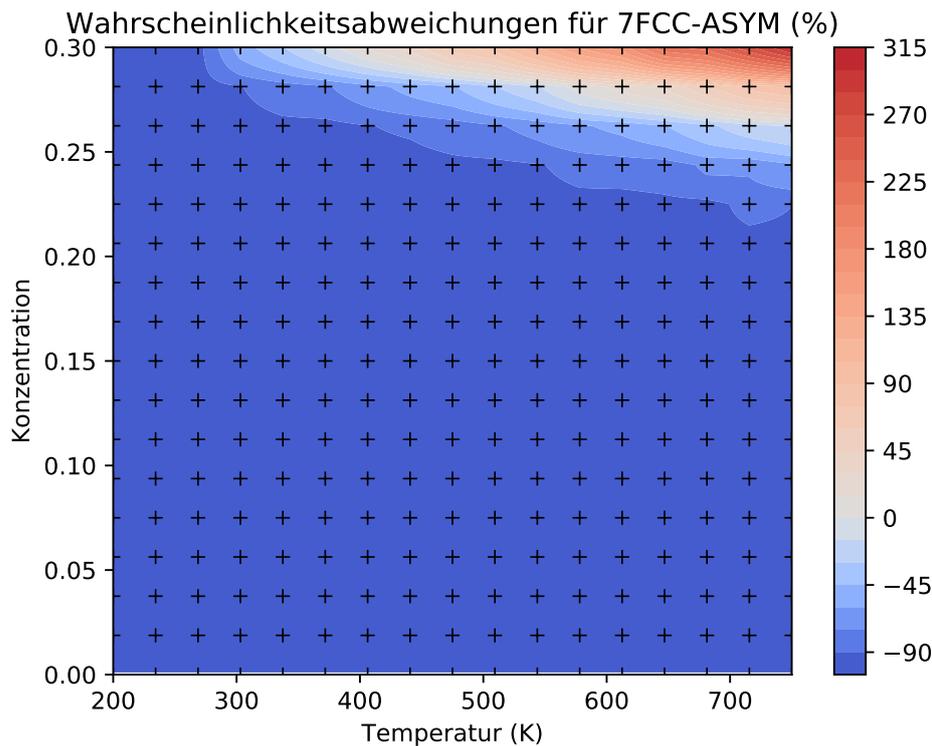


(g) 5FCC



(h) 6FCC

Bild 3.41: Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen  $c^n$ .



(i) 7FCC-ASYM

Bild 3.41: Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen  $c^n$ .

zeigt eine leichte, effektive Attraktion zwischen derartig adsorbiertem Wasserstoff für moderate bis hohe Konzentration bei allen betrachteten Temperaturen an. Dieser Zusammengang kehrt sich erst für kleinere Konzentrationen bis etwa 0,15 um. Bei sämtlichen, übrigen Prozessen zeigt sich eine großflächige, deutliche Verringerung ihrer Wahrscheinlichkeit, die sich erst bei hohen Temperaturen und Konzentrationen ins Gegenteil verkehrt.

Es ist anzumerken, dass sich typische Temperatur-Konzentration-Trajektorien als Lösung der Ratengleichungen des betrachteten Modells durch die Gesamtheit der aktiven Prozesse mit höheren Temperaturen zu kleineren Konzentrationen entwickeln müssen. Damit ist nicht davon auszugehen, dass die Wahrscheinlichkeitsunterschätzung des naiven  $c^n$ -Modells von großer Relevanz ist. Die drastischen und überwiegend verkleinernden Korrekturen der Koeffizienten bei kleinen bis moderaten Temperaturen und moderaten bis großen Konzentrationen ist dagegen von großer Relevanz. Da diese Koeffizienten in Gleichung (3.19) vor, mit wachsender Temperatur zunehmend vielen und zunehmend großen, Exponentialausdrücken stehen, ist eine drastische Modifikation des folgenden, KMC-korrigierten Modells zu erwarten.

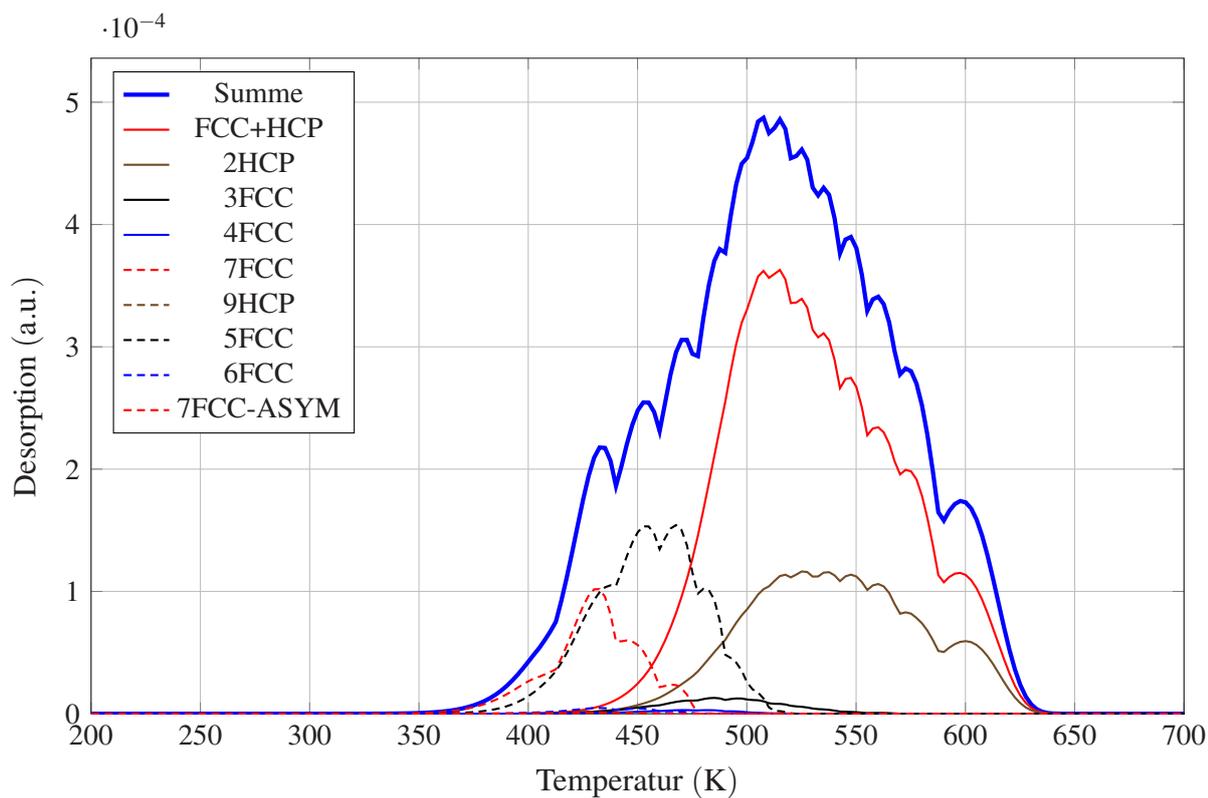
**Das KMC-korrigierte Desorptionsmodell**

Die selbe, zweidimensionale, lineare Interpolation auf den gemäß Gleichung (3.20) erzeugten Datenpunkten die in Abb. 3.41 die Darstellung von  $P_p(T, c)$  gemäß Gleichung (3.21) erlaubt hat, ermöglicht das Aufstellen eines KMC-korrigierten Desorptionsmodells. Dazu müssen die Konzentrationspotenzen in Gleichung (3.19) durch diese temperatur- und konzentrationsabhängigen Abschätzungen der effektiven Entstehungswahrscheinlichkeiten gemäß Gleichung (3.20) ersetzt werden. Das resultierende Modell mit der Ratengleichung

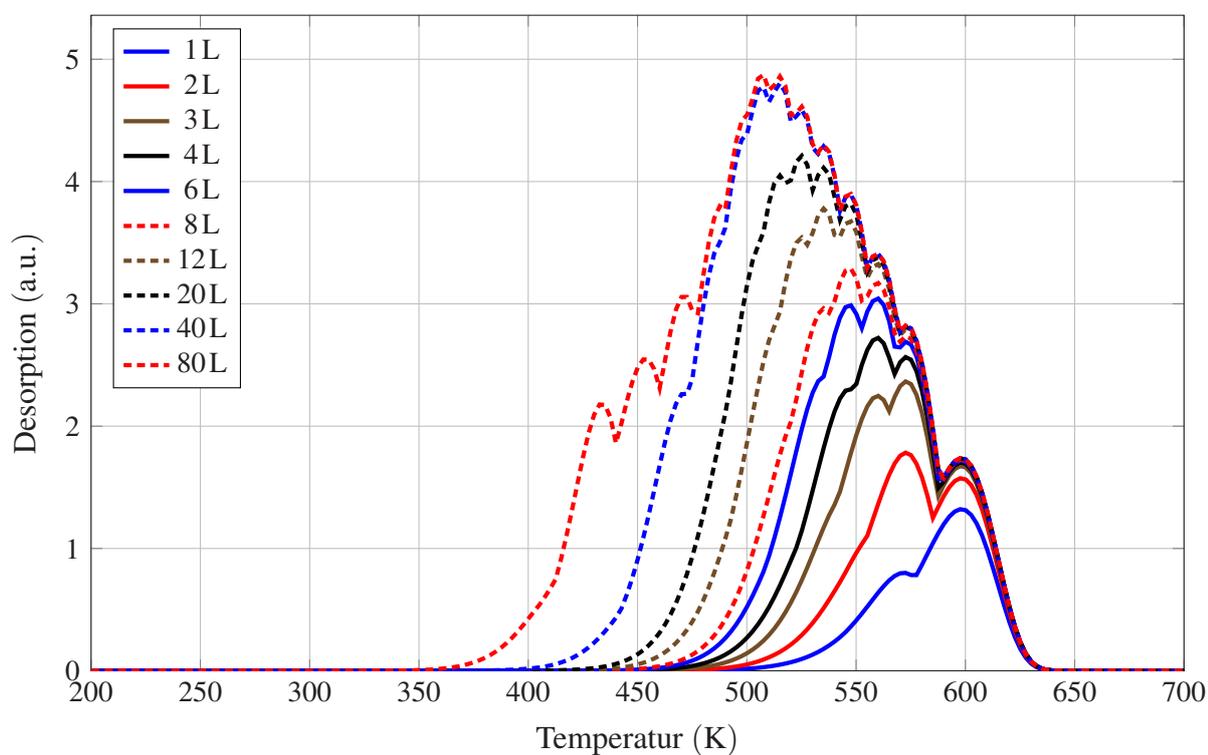
$$\begin{aligned}
\frac{dc}{dt} = & -P_{\text{HCP+FCC}}(T, c) \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{HCP+FCC}}}{k_B T(t)}\right) \\
& -P_{\text{2HCP}}(T, c) \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{2HCP}}}{k_B T(t)}\right) \\
& -P_{\text{3FCC}}(T, c) \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{3FCC}}}{k_B T(t)}\right) \\
& -P_{\text{4FCC}} \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{4FCC}}}{k_B T(t)}\right) \\
& -P_{\text{5FCC}}(T, c) \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{5FCC}}}{k_B T(t)}\right) \\
& -P_{\text{6FCC}} \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{6FCC}}}{k_B T(t)}\right) \\
& -P_{\text{7FCC}}(T, c) \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{7FCC}}}{k_B T(t)}\right) \\
& -P_{\text{7FCC-ASYM}} \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{7FCC-ASYM}}}{k_B T(t)}\right) \\
& -P_{\text{9HCP}}(T, c) \cdot v_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{9HCP}}}{k_B T(t)}\right)
\end{aligned} \tag{3.22}$$

berücksichtigt so die Korrelationen der Belegungen sämtlicher betrachteten Gitterplatzbeziehungen. Diese Ratengleichung des KMC-korrigierten Modells lässt sich bei gegebenen Initialkonzentrationen  $c_0$  wie üblich integrieren. Abbildung 3.42 zeigt die Resultate dieser Integration, analog zu Abb. 3.40, als simulierte TPD-Spektren des KMC-korrigierten Modells.

Im Vergleich zu Abb. 3.40 ist unmittelbar eine zusätzliche Struktur ersichtlich, die den einzelnen Peaks aufgeprägt ist. Diese Struktur liegt in dem relativ groben Gitter aus  $17 \times 17$  Stützpunkten für die lineare Interpolation begründet und ist lediglich ein ästhetisches Problem. Eine simple, aber ressourcenintensive, Verdichtung der Datenpunkte im Rahmen des Modells würde diese Struktur verschwinden lassen. Eine eingehende Diskussion der Resultate ist Abschnitt 4.7 zu entnehmen.



(a) Zusammensetzung des simulierten TPD-Spektrums nach einer Exposition von 80L.  
 $\cdot 10^{-4}$



(b) Überlagerung der simulierten TPD-Spektren nach allen Expositionen aus dem Experiment.

Bild 3.42: Visualisierung der Lösungen des KMC-korrigierten Desorptionsmodells höherer Ordnung.

## 4 Diskussion

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 3 präsentierten Resultate in einem gemeinsamen Kontext diskutiert. Die Diskussion folgt in etwa der Reihenfolge, in der die Resultate zuvor präsentiert wurden, zeigt bei gegebenem Anlass aber Zusammenhänge zwischen Resultaten auf. Außerdem wird zur besseren Einordnung der Resultate auch ihr weiteres Umfeld diskutiert, wozu mitunter bisher unerwähnte, weitere Resultate eingeführt werden.

### 4.1 Ab-Initio-Beryllium

Die in Abschnitt 3.1 Gitterkonstanten zeigen durch einfachen Vergleich mit experimentell ermittelten Gitterparametern

$$\begin{aligned} a &\approx 2.286 \\ c &\approx 3.585 \\ \frac{c}{a} &\approx 1.568 \end{aligned} \tag{4.1}$$

für, zu 99.9% reines, Beryllium bei 20.5°C [61] eine gute Näherung mit relativen Abweichungen von etwa -1.0%, -0.4% und 0.6% von den experimentellen Parametern für  $a$ ,  $b$  und  $\frac{c}{a}$ . Die in Abschnitt 3.2 zusammengefassten Resultate zur Relaxation von basalen Berylliumoberflächen zeigen, dass bei Verwendung von mindestens 16 frei relaxierenden Atomlagen von einer Absättigung der innersten Atomlagenabstände einer beidseitig relaxierenden, auch „slab“ genannten, Kristallscheiben ausgegangen werden darf. Die dabei gefundenen Vergrößerungen der äußersten Abstände von etwa 3,4% sind dabei in guter Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Relaxationen von etwa 3,1% aus der Rekonstruktion von LEED-Spektren[70]. Das Relaxationsverhalten des zweckmäßig zur Auffindung von MEP für assoziative Desorption verwendete dünnere Kristallscheibe aus nur neun Atomlagen zeigt die Abb. 3.17 deutlich zu entnehmende, schlechtere Berücksichtigung der Relaxationen oberster Atomlagen. Tatsächlich ist auch in diesem Fall die Aufweitung der ersten Atomlage mit knapp 3,0% noch in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert. Das gemäß Gleichung (3.5) zu etwa 123 GPa abgeschätzte Kompressionsmodul von reinem Beryllium ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Moduli von 110 GPa bis 114 GPa[98, 84, 83] bei Raumtemperatur.

## 4.2 Wasserstoff auf der Berylliumoberfläche

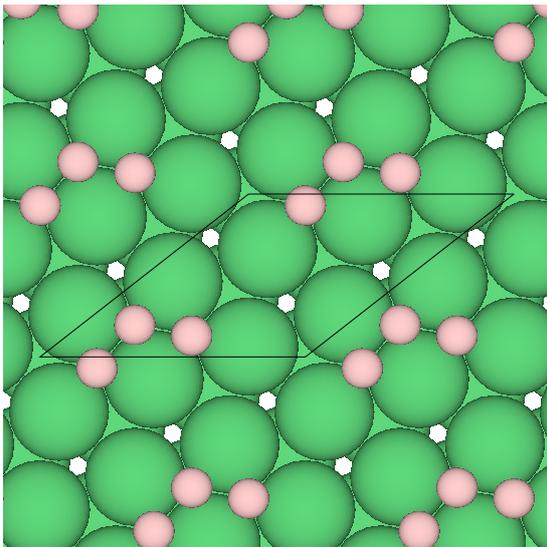
In Abschnitt 3.2 wird festgestellt, dass gemäß explizit aufgefunderener Minima in der Oberfläche der potentiellen Energie in Abb. 3.12 lediglich die „FCC“ und „HCP“ genannten Adsorptionspositionen stabil sind. Da für diese Energieoberfläche lediglich ein Wasserstoffatom auf einer Oberfläche mit einer lateralen Ausdehnung von 16 Einheitszellen berücksichtigt wurde, ist dieser Befund für den Grenzfall kleiner Wasserstoffbelegungen zutreffend. Das Auftreten eines Sattelpunkts an der „bridge“ benannten Position zwischen den beiden Minima dürfte daher mit der kleinen Wasserstoffbelegung und damit vernachlässigbarer Wechselwirkung von adsorbiertem Wasserstoff untereinander assoziiert sein dürfte. Tatsächlich wurden in älteren Veröffentlichungen [86], die an dieser Position eine stabile Adsorptionsposition auffanden, wegen der damals zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten oftmals nur kleine Oberflächenausschnitte und damit sehr hohe Wasserstoffbelegungen berücksichtigt. Dennoch erscheint die „bridge“-Position auch bei Wasserstoffbelegungen von nur  $\frac{1}{12} \frac{\text{H}}{\text{Be}}$  bei diesen Rechnungen noch als stabil. Ein Grund hierfür könnten der verfügbaren Rechnerkapazität geschuldete, großzügige Konvergenzkriterien sein, die auch von den relativ kleinen Kräften und Energieunterschieden in der unmittelbaren Nachbarschaft von Energiemaxima und Sattelpunkten erfüllt wurden. Betrachtet man neuere Veröffentlichungen[1] unter diesem Aspekt, so ergibt sich das konsistente Bild, dass bei kleinen Wasserstoffbelegungen lediglich „FCC“- und „HCP“-Positionen in Erscheinung treten.

## 4.3 Systematische CE-Trunkierung mittels MAPS

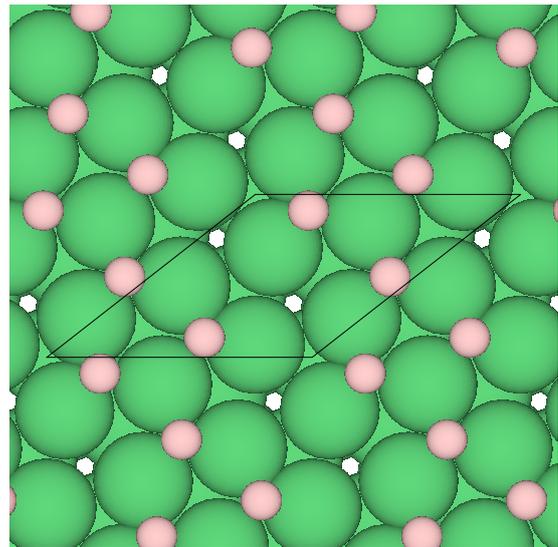
MAPS kann zur Behandlung von Wasserstoffadsorption auf der Berylliumoberfläche Verwendung finden, da die Belegung des zweidimensionalen PLs als Substitutionslegierung aus Wasserstoff und Leerstellen aufgefasst werden kann. Damit existieren  $M_i = 2$  Möglichkeiten, jeden Gitterplatz zu belegen und es wird eine Trunkierung für eine binäre CE gesucht. Gemäß den in Abschnitt 2.2.3 erläuterten Konventionen, kann die Spinvariable  $\sigma_i$  und der Funktionsindex  $\alpha_i$  eines beliebigen Gitterplatzes  $i$  in MAPS damit die Werte 0 und 1 annehmen. Ist der betrachtete Gitterplatz  $i$  Teil des Clusters  $\alpha$ , so folgt mit  $\alpha_i = 1$  die Gitterplatzfunktion

$$\gamma_{\alpha_i=1, M_i=2}(\sigma_i) = -\cos\left(2\pi \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \frac{\sigma_i}{2}\right) = \begin{cases} -1 & \sigma_i = 0 \\ 1 & \sigma_i = 1 \end{cases}. \quad (4.2)$$

Ist  $p$  kein Teil von  $\alpha$ , folgt  $\gamma_{\alpha_i=0, M_i=2}(\sigma_i) = 1$  und mit der Clusterfunktion  $\Gamma_\alpha$  gemäß Gleichung (2.74) kann im Skalarprodukt in Gleichung (2.77) statt über alle Gitterplatzbelegungen nur über die Belegungen der beteiligten Cluster summiert werden. Damit fallen die in MAPS



(a) initiale Adsorptionsstruktur, vor struktureller Optimierung mittels VASP.



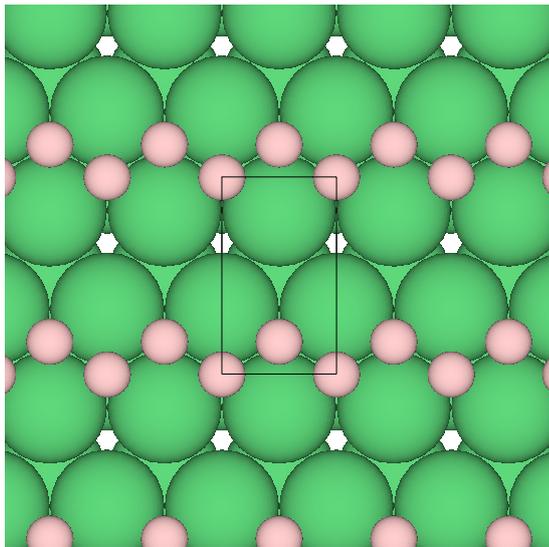
(b) finale Adsorptionsstruktur, nach struktureller Optimierung mittels VASP.

Bild 4.1: Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfigurationen, die während ihrer strukturellen Optimierung in eine andere Adsorptionskonfiguration übergeht.

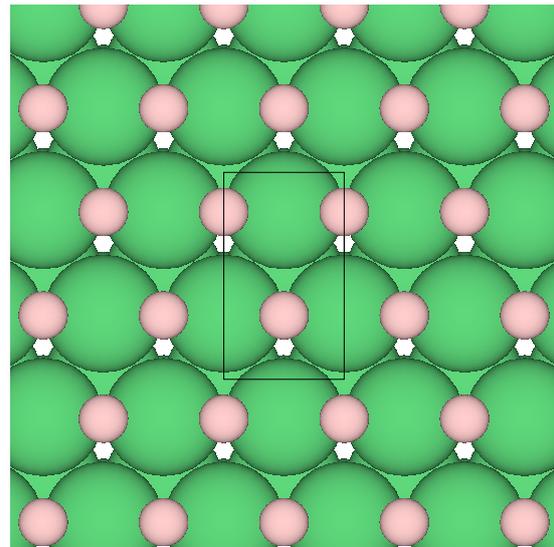
gültigen Konventionen für diesen binären Fall auf die, in Abschnitt 2.1.2 eingeführten, Konventionen aus der grundlegenden Veröffentlichung zur CE [78] zurück.

Die Auffassung der Adsorptionsschicht als Substitutionslegierung aus Wasserstoff und Fehlstellen auf einem zweidimensionalen Gitter ist grundsätzlich ein eleganter Weg, um mächtige Implementierungen wie MAPS zur Untersuchung des vorliegenden Systems verwenden zu können. Dabei existiert allerdings eine Reihe von herausfordernden Eigenschaften, die eine Behandlung des Systems, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, mittels MAPS per Konstruktion verkompliziert. Im Kern beruhen diese Herausforderungen auf der Tatsache, dass die ideale Beschreibung der Adsorptionsstruktur als Vektor aus Besetzungszahlen  $\sigma$  in der Praxis auch für ein beschränktes Intervall von Wasserstoffkonzentrationen als nicht vollständig möglich erweist.

So stellt sich heraus, dass nicht sämtliche Besetzungen  $\sigma$  in Adsorptionskonfigurationen resultieren, die mit einem Minimum in der potentiellen Energie assoziiert sind. Derartige Konfigurationen verändern während ihrer strukturellen Optimierung folglich ihre Geometrie derart, dass sie sich nicht mehr als die angesetzte Besetzung  $\sigma$  repräsentieren lassen. Ein Beispiel für eine derartige Komplikation ergibt sich, wenn die von MAPS vorgeschlagene Konfiguration während ihrer strukturellen Optimierung zu einer abweichenden Konfiguration wird, wie es in Abb. 4.1 gezeigt ist. Abbildung 4.1a zeigt die erzeugte, der Belegung des Gitters  $\sigma$  entsprechende, Adsorptionskonfiguration, Abb. 4.1b zeigt das Resultat der strukturellen Optimierung,



(a) initiale Adsorptionsstruktur, vor struktureller Optimierung mittels VASP.



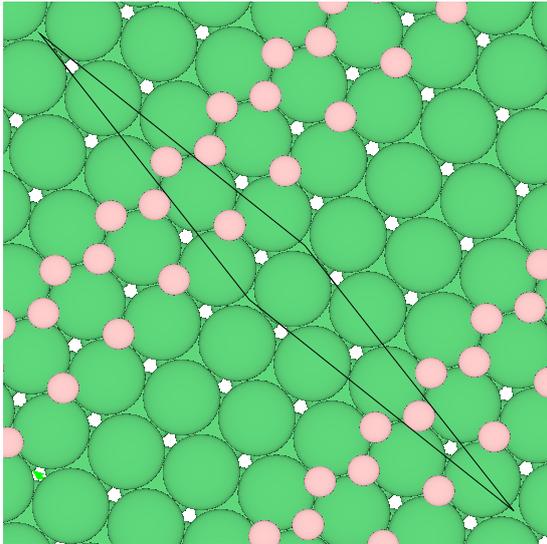
(b) finale Adsorptionsstruktur, nach struktureller Optimierung mittels VASP.

Bild 4.2: Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfigurationen, die während ihrer strukturellen Optimierung in eine, auf dem Gitter aus „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen nicht darstellbare, Adsorptionskonfiguration aus „bridge“-Belegungen übergeht.

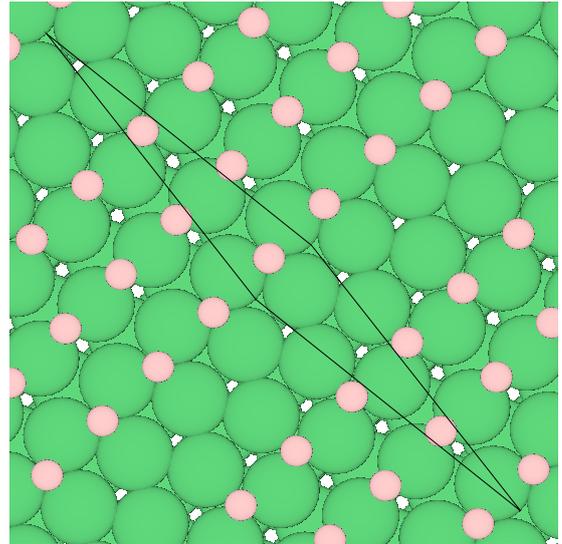
das einer anderen Belegung des Gitters  $\sigma'$  entspricht.

Eine weitere Komplikation entsteht, wenn sich eine Adsorptionskonfiguration während ihrer strukturellen Optimierung in eine Geometrie entwickelt, die nicht im angenommenen Gitter aus Adsorptionsplätzen darstellbar ist. Im Rahmen dieser Arbeit ist bei diversen Versuchen einer CE-Trunkierung mittels MAPS eine Vielzahl dieser Fälle aufgetreten. In Abb. 4.2 ist ein Fall gezeigt, in dem eine Adsorptionsstruktur mit einer Belegung  $\sigma$  auf einem Gitter aus „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen in Abb. 4.2a zu einer Adsorptionsstruktur aus reinen „bridge“-Belegungen in Abb. 4.2b strukturell optimiert wird.

Eine weiterer Grenzfall ist die simultane Erscheinung von „HCP“-, „FCC“- und „bridge“-Adsorptionsplätzen. Ein solches Beispiel ist in Abb. 4.3 gezeigt. Dabei zeigt Abb. 4.3a eine Adsorptionsstruktur aus, in „HCP“- und „FCC“-Positionen adsorbierten, Wasserstoffatomen mit einer Konzentration von lediglich  $0,75 \frac{\#H}{\#Be}$ . Ihre strukturelle Optimierung resultiert in der in Abb. 4.3b gezeigten Adsorptionsstruktur, die simultan besetzte „HCP“-, „FCC“- und „bridge“-Adsorptionspositionen beinhaltet. Derartige Konfigurationen ließen sich auf einem erweiterten Gitter mit „HCP“-, „FCC“- und „bridge“-Adsorptionspositionen abbilden. Da die „bridge“-Adsorptionspositionen erst durch hohe lokale Wasserstoffkonzentrationen stabile Adsorptionspositionen werden, führt die Wahl eines solchen Gitters zwangsläufig auf viele instabile Konfigurationsvorschläge bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen.



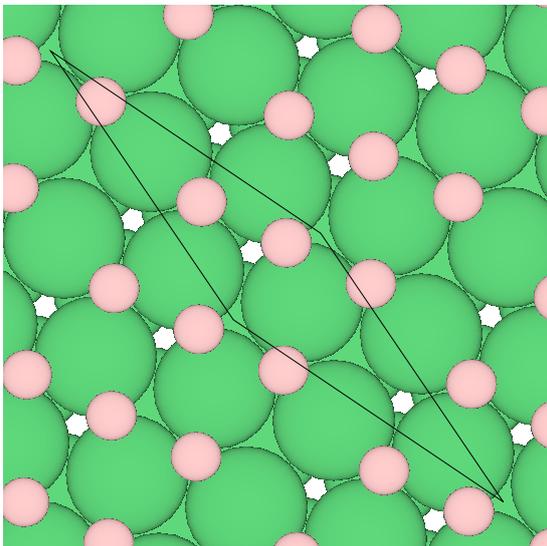
(a) initiale Adsorptionsstruktur, vor struktureller Optimierung mittels VASP.



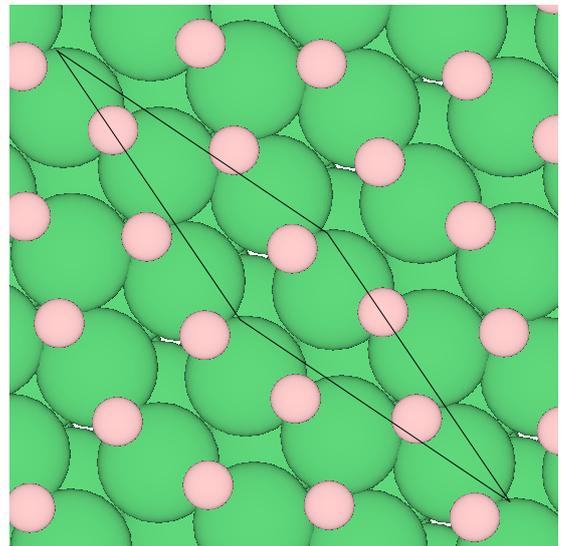
(b) finale Adsorptionsstruktur, nach struktureller Optimierung mittels VASP.

Bild 4.3: Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfigurationen, die nach ihrer strukturellen Optimierung zu einer simultanen Erscheinung von besetzten „HCP“-, „FCC“- und „bridge“-Gitterplätzen führt.

Auch ein komplexeres PL mit drei „bridge“-Gitterplätzen neben den konventionellen „HCP“- und „FCC“-Gitterplätzen je Einheitszelle ist nicht fähig, sämtliche derartigen Effekte abzubilden. So zeigt Abb. 4.4 ein Beispiel, in dem auch ein derartiges PL zusammenbricht. Die strukturelle Optimierung der in Abb. 4.4a gezeigten Adsorptionsstruktur aus besetzten „HCP“-, „FCC“- und „bridge“-Gitterplätzen resultiert in der in Abb. 4.4b visualisierten Oberflächen-



(a) initiale Adsorptionsstruktur, vor struktureller Optimierung mittels VASP.



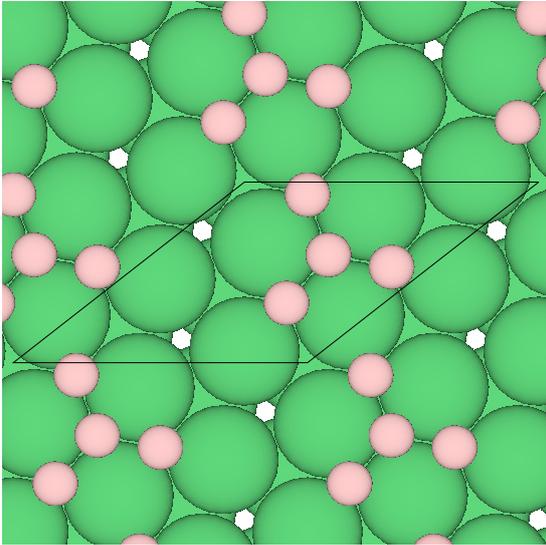
(b) finale Adsorptionsstruktur, nach struktureller Optimierung mittels VASP.

Bild 4.4: Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfiguration, die während ihrer strukturellen Optimierung zu einer Oberflächenkonstruktion führt.

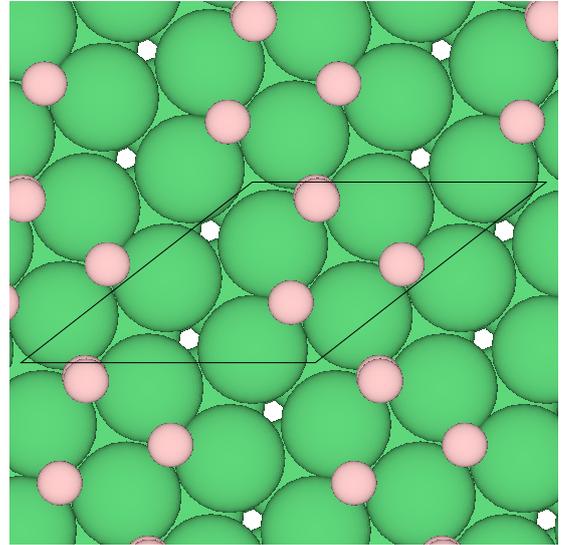
rekonstruktion. Die deutliche Auslenkung der Berylliumatome aus ihrer idealen Kristallkonfiguration in der obersten Atomlage ist ein Resultat der Abstoßung zwischen adsorbierten Wasserstoffatomen. Mit der so modifizierten Kristalloberfläche bricht auch das Konzept des PL zusammen, da mit der Kristallsymmetrie auch „HCP“- und „FCC“-Gitterplätze verschwinden

Neben der Oberflächenrekonstruktion wird auch eine „spontane Desorption“ beobachtet. Ein Beispiel für eine Adsorptionskonfiguration, bei deren struktureller Optimierung ein derartiger Effekt auftritt, ist in Abb. 4.5 in Plan- und Profilerspektive visualisiert. Während der Optimierung wird ein Wasserstoffpaar von der Oberfläche entfernt und wie in Abb. 4.5d ersichtlich als Molekül deutlich oberhalb der Oberfläche angeordnet.

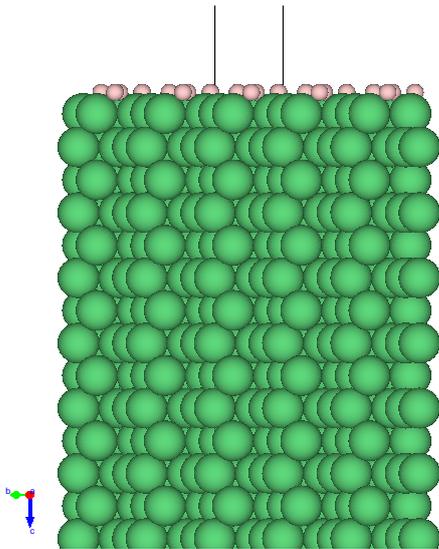
Die in Abschnitt 2.2.3 detailliert erläuterte, iterative Methode von MAPS zur Auffindung einer CE-Trunkierung erfordert eine simultane und konsistente Handhabung sämtlicher genannter Komplikationen. Bei der MAPS-Anwendung die in der hier tatsächlich verwendeten CE-Trunkierung wurde dabei wie folgt vorgegangen. Bei Komplikationen analog zu der in Abb. 4.1 Gezeigten, wurden die zugehörigen Rechnungen als fehlerhaft markiert. MAPS erlaubt es, derart markierte Adsorptionsstrukturen einerseits nicht in der Evaluierung der Trunkierungen zu berücksichtigen, andererseits aber auch nicht erneut zur Berechnung vorzuschlagen. Nach der Markierung wird die korrekte Adsorptionsstruktur für die strukturell optimierte Geometrie ermittelt und manuell, zusammen mit der konvergierten Energie, zum von MAPS berücksichtigten Trainingsset hinzugefügt. Dabei ist zu beobachten, dass in nächstmöglicher Nähe adsorbierter Wasserstoff in unmittelbar benachbarten „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen die überwiegende Ursache für derartige Komplikationen ist. Bei kleinsten Störungen, beispielsweise induziert durch weiteren, entfernter adsorbierten Wasserstoff, wird das Wasserstoffatom aus der „FCC“-Position heraus optimiert. Demzufolge ist die Abstoßung zwischen derartig nah adsorbierten Wasserstoffatomen größer als die Attraktion des „FCC“-Adsorptionsplatzes. Diese Beobachtung und ihre ansonsten lediglich implizite, energetische Berücksichtigung in der CE-Trunkierung motiviert die Implementierung der in Abschnitt 3.5.1 detailliert beschriebenen, instantanen Prozesse. Die weitere Bewandnis dieser Prozesse wird als Teil von Abschnitt 4.5 erläutert. Konfigurationen die das in Abb. 4.2 oder Abb. 4.3 gezeigte Auftreten von stabilen „bridge“-Positionen zeigen, werden unverändert übernommen, sofern sie nicht derart relaxieren, dass die resultierende Geometrie einer anderen als der vorgeschlagenen Konfigurationsstruktur zuzuschlagen ist. Ist das der Fall, wird analog zum vorherigen Vorgehen diese statt der vorgeschlagenen Konfigurationsstruktur für die konvergierte Energie in das Optimierungsproblem übernommen. Für Konfigurationen, die die in Abb. 4.5 dokumentierte spontane Desorption zeigen, werden als fehlerhaft markiert und ignoriert.



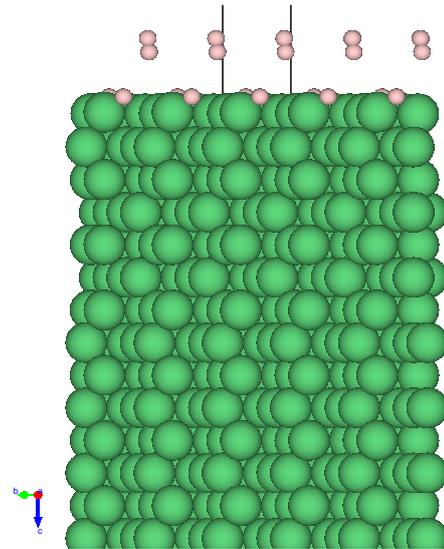
(a) initiale Adsorptionsstruktur in Planperspektive, vor struktureller Optimierung mittels VASP.



(b) finale Adsorptionsstruktur in Planperspektive, nach struktureller Optimierung mittels VASP.



(c) initiale Adsorptionsstruktur in Profilperspektive, vor struktureller Optimierung mittels VASP.



(d) finale Adsorptionsstruktur in Profilperspektive, nach struktureller Optimierung mittels VASP.

Bild 4.5: Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfiguration, die während ihrer strukturellen Optimierung einen Desorptionseffekt zeigt.

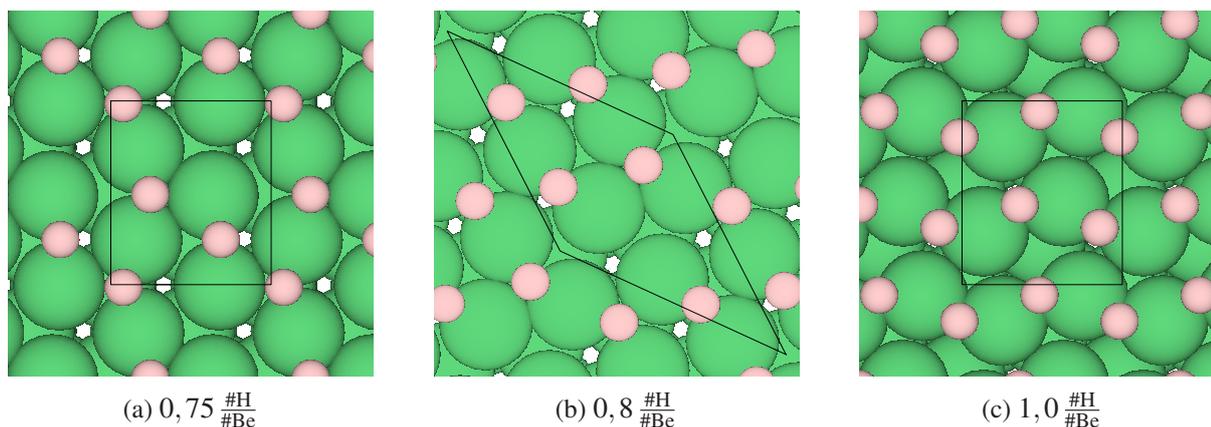


Bild 4.6: Visualisierungen strukturell optimierter Adsorptionskonfigurationen mit Oberflächenrekonstruktionen oder stabilen „bridge“-Adsorptionspositionen in unmittelbarer Nähe von oder auf der konvexen Grundzustandshülle oberhalb von  $\frac{2}{3} \frac{\#H}{\#Be}$ .

Tatsächlich stellt sich auch das nach dieser Prozedur aufgebaute Trainingsset als für eine CE-Trunkierung komplex zu erfassende Datenbasis heraus. Zum einen wird die Erweiterung des Trainingssets zunehmend ineffektiver, da immer mehr instabile Adsorptionsstrukturen mit mindestens einem besetzten Paar unmittelbar benachbarter „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätze erzeugt werden, die in noch nicht berücksichtigten Strukturen resultieren. Zum anderen bleiben die Rekonstruktion der Berylliumoberfläche und die Erscheinung stabiler „bridge“-Positionen bei hohen Wasserstoffkonzentrationen, die beide zu einer Ansammlung von Adsorptionsenergien mit ähnlichen Energien unmittelbar oberhalb der konvexen Hülle führen. In Abb. 4.6 sind die relaxierten Strukturen unmittelbar über und auf der konvexen Grundzustandshülle für Wasserstoffkonstruktionen von mehr als  $\frac{2}{3} \frac{\#H}{\#Be}$ . Damit muss eine CE-Trunkierung sehr ähnliche Strukturen unmittelbar oberhalb der konvexen Grundzustandshülle genau genug reproduzieren, damit die Grundzustandshülle nicht verletzt wird. Außerdem gehen diese Konfigurationen aus Strukturen mit je einem Paar besetzter, nächstmöglicher „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen hervor, ohne dass die strukturell relaxierten Strukturen anderen, passenderen Adsorptionsstrukturen zugeordnet werden können. Dementsprechend anspruchsvoll gestaltet sich die Reproduktion der konvexen Hülle aus Grundstrukturen während der Optimierung. Für die in Abschnitt 3.3 gezeigte CE-Trunkierung mit den in Abb. 3.15 zusammengefassten Eigenschaften müssen einzelne Strukturen geringer Energie daher mit bis zu 15 fach größerem Gewicht berücksichtigt werden. Eine unumgängliche Folge dieser hohen Gewichtung von Konfigurationen auf und in unmittelbarer Nähe der konvexen Grundzustandshülle ist die Akzeptanz größerer Fehler bei der Reproduktion der Energie der übrigen Konfigurationen. Abbildung 4.7 zeigt diesen Trend von deutlich geringeren Energiereproduktionsfehlern mit zunehmender Gewichtung der Adsorptionsstrukturen.

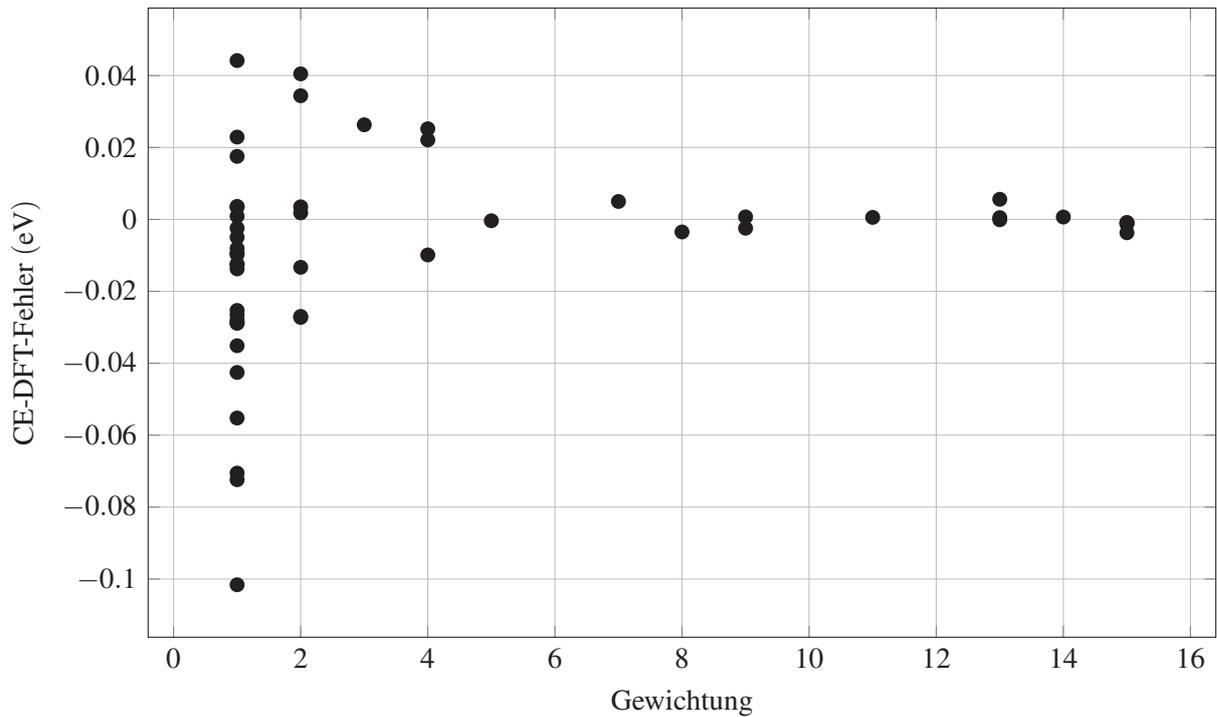


Bild 4.7: Plot der Reproduktionsfehler der Energie für Adsorptionsstrukturen in dem relevanten Konzentrationsintervall gegen ihre Gewichtung.

Abgesehen von der oben beschriebenen Strategie, wurden diverse weitere Herangehensweisen für ein konsistentes Vorgehen unternommen. Statt der Markierung instabiler Konfigurationen als fehlerhafte, und daher ignorierte, Datenpunkte wurde die Energie nach der ersten elektronischen Minimierung bei gegebener Ionengeometrie in das Optimierungsproblem übernommen. Damit resultieren weit höhere Energien für vereinzelte Konfigurationen im Trainingsset für die Ermittlung einer CE-Trunkierung. Diese zusätzlichen Energiebeiträge erweisen sich dabei ihrerseits als schwierig zu erfassende Struktur innerhalb des Trainingssets, weshalb eine CE-Trunkierung mit reproduzierter Grundzustandshülle nicht erreicht werden konnte.

Andere Strategien zur Anwendung von MAPS umfassen auch Herangehensweisen auf verschiedenen PL aus „HCP“- , „FCC“- und „bridge“-Plätzen. Diese haben dabei das grundsätzliche Eigenschaft, dass eine große Zahl der vorgeschlagenen Adsorptionskonfigurationen bei geringen Wasserstoffkonzentrationen unter Verwendung von, bei diesen Konfigurationen noch instabilen, „bridge“-Plätzen erzeugt werden. Damit muss diese, zum Beispiel in Abb. 4.1 analoge, Komplikation sehr oft behandelt werden. Außerdem resultiert so ein sehr viel größerer Suchraum der darstellbaren Konfigurationen durch die fünf statt drei besetzbaren Adsorptionsplätze pro Einheitszelle, von dem ein großer Anteil aber zu instabilen Adsorptionsgeometrien führen dürfte. Ansätze auf derartigen, komplexeren PL wurden daher als unpraktikabel verworfen.

Grundsätzlich ist klar, dass ein Model, das auf der Existenz eines PL basiert, seinen Geltungsbereich verlässt, sobald das zu Grunde liegende PL verschwindet. Wie in Abb. 4.6c gezeigt, existiert das PL aus „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen für das vorliegende System von adsorbiertem Wasserstoff spätestens bei einer Konzentration von  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  nicht mehr. Abbildung 4.6c und Abb. 4.6c dokumentieren, dass sich das angenommene Gitter ab einer Wasserstoffkonzentration von  $0,75 \frac{\#H}{\#Be}$  um drei „bridge“-Positionen je Einheitszelle erweitert. Die Berücksichtigung eines konzentrationsabhängig veränderlichen Gitters bedeutet aber tiefgreifende Eingriffe in die zur Verfügung stehenden Implementierungen zur CE-Trunkierung und KMC-Simulation, deren Aufwand nicht angemessen erscheint.

Eine fundamental andere Herangehensweise, für die beide Phänomene kein Problem darstellen, wären Simulationen, die einen neuen, „Accelerated Molecular Dynamics“[63] genannten, Ansatz verfolgen. Die potentielle Eignung von alternativen Ansätzen dieser Art wird als Teil des Ausblicks in Kapitel 6 diskutiert.

## 4.4 Prozesse mit Wasserstoffbeteiligung an der Oberfläche

Wie zu Beginn von Abschnitt 3.4 angeführt, schließt die unbeherrschbare Anzahl denkbarer Prozesse mit Wasserstoffbeteiligung an der Berylliumoberfläche eine erschöpfende Behandlung aus. Folglich kann auch die Diskussion in diesem Abschnitt nicht erschöpfend sein. Stattdessen handelt es sich um eine Auswahl weiterer Befunde zur Einordnung und Erweiterung der in Abschnitt 3.4 vorgestellten Resultate.

### 4.4.1 Adsorption

Die in Abschnitt 3.4.1 betrachteten, molekularen und atomaren Adsorptionsprozesse finden, in ihrer großen Mehrheit, nicht unmittelbar entlang möglicherweise existierender Pfade minimaler Energie statt. Stattdessen finden Adsorptionsprozesse in dem Sinne dynamisch statt, dass sich die Deuteriummoleküle gemäß ihrer Bewegungsgleichung mit den aus der jeweiligen Energielandschaft resultierenden Kräften und gegebenen Anfangsbedingungen bewegen. Die Mehrzahl der so auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle bewegen sich daher in Energielandschaften, deren Gegebenheiten sich drastisch von denen in der Umgebung eines, möglicherweise aufgefundenen, Sattelpunkts unterscheiden können. Statt wie bei der Sattelpunkt nur die Komponenten der Ortsvektoren beteiligter Ionen zu berücksichtigen, hängen die effektiv zu überwindenden Energiebarrieren so auch von den Anfangsbedingungen, insbesondere den initialen Geschwindigkeiten, ab. Daraus ergibt sich ein Suchraum, dessen repräsentative Betrachtung mittels AIMD wegen der zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten nicht praktikabel ist. Eine solche Betrachtung ist aber Voraussetzung, um quantitative Aussagen über die molekulare Adsorptionsrate machen zu können, da sich diese Rate zwingend als Resultat aus der Gesamtheit der auf der Berylliumoberfläche auftreffenden Moleküle ergibt. Die statisti-

schen Eigenschaften der Moleküle, wie etwa die vorliegende Geschwindigkeitsverteilung, sind dabei durch die experimentellen Umstände gegeben. Diese Überlegungen haben weitreichende Implikationen für die Modellierung derartiger Prozesse, die mit einer einfachen Abschätzung der Energiebarriere an einem Sattelpunkt mittels NEB[53] oder gegebenenfalls modifizierten Dragmethoden [85] nur unzureichend adressiert werden.

Anhand der Barriere des, in Abb. 3.23 gezeigten, Desorptionsprozesses von zweitnächsten „HCP“- und „FCC“-Positionen mit einer Barriere von etwa 1,51 eV kann nachvollzogen werden, dass die hier geltende, minimale Energiebarriere für die wenigsten Moleküle relevant ist. Abbildung 4.8 zeigt die absteigende Flanke dieser Energiebarriere entlang des MEP und die Entwicklung charakteristischer, geometrischer Aspekte während des Energieabstiegs. Dazu wurde eine Geometrie  $0,05 \text{ \AA}$  in Richtung des, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, konvergierten Dimers hinter dem Sattelpunkt in Richtung des desorbierten Modells erzeugt und als Initialkonfiguration für die gezeigte Minimierung mittels steilstem Abstieg verwendet. Die Interpretation dieser abfallenden Flanke der Desorptionsbarriere als Adsorptionsbarriere ist im Fall von Prozessen wie der Oberflächendiffusion unproblematisch. Ein Ausdruck davon ist die Möglichkeit, das initiale und finale Energieminimum einer NEB-Rechnung ohne jede Änderung für die konvergierte Approximation des MEPs zu vertauschen. Unmittelbar nach dem Sattelpunkt ist das zentrale Berylliumatom gegenüber den übrigen Atomen der Berylliumoberfläche leicht nach unten ausgelenkt. Der steile Energieabstieg innerhalb der ersten 15 Iterationen in Abb. 4.8 ist mit einer Verringerung der Distanz zwischen den Wasserstoffatomen, gefolgt von einem simultanen Aufstieg des zentralen Berylliumatoms und der Wasserstoffatome assoziiert. Während der folgenden Schulter im Energieplot setzt sich diese Bewegung in schwächerer Ausprägung bis kurz vor die 40. Iteration fort. Der folgende, steile Energieabstieg beginnt mit dem Zurückfallen des zentralen Berylliumatoms bis zur 50. Iteration. Simultan verkleinert sich die Distanz zwischen den Wasserstoffatomen auf die Moleküldistanz von  $0,75 \text{ \AA}$  und die Wasserstoffatome entfernen sich in großen Schritten von der Berylliumoberfläche. Die übrige, langsame Energieabsättigung ist vornehmlich mit einer weiteren Entfernung der Wasserstoffatome von der Oberfläche und einer langsamen Auslenkung der Molekülachse aus einer Ebene parallel zur Oberfläche assoziiert. Erwartungsgemäß konvergiert diese Minimierung in einer Konfiguration mit einem deutlich erkennbaren Wasserstoffmolekül in großer Entfernung zum Beryllium. Nach diesem Energieabstieg in unmittelbarer Nähe des MEP ergäbe sich so eine Adsorptionsbarriere von nur etwa 0,56 eV. Abbildung 4.9 zeigt Abfolgen der potentiellen Energie und die gleichen charakteristischen, geometrischen Aspekte für eine AIMD-Simulation eines, mit 0,6 eV aus der letzten Konfiguration des Energieabstiegs in Abb. 4.8, auf dem zentralen Berylliumatom auftreffenden Moleküls. Analoges ist in Abb. 4.10 für eine AIMD-Simulation aus der gleichen Initialkonfiguration mit 1,0 eV gezeigt. Beide Simulationen betrachten ein Szenario, in dem sich das annähernde Molekül senkrecht auf das zentrale Berylliumatom zu bewegt. Damit

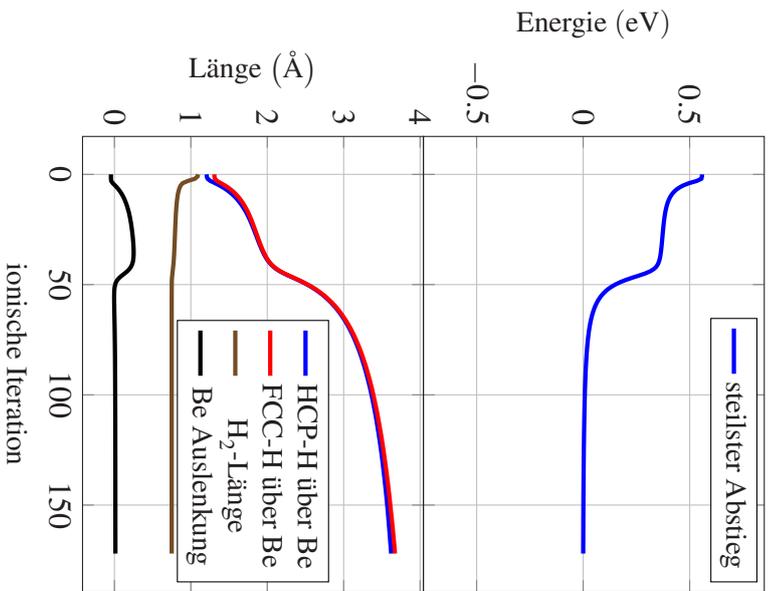


Bild 4.8: Abfolge der Energie und geometrischer Aspekte einer, unmittelbar hinter dem Sattelpunkt initialisierten, strukturellen Optimierung mittels steilstem Abstieg am MEP entlang.

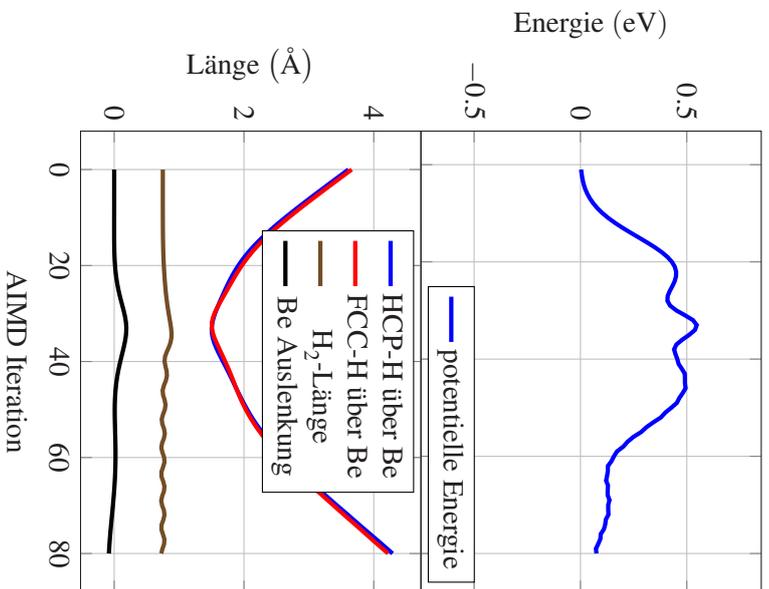


Bild 4.9: Abfolge der Energie gemäß Gleichung (3.11) und geometrischer Aspekte während einer AIMD-Simulation eines mit 0,6 eV aus der letzten Konfiguration des Energieabstiegs in Abb. 4.8 auftreffenden Moleküls.

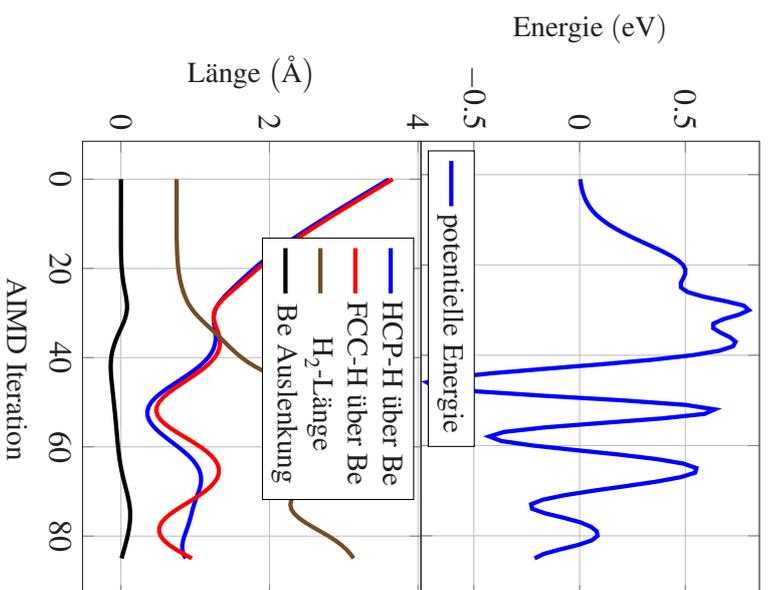


Bild 4.10: Abfolge der Energie gemäß Gleichung (3.11) und geometrischer Aspekte während einer AIMD-Simulation eines mit 1,0 eV aus der letzten Konfiguration des Energieabstiegs in Abb. 4.8 auftreffenden Moleküls.

Bild 4.11: Visualisierungen zur Diskussion der inhärent dynamischen Natur von Adsorptionsprozessen.

ist die Bewegung, wie der alleinigen Entwicklung der Wasserstoffhöhen in Abb. 4.8 ab etwa der 50. Iteration zu entnehmen, bis auf eine sehr langsame Rotation entlang des MEP initialisiert. Die statische Barriere ist nur ein geeignetes Kriterium, wenn der betrachtete Adsorptionsprozess den Konfigurationsraum in unmittelbarer Nähe des Sattelpunktes passiert. AIMD-Simulationen aus der letzten Konfiguration dieses MEP und einer hinreichend großen kinetischen Energie von über 0,56 eV sollten daher eine dissoziative Adsorption durch die unmittelbare Nachbarschaft des Sattelpunktes zeigen. Tatsächlich zeigt die Simulation mit 0,6 eV in Abb. 4.9 keinen Adsorptionsprozess, sondern die Reflektion des Moleküls. Unmittelbar ersichtlich ist eine, gegenüber dem statischen Abstieg in Abb. 4.8, deutlich strukturiertere Abfolge der potentiellen Energie mit 3 relevanten lokalen Maxima. Die lokalen Nebenmaxima bei der 23. und 45. Iteration erscheinen dabei in etwa, wenn das zentrale Berylliumatom laut Abb. 4.8 aus seiner Gleichgewichtslage in der Oberfläche merklich ausgelenkt wird und zurückkehrt. Das globale Maximum von etwa 0,55 eV in der potentiellen Energie bei der 33. Iteration in Abb. 4.8 fällt mit den Minima der Wasserstoffhöhen und den Maxima der Moleküldistanz sowie der Auslenkung des zentralen Berylliumatoms in Abb. 4.8 zusammen. Damit liegt hinsichtlich der Auslenkung des zentralen Berylliumatoms ein qualitativ anderer Fall als in der Sattelpunkt Konfiguration vor, in der das Atom laut Abb. 4.8 unter die Oberfläche ausgelenkt ist. Die Moleküldistanz ist mit fast 0,9 Å außerdem deutlich kleiner als die im Sattelpunkt vorliegenden fast 1,2 Å. Nach dem Durchlaufen dieser Iteration fällt das Berylliumatom auf die Oberfläche zurück und das Molekül entfernt sich vibrierend wieder von der Oberfläche. Die AIMD-Simulation des mit 1,0 eV auftreffenden Moleküls zeigt zu Beginn eine ähnlich strukturierte potentielle Energie mit einem lokalen Nebenminimum bei der 22. Iteration vor dem globalen Maximum von 0,8 eV bei der 30. Iteration in Abb. 4.10. Abbildung 4.10 ist außerdem zu entnehmen, dass dieses Nebenmaximum erneut mit dem Beginn der ersichtlichen Auslenkung des zentralen Berylliumatoms assoziiert ist, während das Maximum dieser Auslenkung dem globalen Maximum der potentiellen Energie unmittelbar vorausgeht. Die Höhen der Wasserstoffatome zeigen beim globalen Maximum der potentiellen Energie bei der 30. Iteration ein flaches Minimum, während die Moleküldistanz ungebremst weiter wächst, um sich nach der 40. Iteration weiter zu beschleunigen. Damit vollendet sich die Dissoziation des Deuteriummoleküls und im folgenden Teil beschreibt der Plot zwei adsorbierte Deuteriumatome.

Mit diesen Beispielen zeigt sich, dass die Betrachtung eines inhärent dynamischen Prozesses wie dissoziative Adsorption mittels statischer Rechnungen subtile Konsequenzen für die akkurate Modellierung des Prozesses hat. So muss bedacht werden, dass die Energiebarriere des MEP bestenfalls eine absolute untere Schranke sein kann, die nur für einen winzigen Anteil der auftreffenden Moleküle relevant ist. Angesichts der sorgfältig gewählten Anfangsbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass nur verschwindend kleine Anteile der Adsorptionsprozesse durch Konfigurationen stattfinden würden, für welche die statische Energiebarriere repräsentativ ist. In diesem Sinn kann argumentiert werden, dass einfachere und intuitivere Ab-

schätzungen wie „elbow plots“ oder wenige AIMD-Simulationen, wie in dieser Arbeit, ohne jegliche explizite Beachtung des MEP repräsentativere Resultate zur akkuraten Modellierung von dissoziativer Adsorption liefern können.

Die in Abschnitt 3.4.1 gefundenen effektiven Barrieren von etwa 0,9 eV bei einer, für die Adsorption günstigen, parallelen Orientierung der Molekülachse zur Kristalloberfläche passen qualitativ zum experimentellen Befund keiner messbaren molekularen Adsorption[58]. Die beim Experiment getroffene Abschätzung für eine molekulare Adsorptionsbarriere von etwa 1,0 eV ist dabei als effektive Barriere zu interpretieren, die, wie im vorigen Absatz diskutiert, lediglich für einen kleinen Teil der Gesamtheit der auftreffenden Moleküle resultiert. Die in Abb. 3.18 gezeigten, gemäß Gleichung (3.11) aus AIMD-Simulationen berechneten, effektiven Energiebarrierenprofile haben ein flaches Minimum vor der eigentlichen Energiebarriere gemein. Die damit einhergehende, geringfügige Beschleunigung der auftreffenden Moleküle ist das Resultat einer Ladungsverschiebung. Abbildung 4.12a und Abbildung 4.12b veranschaulichen die assoziierte Ladungsverschiebung in Plan- und Profilerspektive. Die gezeigte Ionen-geometrie entspricht derjenigen, in der gemäß Abb. 3.18 die maximale Beschleunigung eines über der „bridge“-Position zentrierten Moleküls mit zwischen „FCC“- und „HCP“-Position orientierter Achse stattfindet. Zur Erzeugung der Visualisierung wurde von der Gesamtelektronendichte die Dichte von isoliert betrachtetem Substrat und Molekül abgezogen. Rote und blaue Oberflächen umfassen Volumen mit negativen und positiven Ladungsdifferenzen, womit ein Eindruck von der durch die Wechselwirkung beider Objekte erzeugten Ladungsverschiebung vermittelt wird.

Abbildung 4.12c und Abbildung 4.12d zeigt die fortgeschrittene Ladungsverschiebung im Minimum der potentiellen Energie in Abb. 3.18. Es formen sich zusätzliche, große Volumen zwischen Molekül und Kristall, in denen sich Ladung an- und abreichert. Dabei entsteht ein zusammenhängendes Volumen verarmter Ladung über der Kristalloberfläche, unmittelbar unter den, jetzt weiter ausgedehnten, Ladungsverschiebungsgebieten des Moleküls.

Abbildung 4.12e und Abbildung 4.12f zeigt die fortgeschrittene Ladungsverschiebung im Maximum der potentiellen Energie in Abb. 3.18. Über der Kristalloberfläche hat sich ein einziges, zusammenhängendes Volumen mit angereicherter Ladung gebildet. Innerhalb dieses Volumens ist ein ebenfalls zusammenhängendes Volumen verarmter Ladung zu erkennen, das die Wasserstoffatome vollständig umfasst. Die daher nicht mehr abgeschirmten positiven Kernladungen der Deuteriumatome sorgen nach Überschreiten des Maximums für eine zügige Vergrößerung ihrer Distanz zueinander und führen so zur Dissoziation des Moleküls.

Ein analoger Effekt führt bei der Annäherung atomaren Deuteriums zu einer deutlichen Beschleunigung in Richtung der freien, sowie der mit Wasserstoff belegten, Oberfläche. Abbildung 4.13 zeigt Visualisierungen der von dem Deuteriumatom bei Annäherung an die Ober-

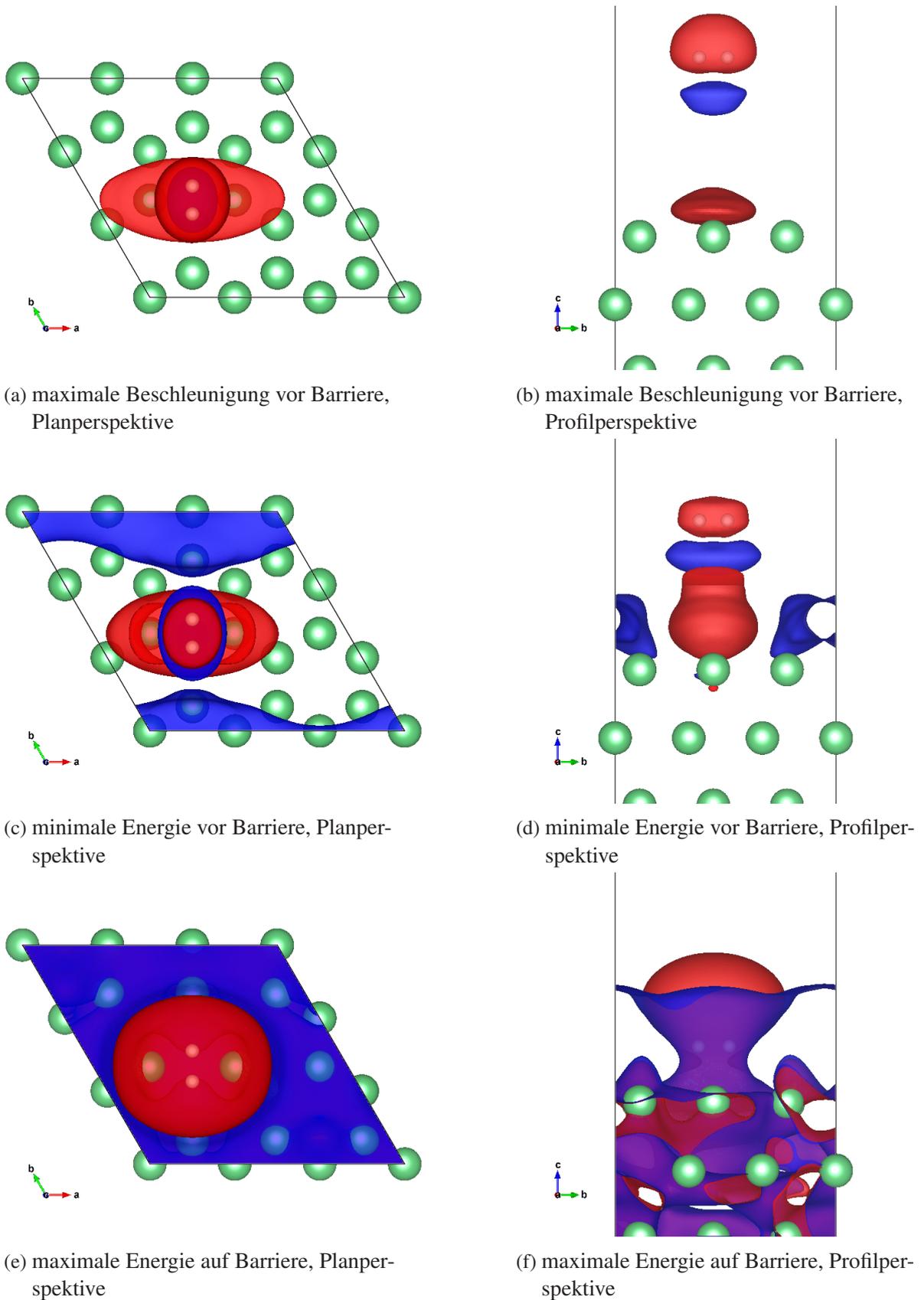
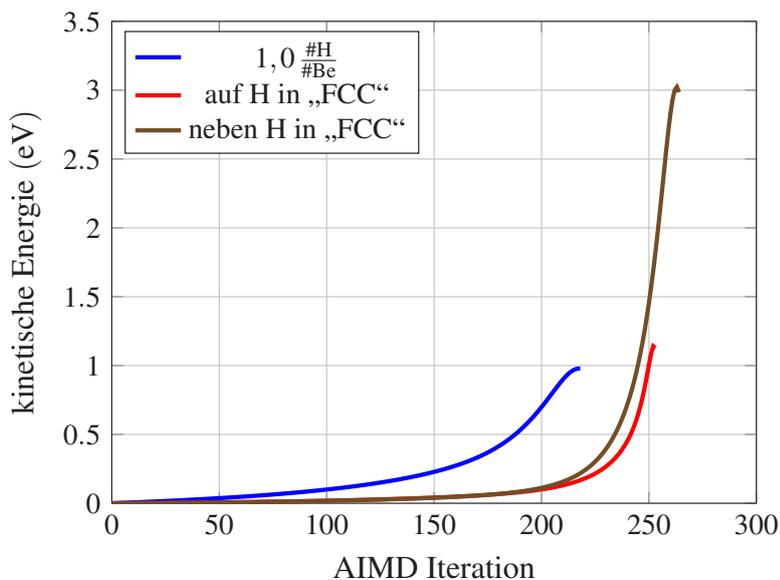
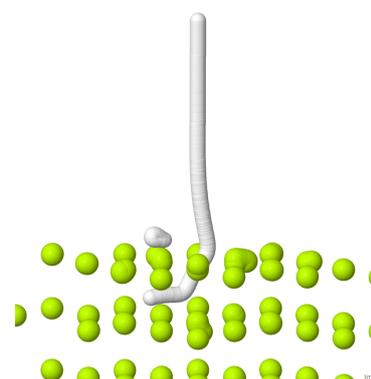


Bild 4.12: Ladungsverschiebungen an markanten Punkten des Energieprofils der dissoziativen Adsorption auf einer „brg“-Position in Abb. 3.18 mittels Oberflächen einer Ladung von  $\pm 1.0 \cdot 10^{-5} e^-$ . Rote Oberflächen umfassen Volumen negativer effektiver Ladungen, Blaue die Volumen positiver effektiver Ladung.



(a) Plots der bei der Annäherung an die Oberfläche in verschiedenen Szenarien gewonnenen kinetischen Energie.



(b) Überlagerung sämtlicher Konfigurationen auf der Trajektorie der AIMD-Simulation, deren Anfang den dritten Graph in Abb. 4.13a erzeugt.

Bild 4.13: Visualisierungen zur Veranschaulichung der vom Deuterium bei der Annäherung an die Oberfläche in verschiedenen Szenarien gewonnenen kinetischen Energie. Die drei Graphen in Abb. 4.13a entsprechen den Szenarien in Abb. 3.29, Abb. 3.28 und Abb. 4.13b gezeigten Szenarien.

fläche in verschiedenen Szenarien gewonnenen kinetischen Energie bis zur ersten Bremsung durch einen Streuprozess. Die ersten beiden Graphen geben die Verhältnisse zu Beginn der in Abb. 3.29 und Abb. 3.28 gezeigten AIMD-Simulationen effektiver Desorptionsprozesse wieder. Der dritte Graph zeigt den Beginn der AIMD-Simulation mit der in Abb. 4.13b gezeigten Trajektorie. Diese Resultate suggerieren, dass je nach Szenario kein Deuteriumatom mit einer Energie von weniger als 1 eV bis 3 eV den ersten Stoßprozess an der Oberfläche unterlaufen kann. Grundsätzlich ist damit, wenn keine effektive Desorption wie in Abb. 3.29 und Abb. 3.28 vorliegt, eine initiale Besetzung der obersten Plätze unter der Oberfläche unmittelbar nach dem Auftreffen des Atoms nicht auszuschließen. Im Fall der freien Oberfläche liegt danach das in Abb. 3.19a gezeigte Energieprofil vor. Wegen der kleinen Energiebarrieren ist davon auszugehen, dass das Deuteriumatom diese interstitiellen Plätze schnell wieder in Richtung Oberfläche verlässt.

Abbildung 4.13b zeigt, dass ein in direkter Nachbarschaft zu einem adsorbierten Deuteriumatom auftreffendes Deuteriumatom die Oberfläche penetrieren kann. Dabei zeigt sich die unmittelbar unter dem adsorbierten Deuterium liegende, interstitielle Oktahedralposition gegenüber dem Fall der freien Oberfläche wie in Abb. 3.19a energetisch stabilisiert. Mit steigender Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche ist damit zu rechnen, dass sich derartig besetzte Oktahedralpositionen unmittelbar unterhalb auf der Oberfläche adsorbiertem Wasserstoffs häufen. Entsprechend dieser Beobachtung ist im folgenden Abschnitt auch eine derartige

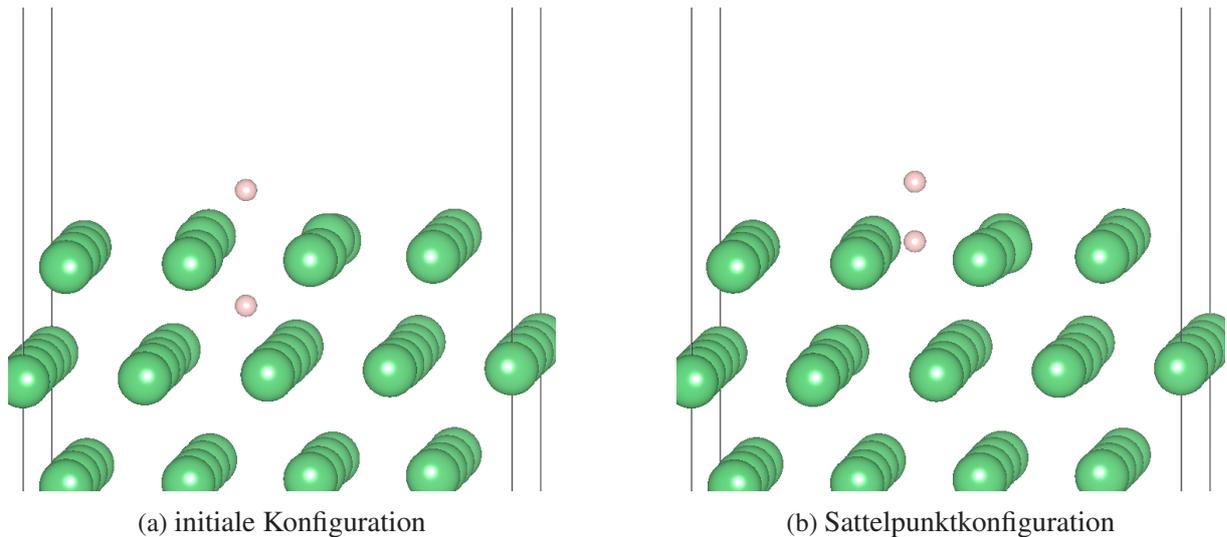


Bild 4.14: Visualisierungen zur assoziativen Desorption unter Beteiligung einer Oktaedro-  
 position unmittelbar unterhalb der Oberfläche.

Ausgangskonfiguration bei der Suche nach schnelleren assoziativen Desorptionsprozessen von der Oberfläche berücksichtigt worden.

#### 4.4.2 Desorption

Die von den KMC-Simulationen in Abschnitt 3.5 im Vergleich zum Experiment überschätzten Wasserstoffkonzentrationen auf der Oberfläche suggerieren, dass neben den in Abschnitt 3.4.3 gezeigten, in der KMC-Simulation berücksichtigten Desorptionsprozesse mindestens ein schnellerer Prozess für Desorption existiert. Außerdem müssten diese hypothetischen, schnelleren Desorptionsprozesse nur während der Phase der Exposition mit Deuteriumatomen des modellierten Experiments[58] aktiv sein. Wären diese auch nach der Expositionsphase aktiv, müssten sämtliche Desorptionsspektren in Abb. 1.21a auch unmittelbar oberhalb der Expositionstemperatur von 200 K bereits ein Desorptionssignal zeigen. Das Ende der atomaren Adsorptionstrajektorie in Abb. 4.13b suggeriert, dass Deuterium geeignet ist, Oktaedro-  
 positionen unmittelbar unterhalb der Oberfläche energetisch zu stabilisieren. Derartige Konfigurationen dürften hinsichtlich des Energieprofils wie in Abb. 3.19a und der schnellen Oberflächendiffusion sehr schnell wieder zu reinen Adsorptionsstrukturen relaxieren. Prozesse aus derartigen Ausgangskonfigurationen würden unmittelbar nach der Expositionsphase nicht mehr zur Verfügung stehen und mit steigender Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche würden sie zahlreicher. Da somit sämtliche benötigten Eigenschaften geeignet wären die Diskrepanz zu erklären, wurde die Relevanz derartigen Konfigurationen abgeschätzt, indem ein Desorptionsprozess aus der in Abb. 4.14a gezeigten Ausgangskonfiguration betrachtet wurde. Ein assoziativer Desorptionsprozess aus dieser Konfiguration passiert die Sattelpunktkonfiguration in Abb. 4.14b. Mit einer resultierenden Energiebarriere von 1,59 eV scheiden Desorptionsprozesse aus derartigen Aus-

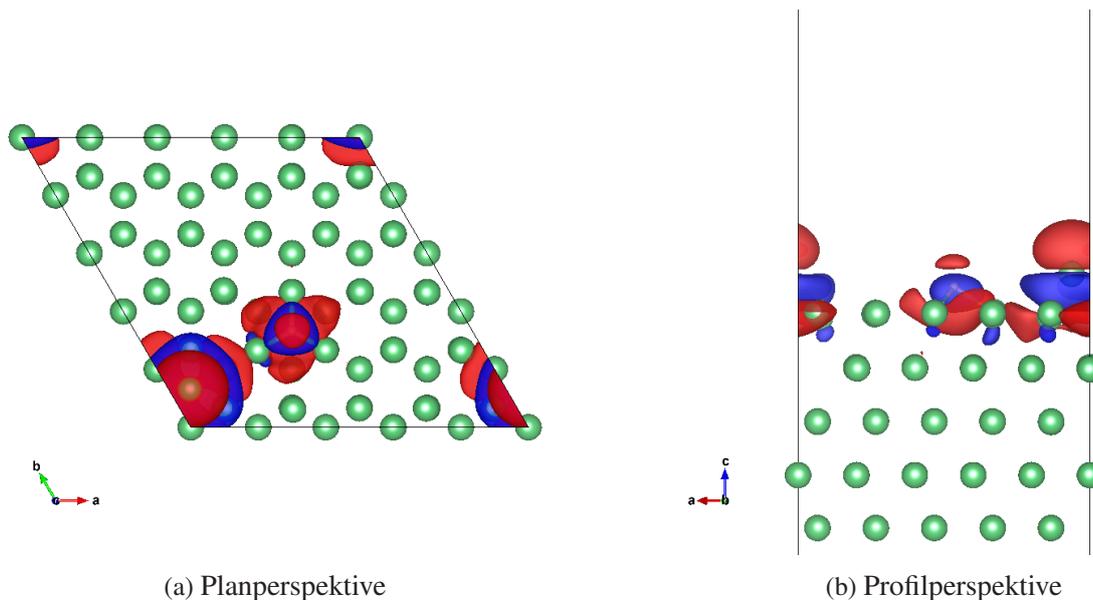


Bild 4.15: Visualisierung der stabilen Konfiguration mit kleinstmöglichem Abstand zwischen adsorbiertem Beryllium- und Wasserstoffatom.

gangskonfigurationen zur Erklärung einer schnelleren assoziativen Desorption jedoch aus.

Generell können Störungen der idealen Oberfläche Quellen für beschleunigte Desorptionsprozesse sein und die vorliegenden Diskrepanzen erklären, wenn ihre Ausgangskonfigurationen zwar durch atomare Adorption, aber nicht durch Oberflächendiffusion erzeugt werden könnten. Derartige Störungen werden in der Literatur „active sites“ genannt und können in einer systematischen Absenkung der Energiebarrieren relevanter Prozesse resultieren[23]. Eine praktische Implikation dieser Störungen der idealen Oberfläche ist, dass sie unmittelbar zu einem Suchraum für Desorptionsprozesse führt, dessen erschöpfende Behandlung durch praktikabel einsetzbare Rechenzeitressourcen ausgeschlossen ist. Die folgende Auswahl untersuchter Prozesse und Störungen ist also lediglich als das Resultat einer intuitiv ausgewählten Stichprobe aus diesem Suchraum zu verstehen.

Denkbar einfache Störungen der Oberfläche sind isoliert selbstadsorbierte Berylliumatome. Erwartungsgemäß sind diese Berylliumatome in der „FCC“- oder „HCP“-Position stabil auf der Oberfläche adsorbiert. Eine notwendige Bedingung für eine zentrale Rolle dieser selbstadsorbierten Berylliumatome für die assoziative Desorption von Wasserstoff ist die Annäherung adsorbierten Wasserstoffs an diese Störungen. Zum Auffinden des kleinstmöglichen Abstands zwischen adsorbiertem Wasserstoff- und Berylliumatom, wurden Konfigurationen mit Wasserstoff in systematisch wachsender Distanz zu Beryllium auf „FCC“- und „HCP“-Positionen initialisiert und strukturell optimiert. Abbildung 4.15 zeigt die so gefundene, stabile Konfiguration mit einer kleinstmöglichen Distanz von etwa  $3,97 \text{ \AA}$  zwischen den adsorbierten Beryllium- und Wasserstoffatomen. Abbildung 4.15a und Abbildung 4.15b zeigen die mit den adsorbier-

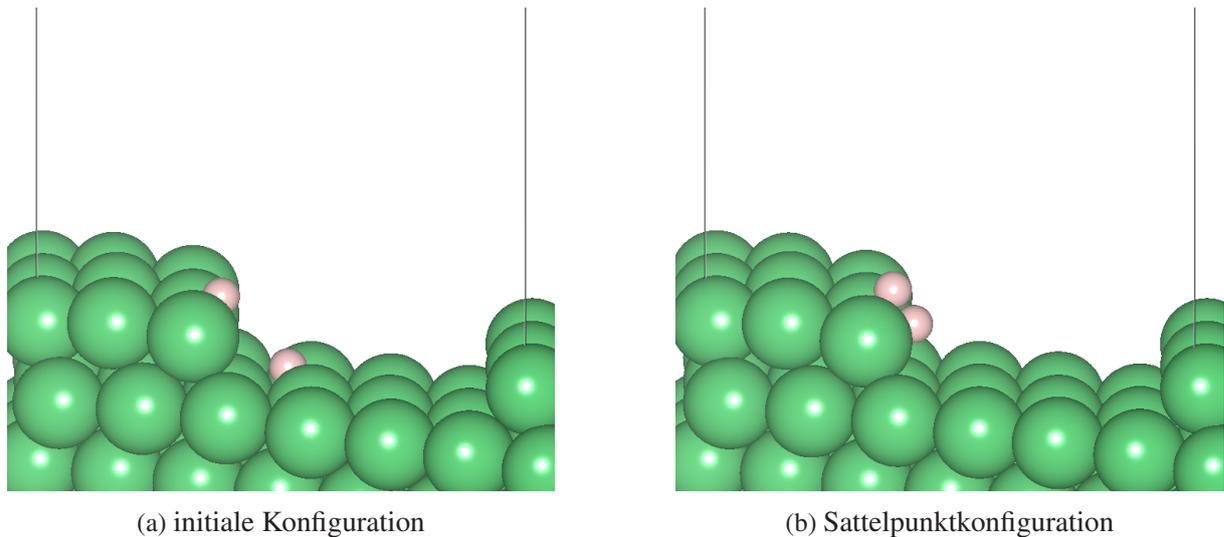


Bild 4.16: Visualisierungen zur assoziativen Desorption zweier Wasserstoffatome von unterschiedlichen Kristallebenen über eine Stufe hinweg.

ten atomen assoziierten, parallelen Dipole. Diese sind mittels der Elektronendichtedifferenz zwischen dem Gesamtsystem, dem Substrat und den adsorbierten Atomen als Oberflächen von Volumen mit negativer, resultierender Elektronendichte innerhalb roter Oberflächen und positiver Elektronendichte innerhalb blauer Oberflächen gezeigt. Eine, für Desorptionsprozesse vorausgesetzte, hinreichende Annäherung von Wasserstoff durch Oberflächendiffusion ist damit ausgeschlossen und in unmittelbarer Nähe auftreffendes Deuterium kann auch nicht hinreichend nah adsorbieren.

Die nächstkomplexeren Störungen der idealen Kristalloberfläche sind nach den punktförmigen, selbstadsorbierten Berylliumatomen linienförmige Defekte wie Stufen an den Rändern von aufgelegten Teilebenen des Kristallgitters. Diese Ränder können grundsätzlich unzählige Geometrien erzeugen, weshalb eine kleine Auswahl unter den entlang Oberflächengittervektoren betrachtet wurden. Abbildung 4.16 zeigt einen assoziativen Desorptionsprozess zweier Wasserstoffatome von unterschiedlichen Teilebenen über die freie Stufe hinweg. Abbildung 4.16a zeigt die stabile Konfiguration im initialen Minimum und Abb. 4.16b visualisiert die zugehörige Sattelpunktkonfiguration der assoziativen Desorption aus dem Minimum heraus. Die mit diesem Prozess assoziierte Energiebarriere ist mit 1,25 eV zu groß, um eine hinreichend schnellere Möglichkeit zur Desorption bereitzustellen. Abbildung 4.17 zeigt einen assoziativen Desorptionsprozess zweier Wasserstoffatome von der Kante einer Teilebene bei einer hohen Wasserstoffkonzentration in der unmittelbaren Umgebung. Abbildung 4.17a zeigt die stabile Konfiguration im initialen Minimum und Abb. 4.17b visualisiert die zugehörige Sattelpunktkonfiguration der assoziativen Desorption aus dem Minimum heraus, die mit einer Energiebarriere von 1,24 eV assoziiert ist. Damit scheiden auch derartige Prozesse für die Bereitstellung schnellerer Desorptionsprozesse aus.

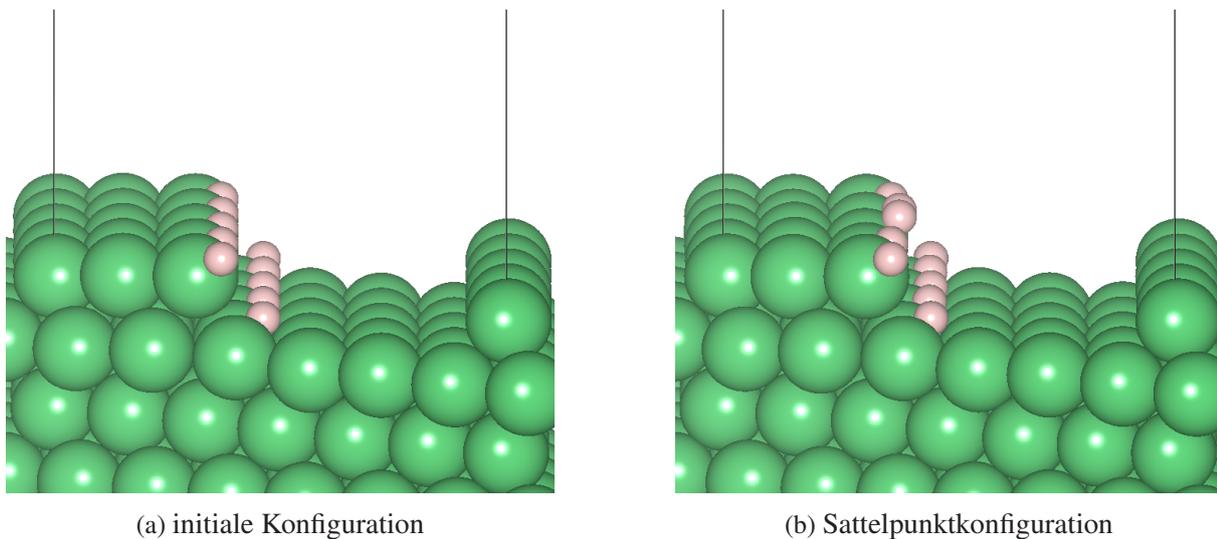


Bild 4.17: Visualisierungen zur assoziativen Desorption zweier Wasserstoffatome von der Kante einer Kristallteilenebene bei einer hohen Wasserstoffkonzentration in der unmittelbaren Umgebung.

Eine andere Möglichkeit wären weitere dynamische Prozesse, die, wie bei dem am Ende von Abschnitt 3.4.3 gezeigten Prozess, zu effektiver Desorption als Folge des Auftreffens von Deuteriumatomen führen. Denkbar wären hier etwa kritische Winkel, unter denen ein auftreffendes Deuteriumatom ein adsorbiertes Atom verfehlen kann, sodass mindestens eines der beteiligten Atome einen großen Impuls parallel zur Oberfläche aufnimmt und so potentiell gleich mehrere adsorbierte Deuteriumatome entfernt. In diesem Sinne dynamische Prozesse würden die Abwesenheit von Desorption vor dem BeO-Peak in Abb. 1.21a unmittelbar oberhalb von 200 K erklären, da diese Prozesse nicht mehr auftreten, sobald die Exposition ausbleibt. Außerdem würden solche Prozesse mit höheren Wasserstoffkonzentrationen auf der Oberfläche relevanter, da derartig induzierte, mehrfache Desorption umso öfter erwartet werden muss, je mehr Wasserstoffatome sich als Ziele auf der Oberfläche befinden.

Insgesamt schränken die experimentellen Befunde hypothetische, schnellere Desorptionsprozesse wegen ihrer Begrenzung auf die Zeit der aktiven Exposition deutlich ein. Die üblicherweise angenommenen, an „active sites“ stattfindenden, Prozesse müssten demnach derart sein, dass sie durch Oberflächendiffusion von Wasserstoff auf Be nicht erreichbar sind. Damit erscheint die Untersuchung von dynamischen Prozessen während der aktiven Exposition der Oberfläche als eine vielversprechende Strategie für eine tiefere Erklärung der beobachteten Entwicklung der Oberflächenkonzentration. Eine systematische Suche nach derartigen Prozessen stellt sich wegen des nötigen AIMD-Simulationen jedoch als sehr aufwändig dar und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Eine Untersuchung derartiger Prozesse muss daher eventuellen Folgearbeiten vorbehalten bleiben.

## 4.5 KMC-Simulation

Die Diskussion der Resultate in Abschnitt 3.5 folgt in etwa der gleichen Struktur, wie der Abschnitt selbst. Daher soll zunächst auf die Implementierungen eingegangen werden, deren effektiv erzeugte Resultate anschließend diskutiert werden.

### 4.5.1 Implementierung

Grundsätzlich erlaubt die gewählte Implementierung eine umfangreiche Freiheit hinsichtlich der simulierbaren Systeme. So ist die Energieabschätzung grundsätzlich agnostisch gegenüber dem verwendeten Formalismus und definiert lediglich eine Schnittstelle, die bereitgestellt werden muss.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde dabei ein Objekt zur Verwendung einer CE-Trunkierung verwendet, das sich gänzlich auf die Konventionen des (M)MAPS-Codes zurückzieht und die zusätzliche Ausgabe durch kleine Modifikationen von (M)MAPS verwendet, um beliebige CE-Trunkierungen zu initialisieren. Insbesondere wurde eine binäre CE-Trunkierung für eine Substitutionslegierung auf einem zweidimensionalen Gitter, auf dem Wasserstoff und Leerstellen sitzen können, per (M)MAPS gefunden und in die eigene Implementierung übernommen. Es ist festzustellen, dass diese binäre CE der einfachste Spezialfall ist. Tatsächlich ist die verwendete Implementierung in der Lage, sämtliche mit (M)MAPS auffindbare CE-Trunkierungen aus dem entsprechenden Output zu initialisieren. Der in Abschnitt 2.2.3 eingeführte Formalismus ist also vollumfänglich implementiert und in der Lage die gemäß Gleichung (2.73) definierte CE in voller Allgemeinheit zu repräsentieren. Sämtliche Logik zum Erzeugen der korrekten Gitterplatzfunktionen in Gleichung (2.76) und deren Auswahl anhand des Parameters  $\alpha$  ist bereits implementiert. Im verwendeten Spezialfall wird also lediglich stets  $\alpha_i = 1$  aus der zusätzlichen (M)MAPS-Ausgabe für jeden, an einem Cluster beteiligten, Gitterplatz  $i$  eingelesen. Zu Anfang von Abschnitt 4.3 wurde bereits erläutert, dass in dem binären Fall damit exakt die gleiche Konvention wie in der fundamentalen Veröffentlichung zur CE[78] verwendet wird. Es ist also bereits möglich zusätzlich adsorbierte Atome oder atomartige Objekte auf der Oberfläche grundsätzlich auf dem exakt gleichen Fundament zu berücksichtigen. Eine Erweiterung um die in Abschnitt 4.4.2 eingeführten Störungen wie selbstadsorbiertes Beryllium, kleine Verbindungen wie BeH oder anderweitige Verunreinigungen wie Eisen ließen sich demnach ebenfalls ohne Weiteres mit einer multikomponentige CE erfassen. Damit wäre die Implementierung grundsätzlich in der Lage, eine Vielzahl vorstellbarer Störungen mit eventuellen, „active sites“ genannten, schnelleren Möglichkeiten zur assoziativen Desorption von Wasserstoff zu berücksichtigen. Praktisch muss hinsichtlich der Vielzahl der bereits im binären Fall zu behandelnden Ausnahmefälle, wie sie im weiteren Verlauf von Abschnitt 4.3 diskutiert wurden, allerdings mit erheblichen Komplikationen in der Auffindung einer CE-Trunkierung gerechnet werden. Ist man gewillt eine Vielzahl nicht äquivalenter Gitterplätze zu berücksichti-

gen, wäre es mit der implementierten Logik ebenfalls möglich, größere Objekte wie eine Stufe in der Oberfläche auf dem gleichen Fundament zu simulieren.

Unabhängig von der gewählten Methode der Energieabschätzung, erlaubt die Implementierung eine völlig frei kombinierbare Menge unterschiedlichster Prozesse. Durch einen ähnlich agnostischen Ansatz wie die bereitzustellende Schnittstelle zur Energieabschätzung, muss auch eine Prozessimplementierung lediglich eine Mindestfunktionalität implementieren. Schlüsselüberlegung zu frei kombinierbaren Prozessen ist, dass jeder Prozess in der Lage sein muss eine für ihn relevante Nachbarschaft als Abfolge von „DelRule“-Objekten als Funktion eines Subgitterindex  $s$  zurück zu geben, dessen Besetzung sich geändert haben könnte. Abbildung 3.31, Abb. 3.33 und Abb. 3.32 visualisieren diese Nachbarschaften für die in der Simulation berücksichtigten Prozesse. Desweiteren erfordert die Schnittstelle, dass Prozessimplementierungen in der Lage sind alle Möglichkeiten der von ihnen vorgenommenen Systemmanipulationen erschöpfend als Funktion eines Subgitterindex zurück zu geben. Zum einen kann so ein hinreichend großer Speicher mit konstanter Laufzeitkomplexität für zufälligen Zugriff einmalig zu Beginn der Simulation alloziert werden, ohne anschließend Gefahr zu laufen, zusätzliche Verzögerungen für eventuelle Speicherreallokationen oder vermeidbare Traversierungen zu erleiden. Zum anderen erlaubt diese prozessspezifische „exec\_id“ die automatische, erschöpfende Erzeugung minimal zu iterierender Nachbarschaften. Dazu sammelt die Programmlogik zu Beginn der Simulation einmalig die von ihr jeder Prozessimplementierung eindeutig zugewiesene „process\_id“ ( $pid$ ), die aus der Prozessimplementierung erhaltene „exec\_id“ ( $eid$ ) und sämtliche möglichen Subgitterindizes ( $sid$ ). So ist die Simulation befähigt für jede, innerhalb der Simulation mögliche, Kombination von Systemmanipulation und Prozess die minimal zu iterierende Nachbarschaft zu Beginn der Simulation zu berechnen. An einem konkreten Beispiel für den einfachsten Prozess, der atomaren Adsorption und effektiven Desorption wie in Abb. 3.31 visualisiert, erfolgt die Berechnung der Nachbarn wie folgt. Der Prozess kann auf „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen je vier verschiedene Manipulationen vornehmen, womit  $eid \in [0, 3]$  gilt. Der zentrale Gitterplatz kann bei atomarer Adsorption besetzt beziehungsweise, abhängig von der Besetzung der drei unmittelbaren Nachbarn, bei effektiver Desorption geleert werden. Sind alle Nachbarn besetzt, können alle drei unmittelbar angrenzenden Gitterplätze mit der gleichen Wahrscheinlichkeit durch effektive Desorption geleert werden. So ergeben sich insgesamt 16 mögliche Prozessänderungen, je vier von dem zentralen Gitterplatz und von jedem der drei unmittelbar angrenzenden Nachbarplätzen. Die Gesamtheit dieser möglichen Manipulationen erscheinen in der Visualisierung in insgesamt vier gleichfarbigen Pfeilen je Gitterplatz, inklusive einer Pfeilspitze auf den betrachteten Gitterplatz selbst. Die in Abb. 3.31 gezeigte Kombination aus unmittelbar benachbarten „FCC“- und „HCP“-Position ist eine mögliche Manipulation durch einen Oberflächendifusionsprozess. Ein naives iterieren über die beiden vollen Nachbarschaften bedarf 32 Prozesskorrekturen. Wird das „DelRule“-Objekt von einer der betei-

ligten Gitterplätze zum anderen Gitterplatz auf dessen Umgebung addiert und die Vereinigung beider Umgebungen gebildet, resultieren stattdessen 24 eindeutige Paarungen von „DelRule“-Objekten. So werden lediglich 24 statt 32 Prozesskorrekturen zur vollen Berücksichtigung der atomaren Prozesse benötigt, wenn das System durch den entsprechenden Oberflächendiffusionsprozess, also mit eindeutiger *pid* und *eid*, manipuliert wurde. In dem Fall folgt demnach eine Laufzeitersparnis von 25 %. Analoges Vorgehen verringert die benötigten Prozesskorrekturen bei der gleichen Manipulation für Oberflächendiffusionsprozesse um fast 42 %. Für die gleiche Manipulation und assoziative Desorption kann so hingegen keine kleinere Nachbarschaft gefunden werden, da sämtliche Prozesse nur auf einem der beiden Subgittern leben und so keinerlei doppelte Prozessbehandlung stattfindet.

Da die verwendete Implementierung rein seriell ist, ist die wie zuvor beschrieben eingesparte Laufzeitkomplexität mittels erschöpfender Pufferung überdeckungsfreier Regellisten von zentraler Bedeutung. Grundsätzlich sind KMC-Simulationen bei strikter Betrachtung inhärent serielle Algorithmen, da jede Prozessauswahl immer von der gegenwärtigen Gesamtheit aller möglichen Prozesse des simulierten Systems abhängt. Dieser Fakt ist anhand der zu erfüllenden Proportionalität bei jeder Prozessauswahl gemäß Gleichung (2.95) unmittelbar ersichtlich. Parallelisierungsansätze müssen daher diesen strikten Korrektheitsanspruch etwas aufweichen. Dazu werden entweder gelegentliche Kausalfehler akzeptiert [41], oder die physikalisch plausible Annahme gemacht, dass lokale Änderungen lediglich lokale Auswirkungen haben und in räumlich weiter entfernten Gegenden der Simulation ignoriert werden können [54, 41]. Generell sind bei sämtlichen dieser Herangehensweisen Abwägungen zwischen der erreichbaren Parallelleistung und der erhaltenen Genauigkeit nötig. Außerdem erzeugt die Parallelisierung substantielle Mengen zusätzlich zu implementierender Programmlogik, die nicht nur den üblichen Korrektheitsansprüchen genügen müssen, sondern auch so performant implementiert werden müssen, dass nicht sämtliche potentiellen Leistungsgewinne wieder aufgewogen werden. Darüber hinaus müssen wegen der regelmäßig nötigen Kommunikation zwischen räumlich getrennt betrachteten Subsystemen Partitionen aus möglichst ähnlich arbeitsintensiven Teilen gefunden werden. Das ist gut für homogene Systeme leistbar, für die aber statt Parallelität sehr viel effizienter kleinere Ausschnitte simuliert werden können. Systeme mit starken Zentren inhomogener Prozesshäufungen, beispielsweise „active sites“, verlangen eine adaptive Partitionierung. Bei entsprechender Mobilität dieser Zentren muss diese Partitionierung außerdem zur Laufzeit angepasst werden können. Eine praktisch einsetzbare Implementierung einer oder mehrerer dieser Ideen sprengt daher den Rahmen dieser Arbeit.

### 4.5.2 Resultate

Es wurde die Entwicklung der Deuteriumkonzentration auf der Oberfläche mit wachsender Exposition simuliert und in Abb. 3.34 mit dem relevanten Teil der Peakintegrale der anschließend gemessenen TPD-Spektren verglichen. Zu Beginn, im Bereich des linearen Anstiegs der Deuteriumkonzentration, bis zu einer Exposition von inklusive 3L wird die experimentell ermittelte Deuteriumkonzentration nur unwesentlich unterschätzt. In dieser frühen Phase des Experiments liegt nach wie vor eine nahezu freie Oberfläche vor und die Autoren des Expositionsexperiments [58] diagnostizieren ein „sticking coefficient“ genanntes Verhältnis von adsorbierendem zu auftreffendem Deuterium von etwa 1,0 in diesem linearen Bereich. Die in Abschnitt 3.5.1 erläuterte Implementierung führt bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen konstruktionsbedingt zu einem solchen Verhältnis von nahezu 1,0. Für die Steigung des linearen Anstiegs zu Beginn der Simulation ist folglich die Qualität der mit Gleichung (3.12) getroffenen Abschätzung des atomaren Deuteriumflusses maßgeblich. Es ist daher davon auszugehen, dass eine hinreichend realistische Modellierung des experimentellen Deuteriumflusses in der Simulation erreicht werden konnte.

An das lineare Regime angeschlossen folgt eine deutliche Überschätzung der experimentell bestimmten Wasserstoffkonzentration durch die Simulation für Expositionen oberhalb von 6L. Eine plausible Erklärung dieses Effekts wäre die Abwesenheit mindestens eines schnelleren Desorptionsprozesses in der Simulation. Tatsächlich sind die Energiebarrieren der gemäß Abschnitt 3.5.1 implementierten Desorptionsprozesse mit mindestens 0,94 eV laut Tabelle 3.3 zu hoch, um einen Einfluss auf die Entwicklung der Deuteriumkonzentrationsentwicklung haben zu können. Die gesamte Entwicklung der in Abb. 3.34 gezeigten Deuteriumkonzentration mit steigender Exposition ist bei den im Experiment herrschenden 200K durch auftreffende Deuteriumatome bestimmt und der Oberflächendiffusion bestimmt. Neben der Adsorption können auftreffende Deuteriumatome, wie am Ende von Abschnitt 3.4.3 gezeigt, auch zu effektiver Desorption führen. Wie in Abschnitt 3.5.1 erläutert, führt die lokale Ansammlung von adsorbierten Wasserstoffatomen in der Simulation zu zusätzlichen Desorptionsprozessen. So kann in der lokalen Ansammlung, neben den immer zur Desorption führenden unmittelbaren Treffern besetzter Adsorptionsplätze, auch Treffer freier Gitterplätze in der unmittelbaren Nachbarschaft zur Desorption beitragen. Dieser Mechanismus erklärt die Absättigung der Deuteriumkonzentration unterhalb des ansonsten inhärenten Niveaus von  $0,5 \frac{\#D}{\#Adsorptionsplätze}$  in Abb. 3.34. Dieses Niveau ergibt sich ohne zusätzliche Desorptionsprozesse, da Deuterium gleichverteilt auf sämtliche Gitterplätzen eingebracht wird und bei  $0,5 \frac{\#D}{\#Adsorptionsplätze}$  damit genau so oft zu Ad- wie zu Desorption führt. Die implementierte Bedingung für zusätzliche Desorptionsprozesse dieser Art ist laut Abschnitt 3.5.1 eine lokale Ansammlung adsorbierter Deuteriums, sodass sämtliche drei nächsten Nachbarplätze besetzt sind.

Die Auflösung derartiger, lokaler Ansammlungen adsorbierter Deuteriums wird durch die

Oberflächendiffusion vermittelt. Daher bedarf der Einfluss der drastischen Abbremsung der Oberflächendiffusion durch additive Konstanten zwischen 0,4 eV und 0,5 eV auf die resultierenden Deuteriumkonzentrationen in Abb. 3.34 einer eingehenden Diskussion. Die Prozessraten der durch Deuteriumatome induzierten Prozesse gemäß Gleichung (3.12) und die Raten für die Diffusion gemäß Gleichung (3.14) erlauben eine einfache Abschätzung der so erzeugten Verzerrung der simulierten Dynamik. Für drei in nächsten „HCP“- oder „FCC“-Gitterplätzen adsorbierte Deuteriumatome lässt sich die relative Häufigkeit des Auftreffens eines Deuteriumatoms auf dem zentral umrandeten Gitterplatz durch Gleichung (3.12) angeben. Die Diffusion eines jeden dieser drei, den zentralen Gitterplatz umrandenden, Deuteriumatome lässt sich mit den Raten aus Gleichung (3.14) abschätzen. Der Quotient beider Raten gibt Aufschluss darüber, wie viel öfter eine solche Ansammlung durch Diffusion statt durch effektive, durch ein auftreffendes Deuteriumatom induzierte, Desorption aufgelöst wird. Bei den simulierten 200 K ergibt sich so, dass ein Diffusionsschritt eines Atoms bei additiven Konstanten zwischen 0,4 eV und 0,5 eV in etwa 132064 und 399 mal häufiger stattfindet. Während die untere Grenze von 400 Fällen Anlass zur Besorgnis geben könnte, ist zu bedenken, dass diese Betrachtung die Existenz der lokalen Ansammlung von drei Deuteriumatomen voraussetzt. Da die atomare Adsorption in dieser Simulation gleichverteilt auf Plätze des Gitters aus Adsorptionsplätzen erfolgt, muss diese Konfiguration zunächst durch Oberflächendiffusion erzeugt werden. Da diese Ansammlung im Fall kleiner Konzentrationen durch Diffusionsschritte auf weiteren Wasserstoff hinzu entgegen der in Tabelle 3.2 ersichtlichen Hierarchie der Energiebarrieren stattfinden muss, ist dieser Vorgang nur in vernachlässigbarem Umfang zu erwarten. Diese Betrachtung gilt unabhängig von der Höhe der additiven Konstante, da bei jedem Diffusionssprung die gleiche Konstante addiert wird und daher keinen Einfluss auf die relative Häufigkeit von Schritten auf weiteren Wasserstoff zu und von weiterem Wasserstoff hat. Damit ist kein drastischer Effekt der, mit einer additiven Konstante von mindestens 0,4 eV drastisch abgebremsten, Diffusion zu erwarten. Die große Ähnlichkeit der drei explizit gezeigten Simulationen in Abb. 3.34 bestätigen diese Überlegungen.

Obwohl sich die abgesättigte Deuteriumkonzentration in der Simulation nach einer Exposition von 80 L an die obere Schranke des von den Autoren der Expositionsstudie abgeschätzten, in Abb. 3.34 gestrichelt grün und rot dargestellten, Fehlers von 30 % annähert, ist davon auszugehen, dass die KMC-Simulationen kein vollständiges Bild der Gesamtheit der atomaren Prozesse wiedergibt. Die Differenz zwischen den simulierten und experimentell bestimmten Wasserstoffkonzentrationen auf der Oberfläche ist in Abb. 4.18 gezeigt. Neben der um etwa 30 % unterschätzten, und im Rahmen von Abschnitt 3.5.1 und Abschnitt 3.5.2 eingeordneten, Steigung, zeigt sich eine maximale Überschätzung der simulierten Deuteriumkonzentration bei einer Exposition von etwa 30 L. Eine derartige Überschätzung der Konzentration entspricht dem zu erwartenden Effekt von mindestens einem möglicherweise vernachlässigten schnelle-

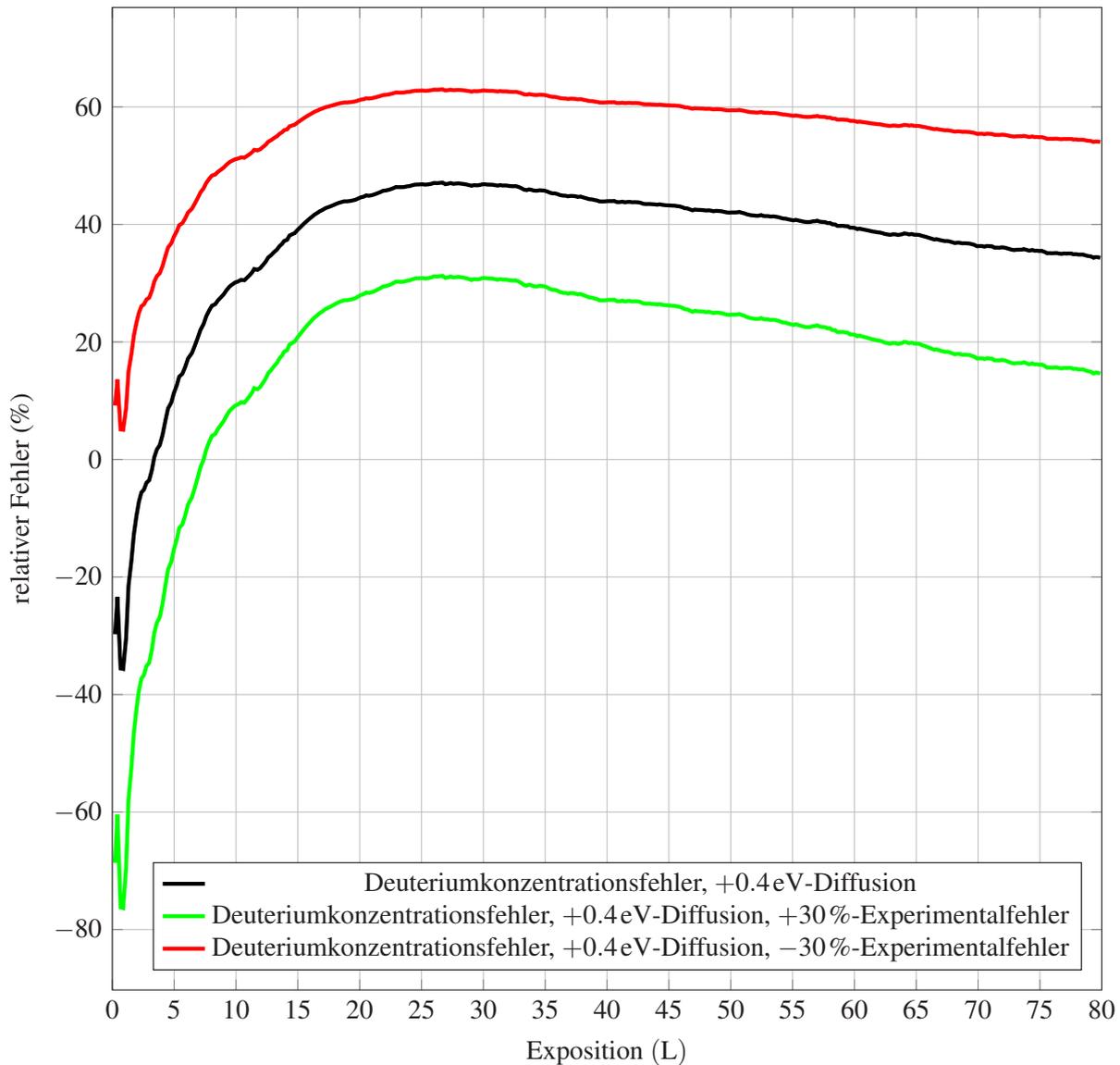


Bild 4.18: Fehler der Simulierten gegenüber der experimentell bestimmten Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche.

ren Desorptionsprozess. Solche Prozesse, wie sie anhand diverser Beispiele in Abschnitt 4.4.2 diskutiert werden, erzeugen einen verzögerten Anstieg der Wasserstoffkonzentration und eine Absättigung bei einer geringeren Konzentration im sich einstellenden stationären Zustand. In der Folge sättigt die simulierte Konzentration bereits bei niedrigeren Expositionen und bei höherer Konzentration ab, womit relative Fehler mit einem Maximum bei mittleren Expositionen wie in Abb. 4.18 entstehen. Wie ebenfalls bereits in Abschnitt 4.4.2 erwähnt, können Prozesse lediglich während der Expositionsphase aktiv sein. Dies folgt aus der Abwesenheit von Desorptionssignalen unmittelbar oberhalb der Expositionstemperatur von 200 K in allen Spektren in Abb. 1.21a. Außerdem zeigen die Spektren nach allen Expositionen mindestens zwei Peaks, die mit wachsender Exposition immer deutlicher hervortreten. Die Autoren der Studien selbst

schreiben den Früheren der beiden Peaks bei etwa 320 K der Deuteriumdesorption von BeO-Anteilen zu, was durch die Spektren einer gänzlich oxidierten Probe in Abb. 1.22 evident wird. Um von BeO desorbieren zu können, muss das Deuterium demnach schon bei der Exposition auf das BeO aufgebracht worden sein. Eine Migration von Deuterium durch die schnelle Oberflächendiffusion von der sauberen Be-Oberfläche über die Berandung des anhaftendem BeO auf die BeO-Anteile muss stark gehemmt oder gänzlich unmöglich sein. Andernfalls würde dieser Vorgang dazu führen, dass sämtliche Desorption in, oder unmittelbar nach, dem ersten Peak ab 320 K stattfände. Grundsätzlich kann der Randbereich erst den unmittelbaren Diffusionssprung auf das BeO verunmöglichen, oder über eine ausgedehnte, durch die Verzerrung des Be-Substrats vermittelte, Abstoßung für adsorbiertes Beryllium bereits die Annäherung unterbinden. Dieser, für adsorbiertes Deuterium demnach unzugängliche, Randbereich um BeO stellt eine für das vorliegende Experiment spezifische Besonderheit dar, die auf mehrere Weise Einfluss auf die ermittelten Deuteriumkonzentrationen haben kann. So kann die Unzugänglichkeit der Randbereiche zu vermehrter, durch das Auftreffen von Deuteriumatomen wie am Ende von Abschnitt 3.4.3 beschrieben induzierte, Desorption in für Wasserstoff noch zugänglichen Bereichen führen. Dies wäre beispielsweise auch insbesondere dann der Fall, wenn sich die Unzugänglichkeit der Regionen derart manifestiert, dass eine starke Abstoßung eine signifikante Zahl der in diesen Bereichen auftreffenden Deuteriumatome in Richtung der sauberen Be-Oberflächenanteile ablenkt. So würden auftreffende Deuteriumatome effektiv auf eine kleinere Be-Oberfläche fokussiert, deren lokale Wasserstoffkonzentration außerdem erhöht wäre. Die Wahl von, zur Untersuchung derartiger Prozesse geeigneter, Simulationszellen stellt sich wegen der abweichenden Gitterparameter und der Größe der relevanten Bereiche allerdings als besonders aufwändig dar.

Es ist außerdem zu erwarten, dass sich diese Randbereichsanteile an der exponierten Oberfläche während des Experiments verändern. So muss sich die Berylliumprobe während des Experiments, soweit aus den Veröffentlichungen [58, 59] rekonstruierbar, über mehrere Stunden bei ständigen Heizzyklen und Phasen der Deuteriumexposition in der Ultrahochvakuumkammer befunden haben. Nach dem initialen Ar-Sputtering wurde mittels Augerspektroskopie eine BeO-Konzentration von etwa 0,1 ML auf der Be-Oberfläche vor Beginn der Experimente ermittelt. Die Entwicklung der BeO-Inseln im Verlauf des Experiments wurde nicht kontrolliert, womit sich eine Abschätzung ihrer Entwicklung anhand der vorliegenden Daten als unmöglich erweist. Je nach Ausdehnung der Randbereiche der BeO-Inseln und ihrer gegenseitigen Lagebeziehung ist zu erwarten, dass der Randbereichsanteil zunächst mit den Inseln wächst, bis sie zusammentreffen und so durch den kleineren Gesamtumfang einen kleineren Teil der Oberfläche vereinnahmen. Dieser Effekt würde, je nach Entwicklung der BeO-Inseln, qualitativ ein Maximum im relativen Fehler wie in Abb. 4.18 begünstigen. Damit stellt sich die Koexistenz von BeO- und Be-Oberflächenanteilen als mögliche, für das Experiment spezifische, Ursache

für Eigenschaften dar, die im Rahmen des Modells für die saubere Berylliumoberfläche nicht abgebildet werden kann.

## 4.6 Die Rolle von Berylliumdihydrid-Polymeren

In Abschnitt 3.6 konnte in Abb. 3.38a gezeigt werden, dass es für im Beryllium gelösten Wasserstoff einen Pfad in die Grundbausteine der  $\text{BeH}_2$ -Polymere auf inneren Oberflächen von Blasen gibt, wie sie in Abschnitt 1.2 durch Experimente dokumentiert sind. Die erste, herabgesetzte Energiebarriere dieses Pfads aus der zweiten Oktaedralposition heraus konnte nicht wie die Vorigen mittels Dimermethode gefunden werden. Das Dimer hat während der Rechnungen das Tal um das initiale Energieminimum unbemerkt verlassen, wie es in seltenen Fällen mit dem in VTST implementierten Algorithmus vorkommen kann [99]. Da das finale Minimum unbekannt war, konnte nicht auf den NEB-Algorithmus zurückgegriffen werden. Das war der Anlass für die Implementierung des CSM-Algorithmus als Erweiterung des VTST-Patchsets, die, wie in Abschnitt 2.3 vorgestellt, die Auffindung dieser Barriere erlaubt.

Tatsächlich sind die auf dem gefundenen Migrationspfad liegenden Energiebarrieren deutlich kleiner als die etwa 0,6 eV der Diffusionsbarriere zwischen benachbarten Oktaedralpositionen im ungestörten Kristall, wie sie in Abb. 3.19 und Abb. 3.38a übereinstimmend gefunden werden. Damit ist diese Migrationsmöglichkeit auch energetisch als aktiv zu erwarten, wenn die im Berylliumkristall gelösten Wasserstoffatome mobil sind. Das systematisch abfallende Energieprofil mit allmählich schrumpfenden Energiebarrieren in Abb. 3.19 bedeutet, dass gelöste Wasserstoffatome freie Basaloberflächen in Beryllium schnell besetzen und nur sehr selten wieder verlassen. Freie Basaloberflächen sind also eine effektive Falle mit einer, je nach Größe der Oberfläche, großen Kapazitäten zur Aufnahme von Wasserstoff. Die praktisch vollständige Abwesenheit dieser Effekte im Fall der mit  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  belegten Basaloberfläche in Abb. 3.38a bedeutet, dass solche Oberflächen für diffundierenden Wasserstoff bis in die 2. Oktaedralposition vor der Oberfläche völlig transparent sind. Insbesondere führt der adsorbierte Wasserstoff demnach zu keiner starken Abstoßung des im Kristall gelösten Wasserstoffs. Daher suggerieren diese Resultate, dass die Bildung von  $\text{BeH}_2$  einen wichtigen Einfluss auf die Entwicklung der Blasen in bestrahltem Beryllium haben kann.

Tatsächlich konnte experimentell beobachtet werden, dass die in Abschnitt 1.2 vorgestellten Blasen [46] mit Wasserstoff und Helium gefüllt sind. Dabei konnten mittels ortsaufgelösten Messungen von EELS-Spektren die räumlichen Verteilungen des Wasserstoffs und Heliums innerhalb der Blasen wie in Abb. 4.19 bestimmt werden. Der Pfeil deutet die Richtung des Querschnitts der eingefärbten Intensitäten an. Die beiden schmalen, tiefroten Regionen deuten hohe Wasserstoffkonzentrationen an den Basaloberflächen der facettierten Blase in Beryllium an. Dem gegenüber steht die breite, tiefblaue Intensitätsverteilung, die eine Hohe Konzentration

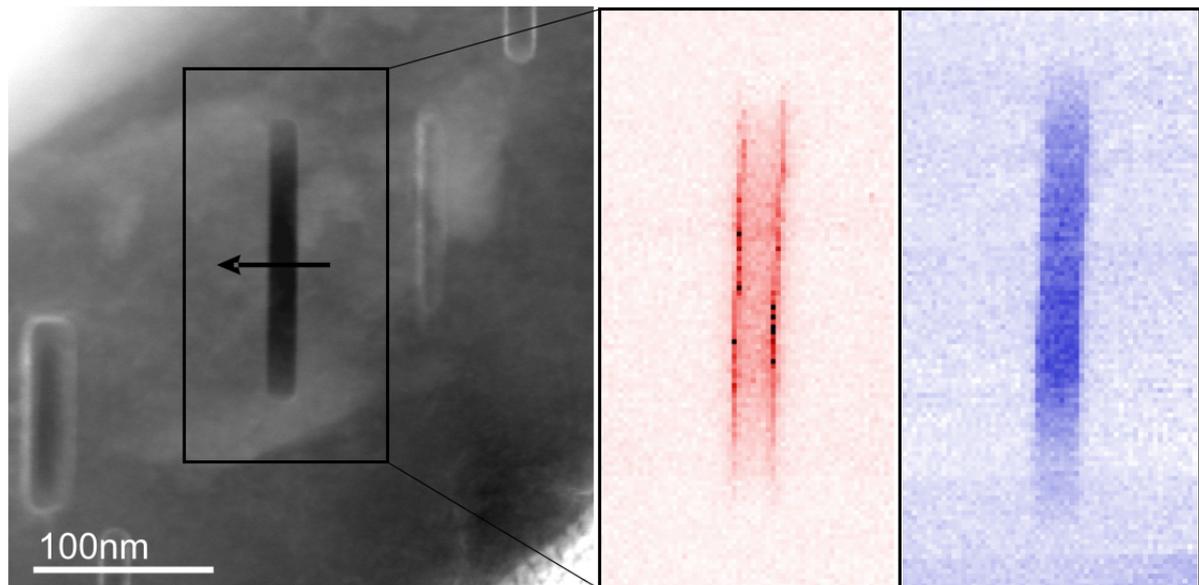


Bild 4.19: Mittels ortsaufgelöster EELS-Spektren bestimmte Verteilung von Wasserstoff und Helium innerhalb einer Blase in bestrahltem Beryllium. Hohe rote Intensitäten bedeuten hohe Wasserstoffkonzentrationen, analog deuten blaue Intensitäten hohe Heliumkonzentrationen an. [45]

von Helium innerhalb der gesamten Blase andeutet. Damit ist zumindest von einer hohen Wasserstoffkonzentration in der Nähe der Basaloberfläche auszugehen, wie sie etwa bei Oberflächen mit viel adsorbiertem Wasserstoff auftreten würde. Das wäre gerade der Fall der betrachteten Voraussetzung für die Entstehung der Grundbausteine von  $\text{BeH}_2$  wie in Abb. 3.38a nachvollzogen.

## 4.7 Desorptionsmodelle

Der Vergleich der Resultate der in Abschnitt 3.7.1 und Abschnitt 3.7.2 entwickelten Modelle mit den experimentellen Befunden bekräftigt die Vermutung, dass der TPD-Peak bei etwa 420 K mit den betrachteten Oberflächenprozessen erklärbar ist. Insbesondere zeigt Abb. 3.40a, dass die Prozesse unter Beteiligung vieler Wasserstoffatome entscheidend für den frühen Peak bei der Desorption von hohen Wasserstoffbelegungen sind, den das naive Modell in Abb. 3.39 nicht reproduzieren konnte. Die Evolution der simulierten Peaks mit steigender Wasserstoffbelegung in Abb. 3.40b entspricht ebenfalls der in Abb. 1.21a gezeigten, experimentellen Beobachtung. So wird der niedrige Peak bei etwa 520 K mit wachsenden Konzentrationen zu kleineren Temperaturen verschoben und die zunehmende Aktivierung von Prozessen höherer Ordnung bewirkt zunächst eine Aufweitung des Peaks. Weitere Erhöhung der Exposition, und damit der Initialkonzentration, sorgt dann für das Erscheinen einer Schulter und schließlich zu dem dominierenden Peak bei ungefähr 420 K. Abgesehen von dem auch nach einer Exposition von 80 L noch prominent vertretenen Peak bei 520 K ergibt sich so eine, angesichts der Einfachheit des Modells, erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die sehr selektive Aufnah-

me von denkbaren Desorptionsprozessen unter Beteiligung vieler Wasserstoffatome gibt zudem Anlass für die Erwartung, dass eine größere Auswahl derartiger Prozesse in mehr Desorption im vorderen Bereich des Spektrums resultiert. Mit diesem Effekt würde der prominente, und damit im qualitativen Widerspruch zum Experiment existierende, zweite Peak bei 520 K in Abb. 3.40a absehbar verschwinden.

Im Vergleich zu dem naiven Modell in Abb. 3.40 und zum Experiment in Abb. 1.21a sind die Desorptionspeaks in Abb. 3.42 nach kleineren Expositionen, und damit niedrigeren Initialkonzentrationen, um etwa 50 K bis 75 K zu höheren Temperaturen verschoben. Das kann ein Hinweis auf mindestens einen nicht berücksichtigten Prozess sein, der bei kleinen Konzentrationen besonders relevant ist. Da dies bei der vornehmlich abstoßenden Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Wasserstoff einen Prozess unter Beteiligung von nur zwei Wasserstoffatomen suggeriert, erscheint die Desorption aus zwei unmittelbar benachbarten „FCC“-Plätzen als geeignet. Tatsächlich konnte ein solcher Prozess auch nach mehrfacher Suche mittels NEB-, Dimer- und CSM-Methode nicht gefunden werden. Eine wahrscheinlichere Erklärung liefert die Unterschätzung des wahrscheinlichkeitsartigen Koeffizienten des „FCC+HCP“-Prozess, insbesondere bei Temperaturen unter 600 K und Konzentrationen unter etwa 0,1. In dieser Temperatur- und Konzentrationsregion ist die präzise Repräsentation der Attraktivität eines, auf je einem „FCC“- und „HCP“-Gitterplatz adsorbierten Paares von Wasserstoffatomen von besonderer Relevanz. In Abschnitt 4.3 wurde beschrieben, dass und weshalb sich der MAPS-Trunkierungsmechanismus auf Adsorptionsstrukturen auf und in der Nähe der Grundzustandshülle bei hohen Konzentrationen konzentriert hat. Die resultierende Gewichtung und Verteilung der Trainingsdaten führt so im Allgemeinen zu einer drastisch schlechteren Repräsentation von relativ geringen Konzentrationen. Insbesondere ist keine Struktur mit einem isoliert adsorbiertem Paar aus Wasserstoffatomen auf benachbarten „FCC“- und „HCP“-Gitterplätzen in das Trainingsset eingegangen. Die Zusammensetzung des Spektrums nach einer Exposition von 80 L unterscheidet sich im Fall des naiven Modells, siehe Abb. 3.40a, und des korrigierten Modells, siehe Abb. 3.42a, erheblich. Während der erste Peak in Abb. 3.40a nahezu ausschließlich von dem „7FCC“-Prozess mit einem kleinen Beitrag aus dem „9HCP“-Prozess erzeugt wird, zeigt sich eine Dominanz der „5FCC“- und „7FCC“-Prozesse sowie eine gänzliche Abwesenheit des „9HCP“-Prozesses zwischen 400 K und 500 K in Abb. 3.40a. Der deutlich geringere Anteil der Desorption durch „7FCC“-Prozesse bewirkt außerdem, dass der mit „5FCC“-Prozessen assoziierte Peak in Abb. 3.42a gegenüber Abb. 3.40a trotz der verringerten Beitragswahrscheinlichkeit aufgrund der zu diesem Zeitpunkt größeren Gesamtkonzentration  $c$  effektiv leicht in Richtung kleinerer Temperaturen verschoben wird. Der durch Prozesse unter Beteiligung vieler Wasserstoffatome erzeugte Anteil an der gesamten Desorption ist gegenüber dem Anteil der Desorption aus Prozessen unter Beteiligung von nur zwei Atomen in Abb. 3.42a verglichen mit Abb. 3.40a deutlich kleiner. Dieses Resultat der, laut Abb. 3.41e und Abb. 3.41g, drastisch reduzierten Erzeugungs-

wahrscheinlichkeiten im korrigierten Modell in Gleichung (3.22) gegenüber dem Naiven in Gleichung (3.19) ist zum Teil als Folge der selektiven Berücksichtigung von Desorptionsprozessen zu interpretieren. Während die Überschätzung der Entstehungswahrscheinlichkeiten der „7FCC“- und „9HCP“-Prozesse zu einem übermäßigen, die fehlenden Beiträge nicht berücksichtigter Prozesse kompensierenden, Beitrag dieser Prozesse im naiven Modell führt, werden diese fehlenden Beiträge in dem korrigierten Modell offenbar. Ein weiterer Effekt, den das naive Modell durch seine überschätzten Beitragswahrscheinlichkeiten kompensiert und der daher im korrigierten Modell offensichtlich wird ist die teilweise nach wie vor vernachlässigte Abhängigkeit der Desorptionsbarrieren von der Gesamtkonzentration  $c$ . Insbesondere bei niedrigen Temperaturen und daher hohen Konzentrationen ist hier ein empfindlicher Einfluss zu erwarten. So stammen die verwendeten Abschätzungen der Energiebarrieren aus VASP-Berechnungen, deren Simulationszellen beispielsweise in Abb. 3.25b für den „7FCC“-Prozess, in Abb. A.2 für den „5FCC“-Prozess und in Abb. 3.23a für den „FCC+HCP“-Prozess gezeigt sind. Die damit tatsächlich berechneten Barrieren sind demnach für hochkonzentrierte, lokale Ansammlungen von Wasserstoff bei Gesamtkonzentrationen  $c$  von jeweils 0,14, 0,1 und etwa 0,06 repräsentativ. Damit sind sämtliche abstoßende Anteile von außerhalb dieser Konfigurationen bei höheren Gesamtkonzentrationen  $c$  zusätzlich in der Nachbarschaft adsorbiertem Wasserstoff vernachlässigt. Da diese Einflüsse die Relaxion der adsorbierten Wasserstoffe in der initialen Adsorptionsstruktur weiter einschränken, ist von einer Erhöhung des initialen Energieminimums auszugehen. Analog dazu kann mehr Relaxation nach dem Abheben der beides assoziierenden Wasserstoffatome stattfinden, womit von einer simultanen Absenkung der Sattelpunktenergie auszugehen ist. Insgesamt ist so von einer vernachlässigten Absenkung der Energiebarriere bei hohen Konzentrationen auszugehen, die den unterschätzten, frühen Desorptionspeaks des korrigierten Modells in Gleichung (3.22) zuträglich wäre. Auch die, auf der ionischen Relaxierung beruhenden, Begrenzung der maximalen Anzahl in unmittelbarer Nachbarschaft stabil adsorbierten Wasserstoffatome in den Konfigurationen in Abb. 3.25b und Abb. 3.25a unterliegt der Vernachlässigung von zusätzlich adsorbiertem Wasserstoff. Eine durch zusätzlich adsorbiertem Wasserstoff gehemmte, ionische Relaxierung wäre durch die zusätzliche Abstoßung geeignet, mehr Wasserstoffatome in der Nachbarschaft zu halten.

Eine weitere, neue Eigenschaft des KMC-korrigierten Modells ist die Aufweitung der Beiträge der „FCC+HCP“- und „2HCP“-Prozesse über breite Temperaturbereiche, wie Abb. 3.42a im Vergleich zu Abb. 3.40a zeigt. Die Entwicklungen in den, nach zunehmender Deuteriumexposition im naiven und KMC-korrigierten Desorptionsmodell simulierten, TPD-Spektren in Abb. A.7 und Abb. A.8 erlaubt in dieser Hinsicht einen Vergleich zwischen beiden Modellen. Es ist ersichtlich, dass im Fall des KMC-korrigierten Modells ein signifikanter Anteil der Aufweitung des TPD-Peaks durch die Aufweitung der Beiträge aus den „FCC+HCP“- und „2HCP“-Prozessen vermittelt wird, während das naive Modell die Aufweitung im Wesentlichen durch zusätzliche Beiträge von Prozessen unter Einbindung mehrerer Wasserstoffatome

erzeugt.

In ihrer Gesamtheit sind diese Resultate ein deutlicher Hinweis darauf, dass der experimentell beobachtete TPD-Peak bei 420 K durch Desorptionsprozesse von der idealen Be-Oberfläche verursacht werden. Dazu müssen keine, „active sites“ bereitstellende, Defekte postuliert werden, um eine hinreichend schnelle Desorption mit resultierenden TPD-Peaks bei korrespondierend niedrigen Temperaturen zu erklären. Damit ist zu erwarten, dass dieser Mechanismus auch auf den facettierten, inneren Oberflächen der unter Bestrahlung in Beryllium entstehenden Blasen von großer Relevanz ist, um den Übergang des Tritiums in die Gasphase im inneren der Blase zu erklären. So stellen sich die hier diskutierten Resultate potentiell als wichtiger Teil eines integrierten, zur Voraussage befähigten, Modells der Distribution des Tritiuminventars in Beryllium dar, wie es für die Anwendung in zukünftigen Kernfusionsmaschinen wie ITER und DEMO von großer Relevanz ist. Eine weitergehende Einordnung in diesem Kontext erfolgt im anschließenden Kapitel 5.

## 5 Einordnung & Fazit

Expositionsexperimente erscheinen laut Diskussion ihrer Simulationen in Abschnitt 4.5.2 nur bedingt geeignet, um ein tieferes Verständnis der atomaren Vorgänge zu gewinnen, die den Übergang des Tritiums in die Gasphase im Inneren der in bestrahltem Beryllium entstehenden Blasen zu erklären. So hat der in diesen Experimenten unumgängliche BeO-Oberflächenanteil ein entscheidender Einfluss auf die sich einstellende Dynamik an der Oberfläche. Wie in Abschnitt 1.3 etabliert, sind die atomaren Prozesse an der inneren Oberfläche der Blasen von gesteigerter Relevanz, da diese für den Tritiumgehalt der Gasphase in den Blasen entscheidend sind. Die sich an dieser Stelle einstellende Oberflächendynamik stellt sich weitgehend ohne Einfluss von BeO ein. Daher ist eine akurate Reproduktion sämtlicher, in diesen Experimenten gefundener, Effekte hinsichtlich der Tritiumzurückhaltung und -freisetzung nur von nachrangigem Interesse, sofern diese BeO zugeschrieben werden können.

Gemäß der Argumentation in Abschnitt 4.5.2 relevante Teile der experimentellen Resultate der Expositionsexperimente konnten im Rahmen der in Abschnitt 3.7 aufgestellten Desorptionsmodelle für die ideale Berylliumoberfläche laut Abschnitt 4.7 zufriedenstellend reproduziert werden. Insbesondere gelingt es mit dem KMC-korrigierten Desorptionsmodell in Abschnitt 3.7.3, den Einfluss der üblichen wie drastischen Vereinfachungen, wie sie auch in der Ratgleichung des Modells in Abschnitt 3.7.2 angenommen werden, abzuschätzen. Als Resultat stellt sich die komplexe Entwicklung des TPD-Peaks mit steigender Deuteriumexposition in Abb. 1.21a zwischen 420K und 520K laut Abschnitt 4.5.2 als Zusammenspiel diverser Desorptionsprozesse auf der idealen Berylliumoberfläche dar.

Da die in DEMO angestrebten Fusionsbedingungen mit über 570 K [28] bei Temperaturen hinter diesem Peak liegen, ist die Oberfläche der Blasen in dieser Näherung während des Betriebs für die Akkumulation von Tritium in der Gasphase im Inneren der Blase nicht als limitierend zu erwarten. Nach dem Entfernen des Brutmoduls am Ende seiner Lebenszeit oder während einer Abschaltung des Reaktors entfällt mit der Neutronenbestrahlung auch die Tritiumproduktion im Inneren des Berylliums und das Brutmodul kühlt auf Temperaturen unterhalb des erklärten Peaks ab. Das zu diesem Zeitpunkt im Beryllium gelöste Tritium ist dann weiterhin mobil und diffundiert an die facettierten, zu Beginn dieses Vorgangs weitgehend freien, Oberflächen der Blasen, wo es wegen der in Abb. 3.19 gezeigten energetischen Verhältnisse akkumuliert. Abhängig von der Menge des sich so anreichernden Tritiums verändern sich die energetischen Verhältnisse zunehmend von dem Grenzfall der freien Oberfläche zum Grenzfall der stark mit

Wasserstoff belegten Oberfläche in Abb. 3.38a. Der schnelle Reaktionspfad, an dessen Ende die Produktion der Bausteine von Berylliumdihydrid auf der Oberfläche steht, legt nahe, dass sich bei hinreichend großen Mengen Tritium Berylliumdihydrid bilden kann.

Die abweichende Menge von Wasserstoffisotopen in den beschriebenen Szenarien kann auch wesentlich zur Aufklärung der mitunter widersprüchlichen Erklärungen ähnlich früher TPD-Peaks in Expositions- und Implantationsexperimenten beitragen. So ist, bei hinreichender Implantationstiefe und nicht zu großer Dosis davon auszugehen, dass Wasserstoffisotope nach ihrer Implantation an geeigneten Gitterdefekten im Volumen des Kristalls ansammeln. Steigt die Dosis über die Aufnahmekapazität sämtlicher Defekte im Volumen hinaus oder nimmt die Implantationstiefe hinreichend ab, ist eine Akkumulation der Wasserstoffisotope an der Oberfläche zu erwarten. Anders als bei der, für Expositionsexperimente typischen und in Abschnitt 4.5.2 am konkreten Beispiel erläuterten, inhärenten Selbstlimitierung der Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche, existiert bei Implantationsexperimenten kein solches Phänomen. Stattdessen führt die sich einstellende und in Abb. 3.38a dokumentierte Transparenz der Oberfläche für diffundierenden Wasserstoff zu einer Konzentration, welche die Bildung von Berylliumdihydrid erlaubt. Die experimentell beobachteten [74] neuen TPD-Peaks bei niedrigeren Temperaturen oberhalb einer Schwellendosis wie in Abb. 1.11a könnte folglich eine Dekomposition von Berylliumdihydrid an der Oberfläche anzeigen, statt der postulierten [74] Zersetzung von mit Wasserstoff übersättigter Kristallvolumen.

## 6 Ausblick

Zukünftig erscheinen Experimente zur genaueren Betrachtung der inneren Oberflächen verschlossener Blasen von großem Interesse. Zum einen sollte die hier suggerierte Rolle von Berylliumdihydrid erörtert werden, zum anderen sollte überprüft werden, ob sich die modellierte Desorption von der reinen Be-Oberfläche im Expositionsexperiment tatsächlich in den Blasen bestätigen lässt. So könnten Messungen ähnlich der in Abschnitt 4.6 erwähnten verwendet werden, um über die Intensitätsverhältnisse der EELS-Signale die relativen Häufigkeiten von Beryllium und Wasserstoff an den Rändern der Blasen zu quantifizieren. Verhältnisse von etwa  $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$  würden dann lediglich auf mit adsorbiertem Wasserstoff belegte Oberflächen hindeuten. Verhältnisse von etwa  $2,0 \frac{\#H}{\#Be}$  wären ein Hinweis auf Berylliumdihydrid. Gelingt die Quantifizierung könnten folgende Experimente mit kontrollierten Heizzyklen unternommen werden. Gelingt die simultane Quantifizierung, kann so während der konstanten Aufheizung der Probe ein Signal mit strenger Analogie zu den bekannten TPD-Spektren von der Blase gewonnen werden, da die Veränderung der relativen Signalintensitäten in erster Näherung proportional zur Desorption der Wasserstoffisotopen wäre. Ist dies experimentell unmöglich, könnte durch kontrollierte Heiz- und Kühlzyklen bei stetig wachsenden Temperaturen ein Signal der Blasenoberfläche gewonnen werden, wie es analog in „electrical resistivity“-Experimenten untersucht wird. Wird in derartig erhobenen Messreihen ein Desorptionspeak bei ähnlichen Temperaturen wie nach Expositions- oder geeigneten Implantationsexperimenten gefunden, ist dies ein Hinweis auf, je nach quantifiziertem Verhältnis von Wasserstoff zu Beryllium, die gleichen Desorptions- oder Zersetzungsmechanismen. Insbesondere Peaks bei niedrigeren Temperaturen und hinreichend kleinen Wasserstoffbelegungen wären ein Hinweis auf Desorption über „active sites“, wie sie insbesondere an der Grenze zwischen den facettierten Oberflächen selbst bei sonst idealen Oberflächen auftreten können.

Weitere Simulationen wären zur Absicherung der laut Abschnitt 4.5.2 plausiblen, großen Bedeutung von Berylliumoxid für die in Expositionsexperimenten beobachtete Desorptionsdynamik von großer Bedeutung. Dabei wäre insbesondere die nähere Untersuchung der Berandung von BeO von hoher Relevanz, da die hier vorliegenden Gegebenheiten wie die Wasserstoffrepulsion von zentraler Bedeutung für die in Abschnitt 4.5.2 vermuteten Vorgänge wären. Die Wahl von, zur Untersuchung derartiger Prozesse geeigneter, Simulationszellen stellt sich wegen der abweichenden Gitterparameter von BeO und Be und der Größe der relevanten Bereiche

allerdings als besonders aufwändig dar.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist, etwa bei mehreren Ansätzen zur Auffindung einer CE-Trunkierung mittels MAPS, eine große Menge DFT-Rechnungen mit konsistent gewählten Parametern entstanden. Die erneute, kollektive Verwendung als Datensatz zur Optimierung spezialisierter Wechselwirkungspotentiale für Beryllium und Wasserstoff erscheint ein vielversprechender Ansatz, um die Vorgänge bei sehr hohen Konzentrationen genauer untersuchen zu können. Die hier einsetzende Rekonstruktion kurz vor eine Bildung von Berylliumdihydrid erlaubenden Konzentrationen setzt den gitterbasierten Methoden eine natürliche Grenze. Beispielsweise im, auf maschinellem Lernen basierenden, „Gaussian Approximation Potentia“-Ansatz scheinen sich interessante Perspektiven für zukünftige Multiskalensimulationen zu eröffnen. Dabei muss nicht zwingend auf die, in KMC-Simulationen inhärente, Abstrahierung schnellster Prozesse wie Vibrationen verzichtet werden, wie es bei traditionellen MD-Simulationen mit Wechselwirkungspotentialen üblicherweise der Fall ist. Wie bereits im Kontext des für große Wasserstoffkonzentrationen verschwindenden PL aus Adsorptionsplätzen am Ende von Abschnitt 4.3 erwähnt, kann das neue Konzept der „Accelerated Molecular Dynamics“ zumindest einen Teil der Abstrahierung uninteressanter Prozesse auf kleinsten Zeitskalen mit der größeren Flexibilität von MD-Simulationen verbinden.

# A Appendix

## A.1 „DelRule“-Repräsentationen für Cluster mit zwei Gitterplätzen

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
0	0	0	0
0	0	0	1
0	1	0	0
0	0	0	1
1	1	0	0

Tabelle A.1: „DelRule“-Objekte,  
Cluster 4 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
0	1	0	1
0	0	0	1
-1	0	0	1
0	0	0	1
-1	-1	0	1

Tabelle A.2: „DelRule“-Objekte,  
Cluster 5 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	0
0	1	0	0
0	0	0	0
-1	0	0	0
0	0	0	0
-1	-1	0	0

Tabelle A.3: „DelRule“-Objekte,  
Cluster 6 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	0
-1	0	0	1
0	0	0	0
-1	-2	0	1
0	0	0	0
1	0	0	1

Tabelle A.4: „DelRule“-Objekte, Cluster 7 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	0
0	1	0	1
0	0	0	0
0	-2	0	1
0	0	0	0
-2	-1	0	1
0	0	0	0
-2	-2	0	1
0	0	0	0
1	1	0	1
0	0	0	0
1	-1	0	1

Tabelle A.5: „DelRule“-Objekte, Cluster 8 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
1	-1	0	1
0	0	0	1
1	2	0	1
0	0	0	1
-2	-1	0	1

Tabelle A.6: „DelRule“-Objekte, Cluster 9 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	0
1	-1	0	0
0	0	0	0
1	2	0	0
0	0	0	0
-2	-1	0	0

Tabelle A.7: „DelRule“-Objekte, Cluster 10 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
0	2	0	1
0	0	0	1
-2	0	0	1
0	0	0	1
-2	-2	0	1

Tabelle A.8: „DelRule“-Objekte, Cluster 11 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	0
-2	-2	0	0
0	0	0	0
-2	0	0	0
0	0	0	0
0	-2	0	0

Tabelle A.9: „DelRule“-Objekte, Cluster 12 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
2	0	0	0
0	0	0	1
2	3	0	0
0	0	0	1
1	-1	0	0
0	0	0	1
1	3	0	0
0	0	0	1
-2	0	0	0
0	0	0	1
-2	-1	0	0

Tabelle A.10: „DelRule“-Objekte, Cluster 13 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
3	2	0	0
0	0	0	1
-1	-2	0	0
0	0	0	1
-1	2	0	0

Tabelle A.11: „DelRule“-Objekte, Cluster 14 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
0	-2	0	0
0	0	0	1
0	3	0	0
0	0	0	1
3	1	0	0
0	0	0	1
3	3	0	0
0	0	0	1
-2	-2	0	0
0	0	0	1
-2	1	0	0

Tabelle A.12: „DelRule“-Objekte, Cluster 15 in Tabelle 3.1

## A.2 „DelRule“-Repräsentationen für Cluster mit drei Gitterplätzen

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
0	1	0	0
0	1	0	1
0	0	0	1
0	1	0	0
-1	0	0	1
0	0	0	1
0	0	0	0
-1	-1	0	1

Tabelle A.13: „DelRule“-Objekte, Cluster 16 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	1
-1	0	0	1
0	1	0	1

Tabelle A.14: „DelRule“-Objekte, Cluster 17 in Tabelle 3.1

$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
0	0	0	0
0	0	0	1
0	1	0	0
0	0	0	0
-1	-1	0	1
-1	0	0	0
0	0	0	0
-1	-1	0	1
-1	-1	0	0

Tabelle A.15: „DelRule“-Objekte, Cluster 18 in Tabelle 3.1

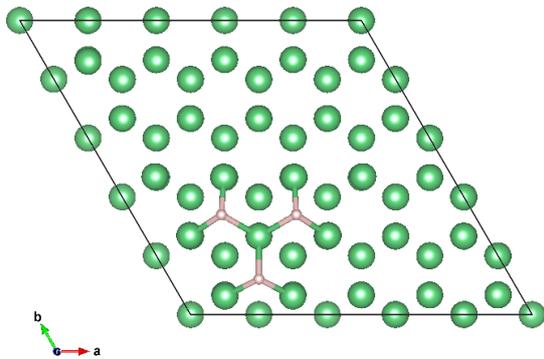
	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$		$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta s$
	0	0	0	0		0	0	0	1
	0	0	0	1		0	0	0	0
	-1	0	0	1		1	0	0	0
	0	0	0	0		0	0	0	1
	0	-1	0	1		0	1	0	0
	-1	-2	0	1		1	2	0	0
	0	0	0	0		0	0	0	1
	-1	-1	0	1		1	1	0	0
	-1	0	0	1		1	0	0	0
	0	0	0	0		0	0	0	1
	-1	-1	0	1		1	1	0	0
	-1	-2	0	1		1	2	0	0
	0	0	0	0		0	0	0	1
	0	0	0	1		0	0	0	0
	1	0	0	1		-1	0	0	0
	0	0	0	0		0	0	0	1
	0	-1	0	1		0	1	0	0
	1	0	0	1		-1	0	0	0

Tabelle A.16: „DelRule“-Objekte, Cluster 19 in Tabelle 3.1

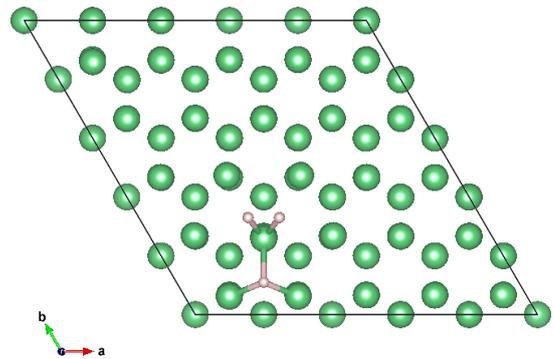
Tabelle A.17: „DelRule“-Objekte, Cluster 20 in Tabelle 3.1

Tabelle A.18: „DelRule“-Objekte, Cluster 21 in Tabelle 3.1

### A.3 Minimum- und Sattelpunktkonfigurationen von Prozessen höherer Ordnung in erweiterten Desorptionsmodellen

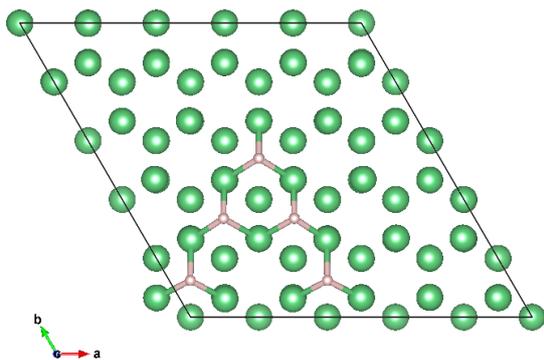


(a) Minimumkonfiguration

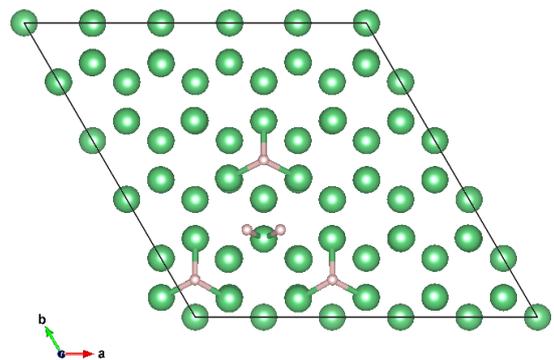


(b) Sattelpunktkonfiguration.

Bild A.1: Konfigurationen der „3FCC“-Prozesse.

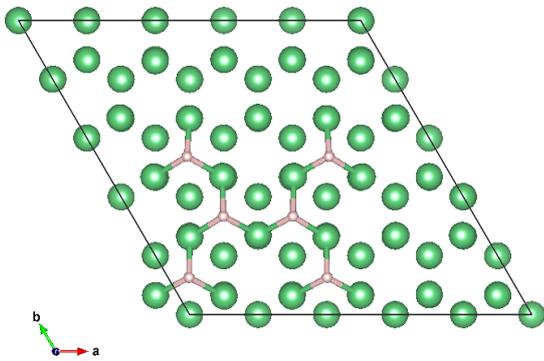


(a) Minimumkonfiguration

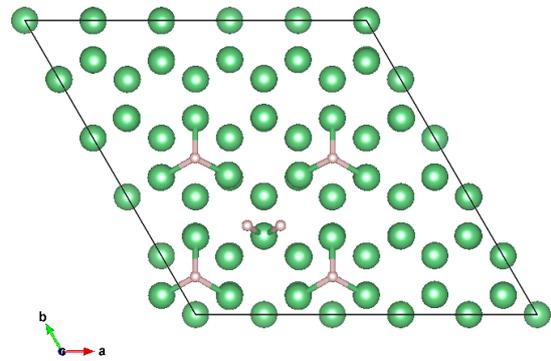


(b) Sattelpunktkonfiguration.

Bild A.2: Konfigurationen der „5FCC“-Prozesse.

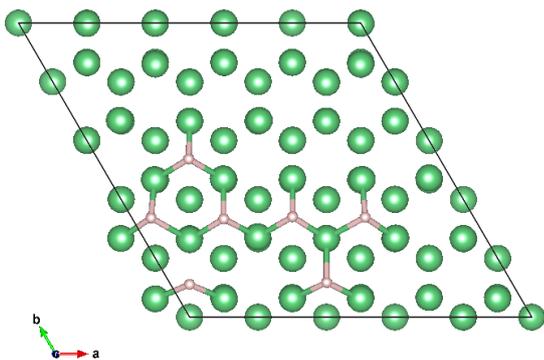


(a) Minimumkonfiguration

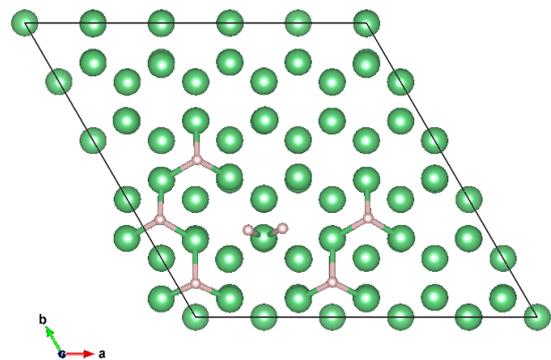


(b) Sattelpunktkonfiguration.

Bild A.3: Konfigurationen der „6FCC“-Prozesse.



(a) Minimumkonfiguration



(b) Sattelpunktkonfiguration.

Bild A.4: Konfigurationen der „7FCC-ASYM“-Prozesse.

## **A.4 Exemplarische Äquilibrungsverhalten der KMC-Simulationen zur verbesserten Abschätzung der wahrscheinlichkeitsartigen Koeffizienten**

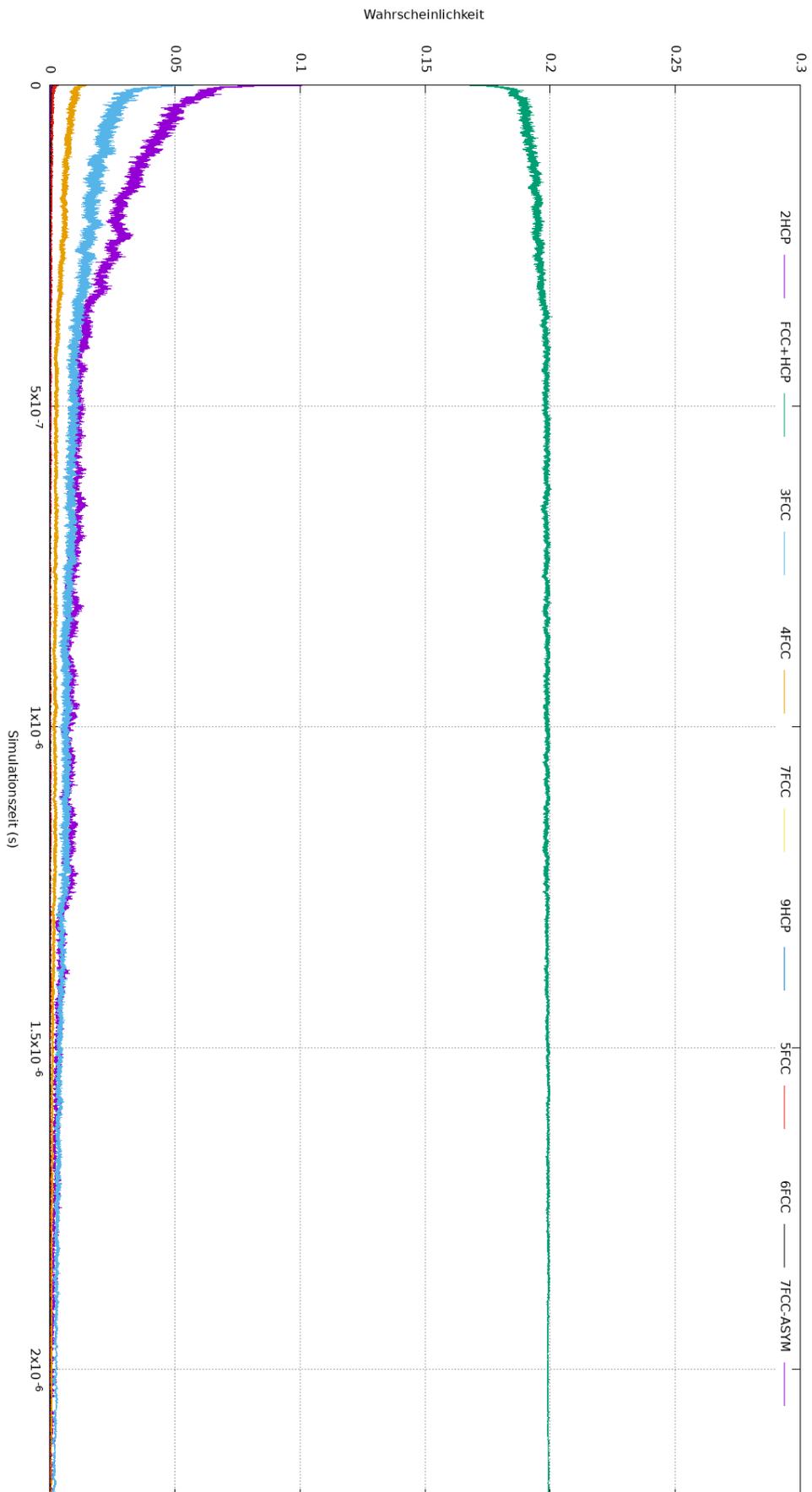


Bild A.5: Äquilibrierungsphasen bei einer Konzentration von  $0,3 \frac{\#H}{\#Adsorptionsplätze}$  und einer Temperatur 200K.

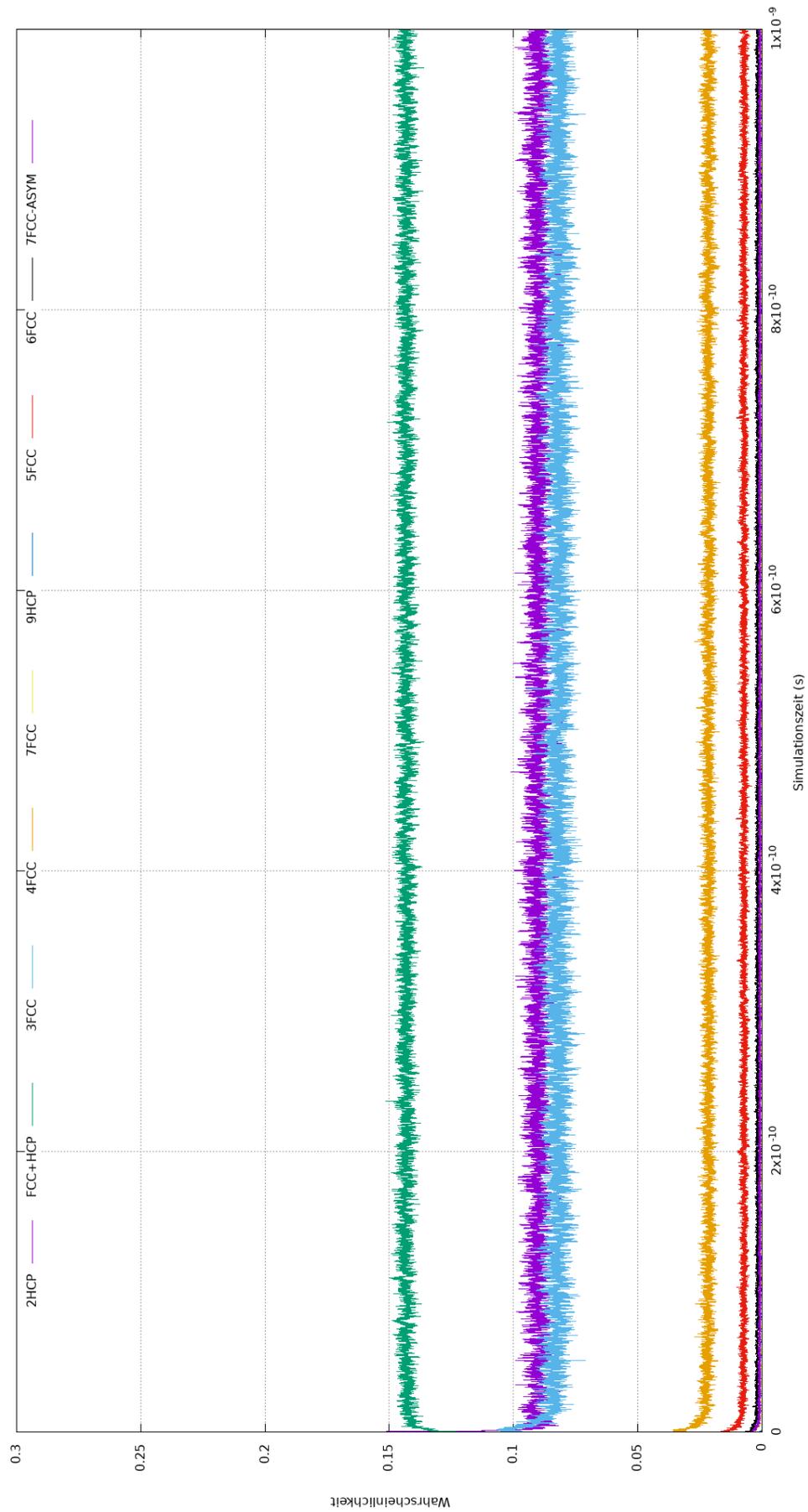
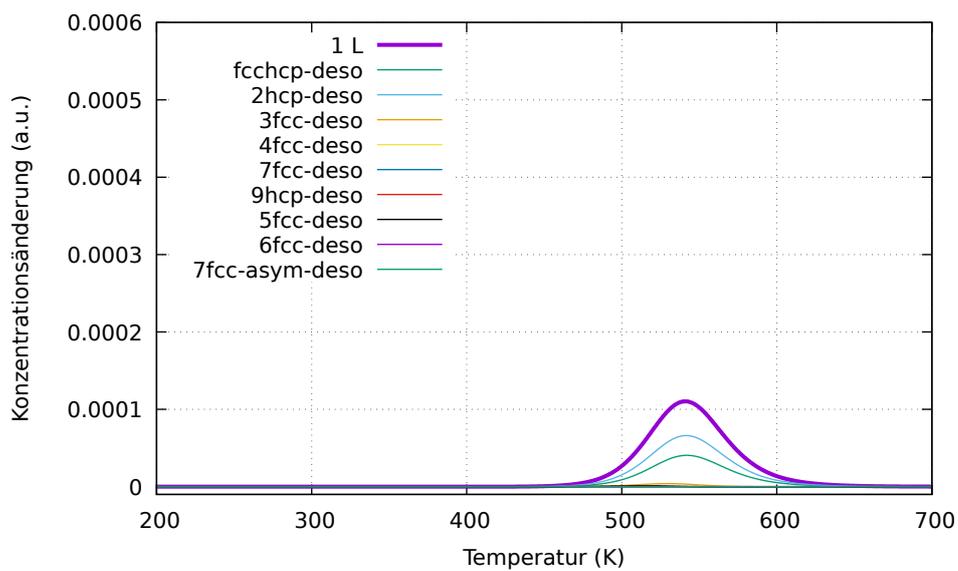
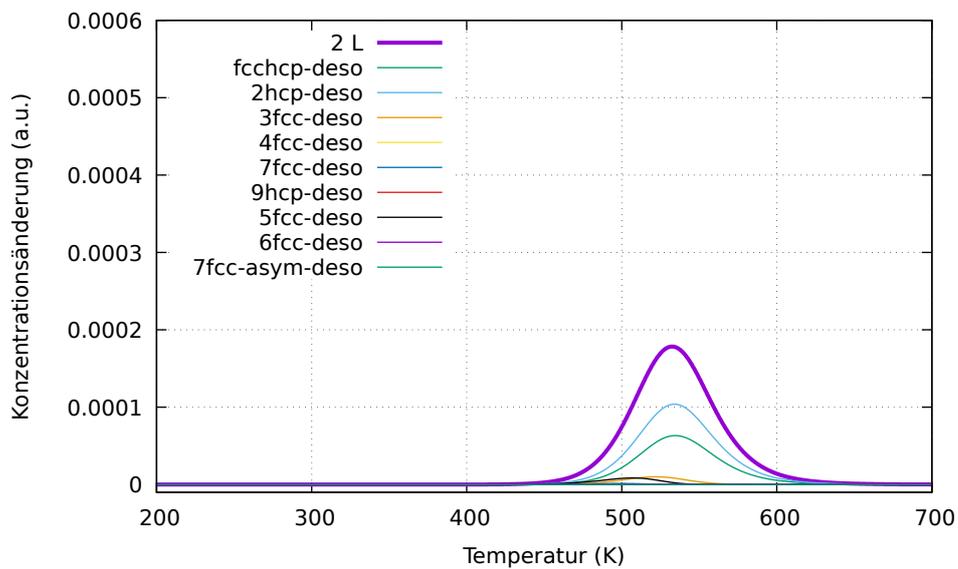


Bild A.6: Äquilibrierungsphasen bei einer Konzentration von  $0,3 \frac{\#H}{\#Adsorptionsplätze}$  und einer Temperatur 750K.

## A.5 Entwicklung der Desorptionspeaks mit zunehmender Deuteriumexposition im erweiterten Desorptionsmodell

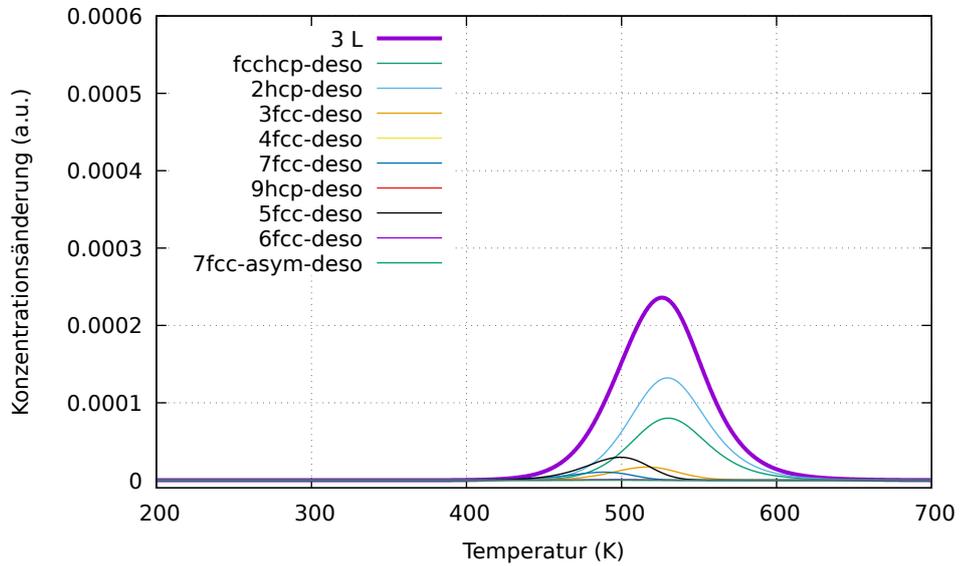


(a) 1 L

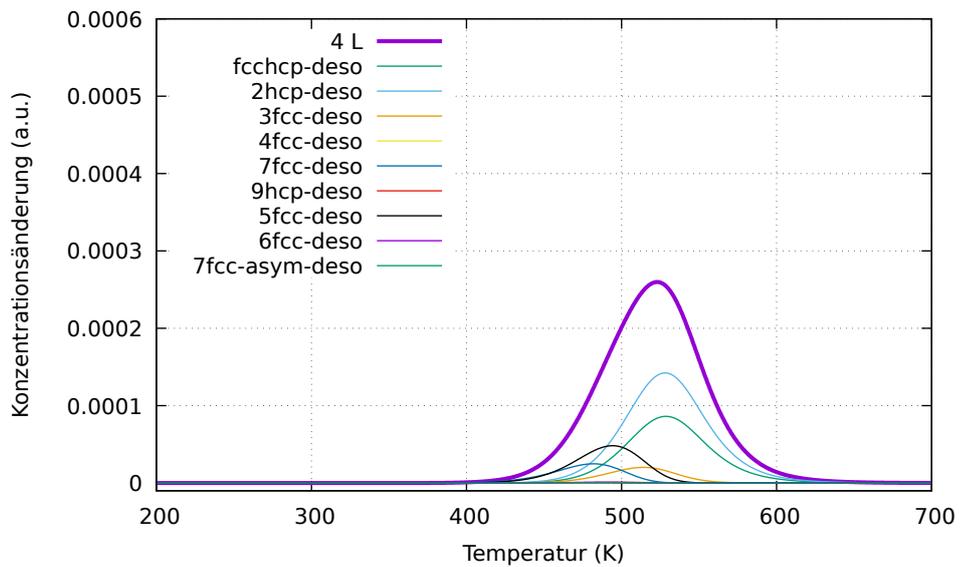


(b) 2 L

Bild A.7: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell.

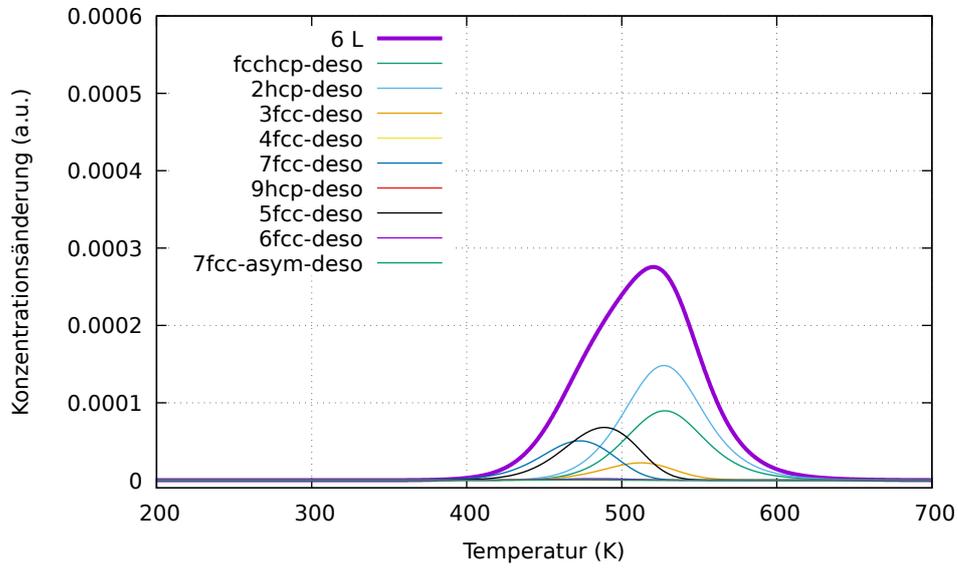


(c) 3L

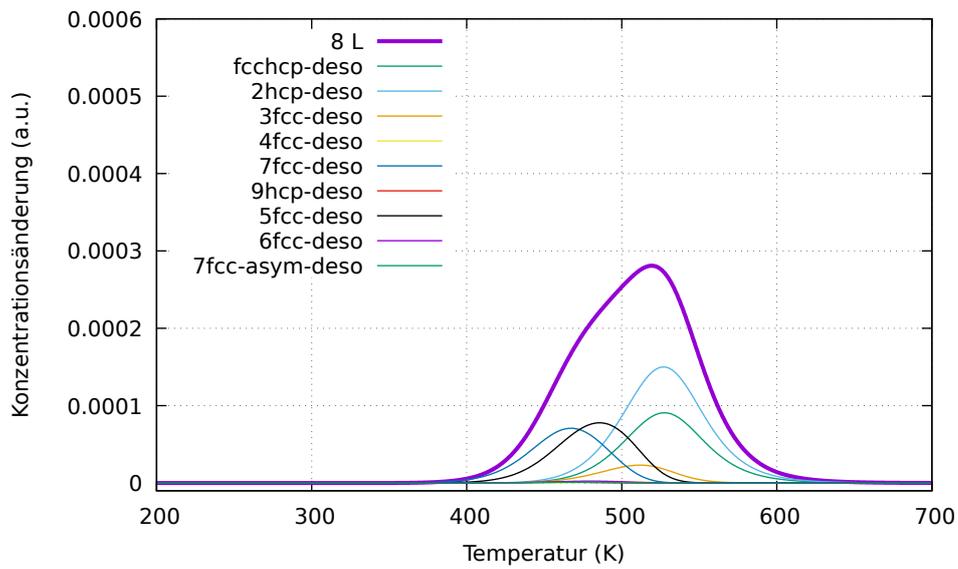


(d) 4L

Bild A.7: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell.

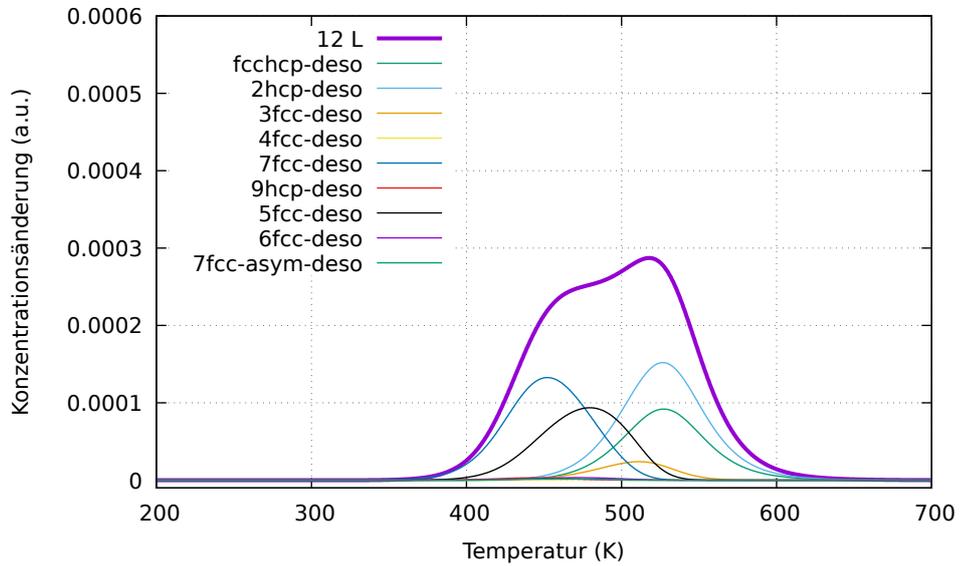


(e) 6L

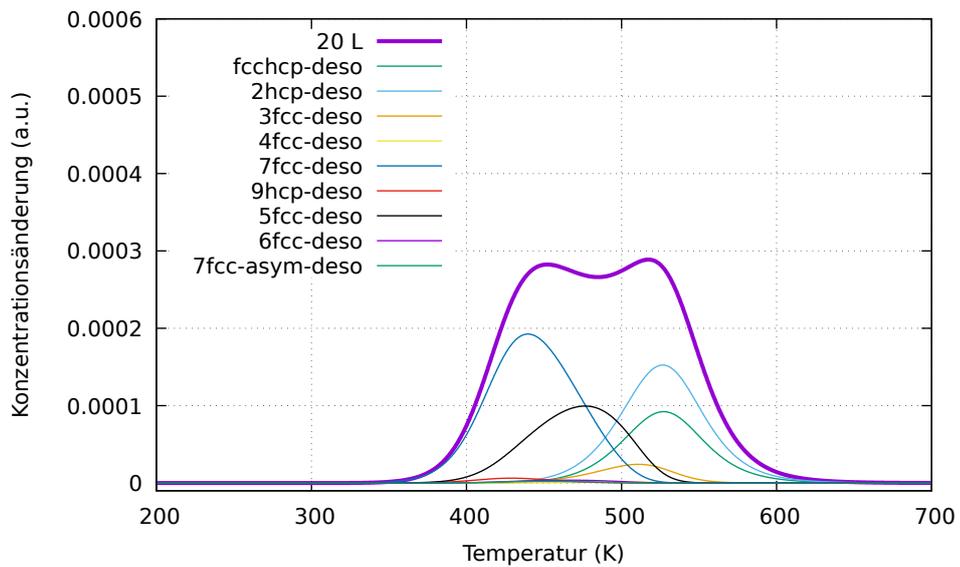


(f) 8L

Bild A.7: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell.

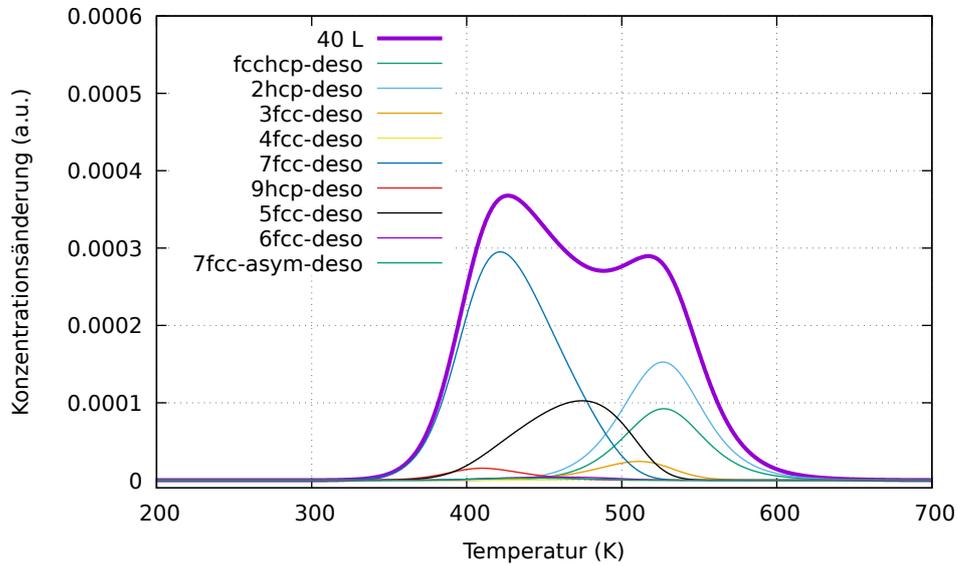


(g) 12L

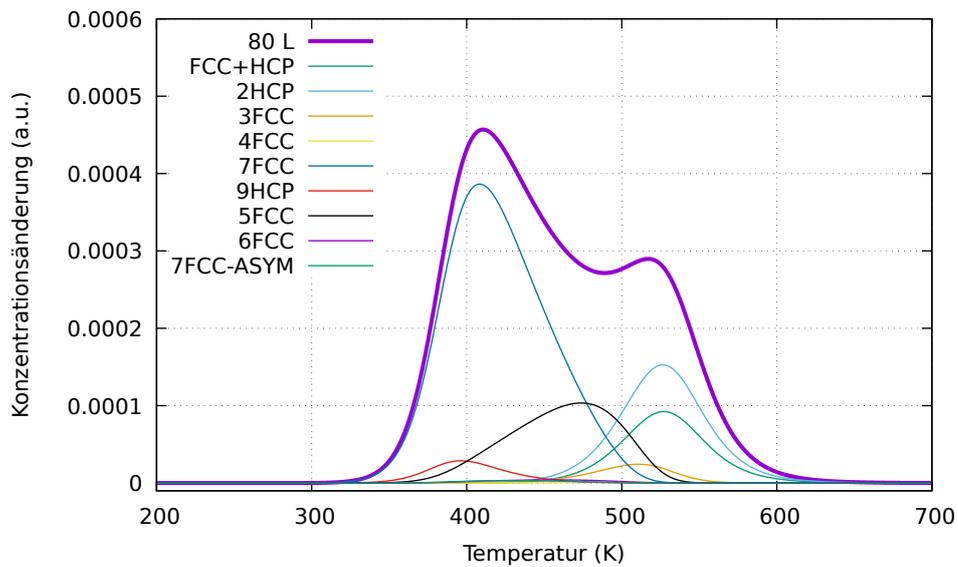


(h) 20L

Bild A.7: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell.



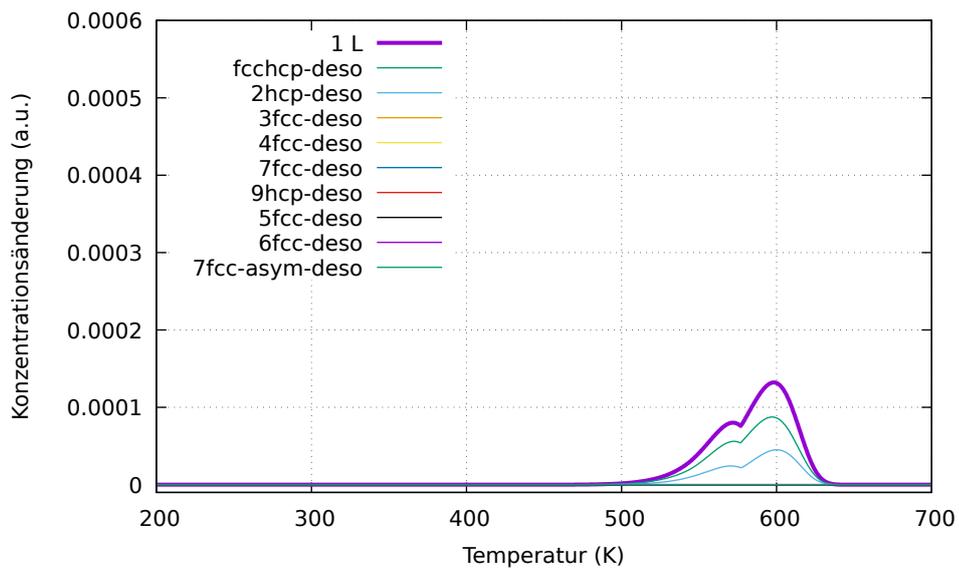
(i) 40L



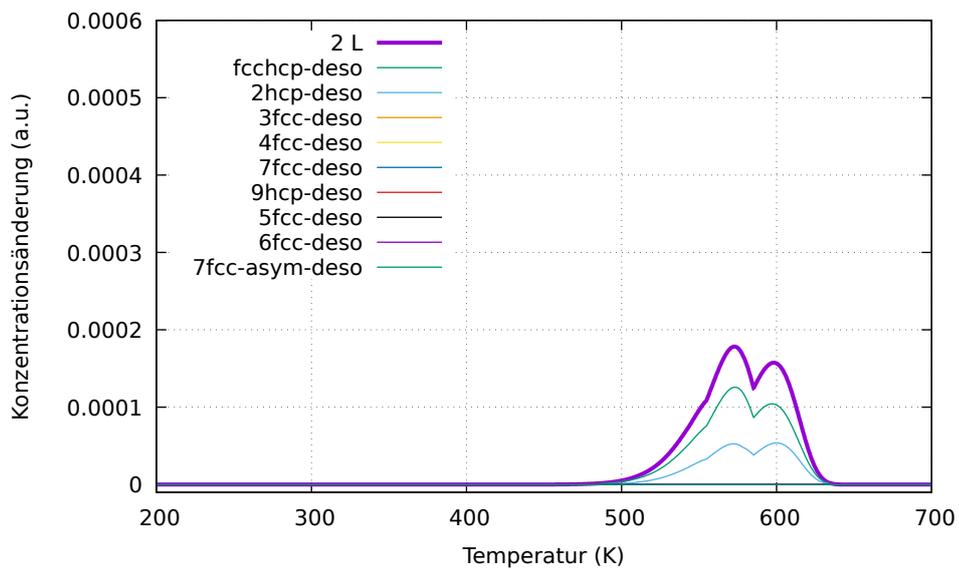
(j) 80L

Bild A.7: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell.

## A.6 Entwicklung der Desorptionspeaks mit zunehmender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell

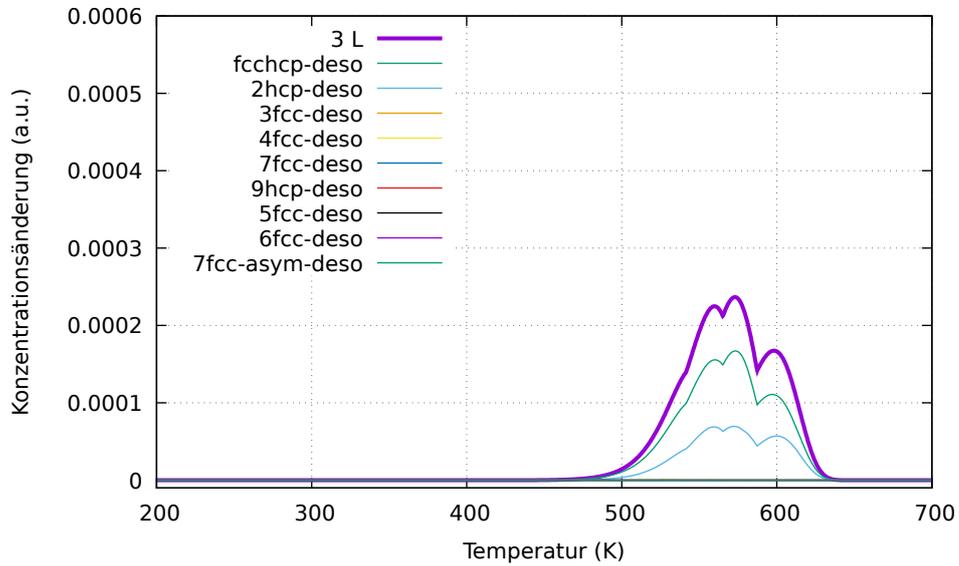


(a) 1 L

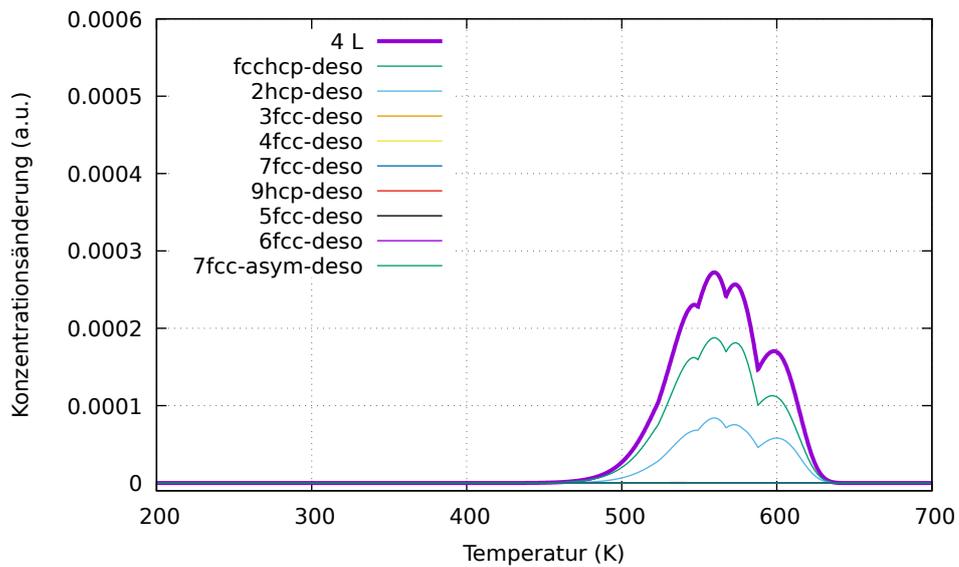


(b) 2 L

Bild A.8: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell.

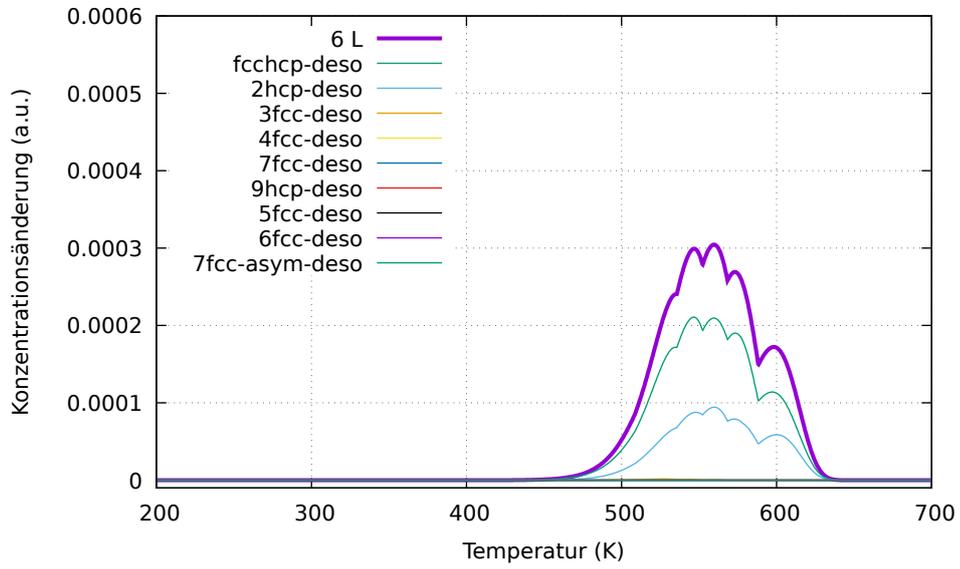


(c) 3L

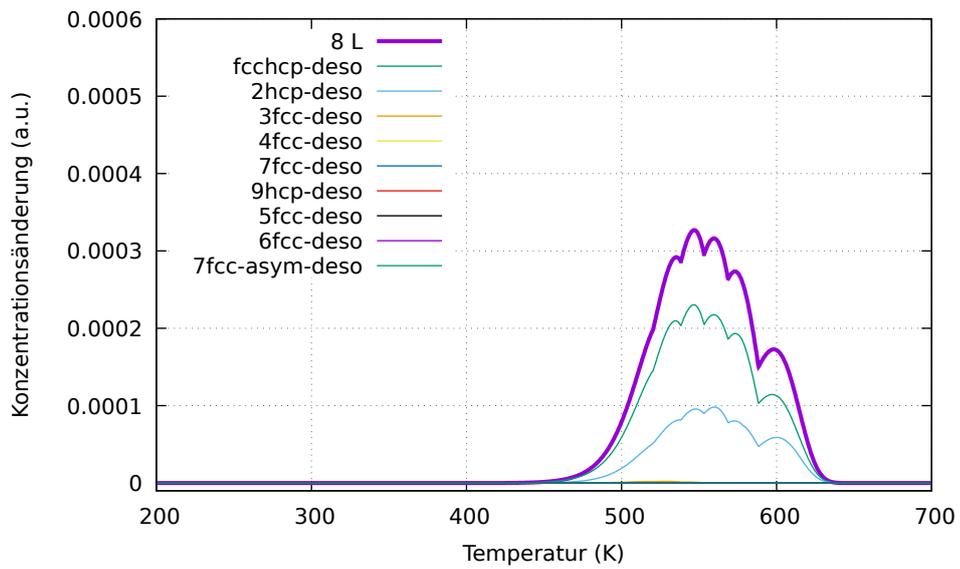


(d) 4L

Bild A.8: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell.

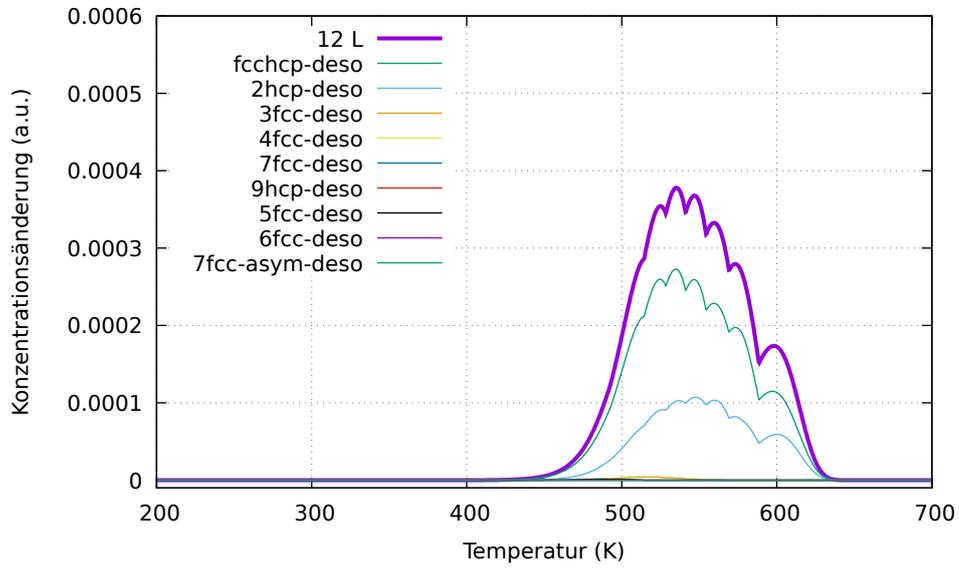


(e) 6L

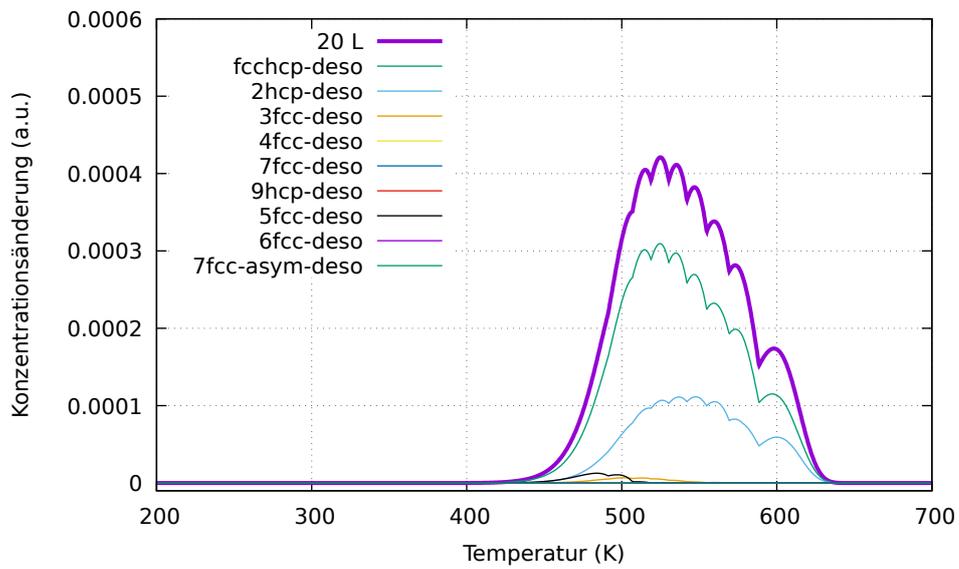


(f) 8L

Bild A.8: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell.

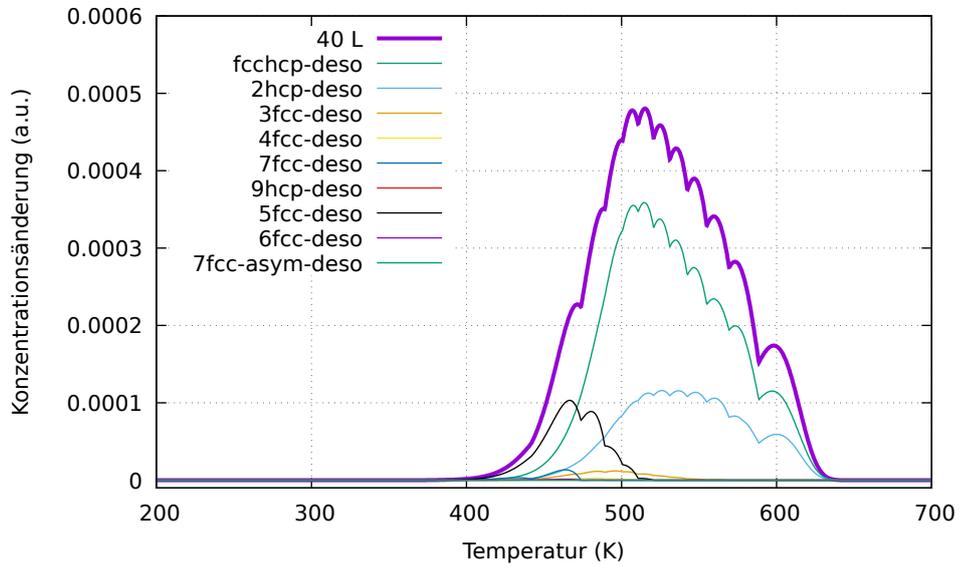


(g) 12L

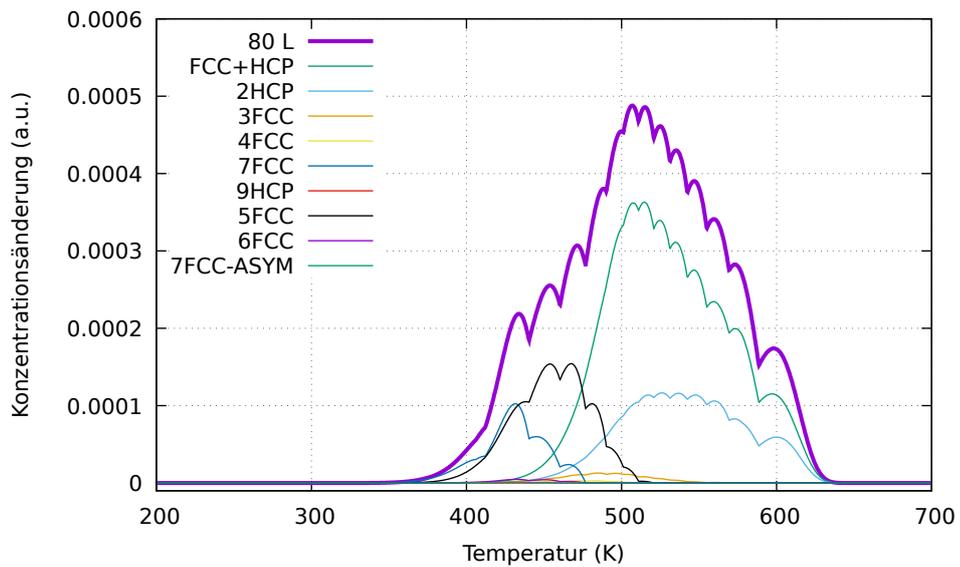


(h) 20L

Bild A.8: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell.



(i) 40L



(j) 80L

Bild A.8: Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell.



## Abbildungsverzeichnis

1.1	Historische Entwicklung und die „New Policies Scenario“ genannte, optimistische Projektion der Emission von CO <sub>2</sub> zur Energieversorgung in den nächsten Jahrzehnten laut IEA. [33]	3
1.2	Wirkungsquerschnitte als Funktion der kinetischen Energie der Reaktanten von potentiellen Fusionsprozessen. [8]	4
1.3	Plot des Lawson-Kriteriums für ein stationäres Plasma bei verschiedenen Reaktoreffizienzen. [69]	8
1.4	Visualisierungen der Magnetsysteme für Plasmaeinschluss und -kontrolle im ITER [35]	9
1.5	Visualisierung der Auskleidung der Vakuumkammer. [36]	11
1.6	Detaillierte Skizze des Aufbaus eines typischen Fliesenmoduls aus Basisblock und „first wall“ genanntem Schild auf der Innenseite der Vakuumkammer. [73]	12
1.7	Schematischer Aufbau des aktuellen HCPB-Designs für DEMO. [28]	13
1.8	Kugeln der Kugelbetten in den Bruteinheiten des HCPB-Testmoduls. [29]	13
1.9	Vergleichender Plot der Neutronenspektren typischer Kernspaltungsforschungsreaktoren und dem erwarteten Spektrum von DEMO. [93]	15
1.10	LEIS- und XPS-Spektren der Berylliumoberfläche mit 3,0 Monoschichten Beo bei sequentieller, schneller Aufheizung. [74]	16
1.11	TPD Spektren nach Deuteriumimplantierung bei verschiedenen Proben Temperaturen, sauberer und BeO bedeckter Oberfläche sowie steigenden Deuteriumfluenzen. [74]	17
1.12	Der im Implantationsexperiment verwendete Aufbau, das resultierende Bestrahlungsmuster und eine hochauflösende TEM-Aufnahme aus einem stark bestrahlten Probenbereich. [90]	18
1.13	TEM-Aufnahme nach einem, an die Deuteriumimplantation angeschlossenen, Glühen bei bis zu 600 °C für 15 Minuten. [90]	18
1.14	TPD-Spektren nach Implantierung von Deuterium bei 1 keV bis 3 keV in mono- und polykristallinen Berylliumproben. [67]	19
1.15	TPD-Spektren nach der Implantation hoher Fluenzen von Deuteriumionen mit 600 keV in polykristallines Beryllium und Berylliumoxid bei Zimmertemperatur. [66]	20

---

1.16	Mikroskopische Aufnahmen von Querschnitten der TE-56-Proben orthogonal und parallel zur Extrusionsrichtung vor und nach der Bestrahlung. [11] . . . . .	21
1.17	Übersicht der Degradation wichtiger, mechanischer Kennwerte sämtlicher Proben mit steigender Neutronenfluenz. [12] . . . . .	22
1.18	TEM-Aufnahmen der bestrahlten und anschließend unterschiedlich angelassenen TE-56-Proben. [11] . . . . .	23
1.19	TEM-Aufnahmen der bei 400 °C bestrahlten TE-400-Proben. [11] . . . . .	23
1.20	Skizze der Struktur mit einem simulierten LEEDS-Beugungsmusters, das dem Gemessenen am ähnlichsten war. [71] . . . . .	24
1.21	TPD-Spektren und resultierende Wasserstoffbelegungen nach variabler Exposition der gereinigten Oberfläche zu atomarem Wasserstoff. [59] . . . . .	25
1.22	TPD-Spektren nach variabler Exposition der oxidierten Oberfläche zu atomarem Wasserstoff. [59] . . . . .	26
2.1	Visualisierungen zu einer PES für einen zweidimensionalen Konfigurationsraum. [38]	40
2.2	Ablaufdiagramm der in VASP implementierten Logik. [52] . . . . .	46
2.3	Ablaufdiagramm der mittels VTST modifizierten effektiven Programmlogik in VASP.	48
2.4	Visualisierung einer Hypertangente zwischen zwei fixierten Minimumkonfigurationen mit $N = 7$ beweglichen Bildern auf der PES eines Systems mit zweidimensionalem Konfigurationsraum. [26] . . . . .	49
2.5	Visualisierung des Dimerkonzepts auf der PES eines Systems mit zweidimensionalem Konfigurationsraum. [25] . . . . .	50
2.6	Visualisierung der Evolution der aufsteigenden Kette an charakteristischen Zwischenzuständen einer typischen CSM-Rechnung [75]. . . . .	56
2.7	Ablaufdiagramm der um CSM erweiterten Programmlogik in VTST, die innerhalb von „VTST-Iteration“ in Abb. 2.3 stattfindet. . . . .	60
2.8	Ablaufdiagramm der Gitter-KMC-Simulation. . . . .	64
3.1	Visualisierung der atomaren Konfiguration des idealen Berylliumkristalls Die schwarze Box zeigt die tatsächlich berechnete Einheitszelle, die von periodischen Fortsetzungen umgeben ist. . . . .	68
3.2	Konvergenzverhalten der totalen Energie eines idealen Berylliumkristalls bei Sampling der Brillouinzone auf einem Raster der Form $k \times k \times k$ . . . . .	69
3.3	Konvergenzverhalten der totalen Energie eines idealen Berylliumkristalls bei steigender Maximalenergien der berücksichtigten ebenen Wellen ENCUT. . . . .	69

3.4	Visualisierung der atomaren Konfiguration einer typischen Berylliumoberfläche mit adsorbiertem Wasserstoff. Die schwarze Box zeigt die tatsächlich berechnete Einheitszelle, die in den lateralen Richtungen von periodischen Fortsetzungen umgeben ist. . . . .	70
3.5	Konvergenzverhalten der totalen Energie einer typischen Oberflächensimulationszelle bei Sampling der Brillouinzone auf einem Raster der Form $k \times k \times 1$ . . . . .	70
3.6	Konvergenzverhalten der totalen Energie einer typischen Oberflächensimulationszelle bei steigender Maximalenergien der berücksichtigten ebenen Wellen ENCUT. . . . .	71
3.7	Konturdiagramm des Polynoms gemäß Gleichung (3.1) mit $\alpha = 6.21784$ , $\gamma = 1.55539$ , $a_0 = 2.26235$ , $c_0 = 3.56983$ and $\delta = -7.45678$ . . . . .	72
3.8	Datenpunkte und Fit des Polynoms in Gleichung (3.4) mit $a = -0.00221755$ , $b = 0.0242909$ , $c = 0.000515402$ und $d = -7.46527$ zur Abschätzung des Kompressionsmoduls. . . . .	74
3.9	Plot der Änderung der Abstände zwischen nächsten A- und B-Atomlagen relativ zu dem innersten Abstand gegen die Entfernung des jeweiligen Abstands zu diesem zentralen Abstand. . . . .	75
3.10	Plot der Änderung der Abstände zwischen nächsten A- und B-Atomlagen relativ zu dem innersten Abstand gegen die Entfernung des jeweiligen Abstands zu diesem zentralen Abstand für freie und mit Wasserstoff in HCP-Lage adsorbierte Oberflächen. . . . .	76
3.11	Plot der Energiedifferenz in Gleichung (3.8) bei abnehmender Gesamtzahl der Atomlagen und 8 fixierten, untersten Lagen. . . . .	77
3.12	Gemäß Gleichung (3.9) gefittete, potentielle Energie als Funktion der lateralen Position des Wasserstoffatoms. . . . .	78
3.13	Visualisierung des „parent lattice“ genannten Gitters, aus Minima der potentiellen Energie für isoliert adsorbierende Wasserstoffatome gemäß Abb. 3.12. Große und kleine Kreise deuten mit „HCP“- und „FCC“-Positionen assoziierte Gitterplätze an. Blaue und rote Einfärbungen zeigen mindestens ein gemeinsames Cluster mit dem zentralen „FCC“- und „HCP“-Gitterplatz. . . . .	80
3.14	Plot der optimierten ECI-Parameter gegen die in der Trunkierung berücksichtigten Cluster in, gemäß der in Abschnitt 2.2.3 gegebenen Clusterregel, aufsteigender Komplexität wie in Tabelle 3.1. . . . .	83
3.15	Visualisierung der gefundenen CE-Trunkierung inklusive ihrer vorhergesagten und laut VASP tatsächlichen konvexen Hülle. Energien folgen aus Gleichung (3.10), Wasserstoffbelegungen entsprechen dem Verhältnis adsorbierter Wasserstoffatome zu Berylliumatomen in der obersten Atomlage. . . . .	84
3.16	Visualisierungen der Wasserstoffkonfigurationen auf der konvexen Grundzustandshülle. . . . .	84

3.17	Plot der Änderung der Abstände zwischen nächsten A- und B-Atomlagen relativ zu dem innersten Abstand gegen die Entfernung des jeweiligen Abstands zu diesem zentralen Abstand für 18 symmetrisch relaxierende Atomlagen und den obersten neun mit vier fixierten Lagen. . . . .	86
3.18	Visualisierung zweier, gemäß Gleichung (3.11) aus AIMD-Simulationen gewonnener, typischer Energiebarrierenprofile. . . . .	87
3.19	Visualisierungen der Diffusion eines Wasserstoffatoms von und zu einer freien Basaloberfläche. . . . .	89
3.20	Visualisierungen von Sattelpunktfigurationen der betrachteten Grenzwerte für Oberflächendiffusionsprozesse mit den Energiebarrieren in Tabelle 3.2. . . . .	90
3.21	Visualisierungen von Sattelpunkt- und Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus unmittelbar benachbarten „HCP“-Adsorptionsplätzen. . . . .	92
3.22	Visualisierungen von Sattelpunkt- und Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus unmittelbar benachbarten „FCC“-Adsorptionsplätzen bei simultaner Wasserstoffbelegung in zwei unmittelbar angrenzenden „FCC“-Plätzen. . . . .	93
3.23	Visualisierungen von Sattelpunkt- und Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus am zweitnächsten benachbarten „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen. . . . .	94
3.24	Visualisierungen der Konfigurationen mit größtmöglicher Anzahl in unmittelbarer Nachbarschaft adsorbierter Wasserstoffatome in „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen. . . . .	96
3.25	Visualisierungen von Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus am zweitnächsten benachbarten „HCP“- und „FCC“-Plätzen mit maximal belegten Nachbarschaften. . . . .	97
3.26	Visualisierungen von Sattelpunktfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus am zweitnächsten benachbarten „HCP“- und „FCC“-Plätzen mit maximal belegten Nachbarschaften. . . . .	98
3.27	Visualisierungen von Sattelpunkt- und Minimumskonfigurationen bei assoziativer Desorption von Wasserstoff aus einer typisch rekonstruierten Berylliumoberfläche mit $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$ . . . . .	99
3.28	Effektive Desorption nach Auftreffen von atomarem Deuterium auf einer mit $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$ belegten Oberfläche. . . . .	101
3.29	Effektive Desorption nach Auftreffen von atomarem Deuterium auf einen mit Deuterium besetzten „FCC“-Adsorptionsplatz. . . . .	101
3.30	Überlagerung sämtlicher Konfigurationen in Trajektorien von AIMD-Simulation effektiver Desorption nach Auftreffen atomarem Deuteriums. . . . .	101
3.31	Visualisierung der zu iterierenden Umgebung zur Korrektur potentiell veränderter Prozesse durch auftreffende Deuteriumatome. . . . .	104

3.32	Visualisierung der zu iterierenden Umgebung zur Korrektur potentiell veränderter assoziativer Desorptionsprozesse. . . . .	105
3.33	Visualisierung der zu iterierenden Umgebung zur Korrektur modifizierter Diffusionsprozesse bei Änderung der Besetzung eines „HCP“- oder „FCC“-Gitterplatzes. . . . .	107
3.34	Plot der aus Abb. 1.21b digitalisierten, experimentell ermittelten Wasserstoffbelegung als Funktion der Exposition und der Resultate der KMC-Simulationen. . . . .	109
3.35	Repräsentative Auswahl relaxierter Adsorptionsstrukturen mit gegenüber dem Beryllium zwei-koordiniertem Wasserstoff bei variablen Wasserstoffkonzentrationen. . . . .	110
3.36	Initiale und strukturell optimierte Konfigurationen bei der Belegung diverser Oktahedralplätze unmittelbar unter einer mit einer Konzentration von $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$ wie in Abb. 3.35a mit Wasserstoff belegten Oberfläche. . . . .	111
3.37	Visualisierung des idealen $BeH_2$ -Polymers inklusive Ladungsoberflächen. . . . .	111
3.38	Visualisierungen zur Diffusion eines Wasserstoffatoms aus dem Kristall zu einer Oberfläche mit $1,0 \frac{\#H}{\#Be}$ wie in Abb. 3.35a. . . . .	113
3.39	Lösung des naiven Desorptionsmodells nach Integration von Gleichung (3.18). . . . .	115
3.40	Visualisierung der Lösungen des erweiterten Desorptionsmodells höherer Ordnung. . . . .	117
3.41	Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen $c^n$ . . . . .	120
3.41	Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen $c^n$ . . . . .	121
3.41	Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen $c^n$ . . . . .	122
3.41	Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen $c^n$ . . . . .	123
3.41	Prozentuale Abweichungen gemäß Gleichung (3.21) zwischen der linearen Interpolation der gemäß Gleichung (3.20) durch KMC-Simulationen auf jedem eingezeichneten Gitterpunkt berechneten Wahrscheinlichkeitsabschätzung und den einfachen Konzentrationspotenzen $c^n$ . . . . .	124
3.42	Visualisierung der Lösungen des KMC-korrigierten Desorptionsmodells höherer Ordnung. . . . .	126

4.1	Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfigurationen, die während ihrer strukturellen Optimierung in eine andere Adsorptionskonfiguration übergeht. . . . .	129
4.2	Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfigurationen, die während ihrer strukturellen Optimierung in eine, auf dem Gitter aus „HCP“- und „FCC“-Adsorptionsplätzen nicht darstellbare, Adsorptionskonfiguration aus „bridge“-Belegungen übergeht. . . . .	130
4.3	Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfigurationen, die nach ihrer strukturellen Optimierung zu einer simultanen Erscheinung von besetzten „HCP“- „FCC“- und „bridge“-Gitterplätzen führt. . . . .	131
4.4	Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfiguration, die während ihrer strukturellen Optimierung zu einer Oberflächenkonstruktion führt. . . . .	131
4.5	Visualisierungen einer instabilen Adsorptionskonfiguration, die während ihrer strukturellen Optimierung einen Desorptionseffekt zeigt. . . . .	133
4.6	Visualisierungen strukturell optimierter Adsorptionskonfigurationen mit Oberflächenrekonstruktionen oder stabilen „bridge“-Adsorptionspositionen in unmittelbarer Nähe von oder auf der konvexen Grundzustandshülle oberhalb von $\frac{2}{3} \frac{\#H}{\#Be}$ . . . . .	134
4.7	Plot der Reproduktionsfehler der Energie für Adsorptionsstrukturen in dem relevanten Konzentrationsintervall gegen ihre Gewichtung. . . . .	135
4.8	Abfolge der Energie und geometrischer Aspekte einer, unmittelbar hinter dem Sattelpunkt initialisierten, strukturellen Optimierung mittels steilstem Abstieg am MEP entlang. . . . .	138
4.9	Abfolge der Energie gemäß Gleichung (3.11) und geometrischer Aspekte während einer AIMD-Simulation eines mit 0,6eV aus der letzten Konfiguration des Energieabstiegs in Abb. 4.8 auftreffenden Moleküls. . . . .	138
4.10	Abfolge der Energie gemäß Gleichung (3.11) und geometrischer Aspekte während einer AIMD-Simulation eines mit 1,0eV aus der letzten Konfiguration des Energieabstiegs in Abb. 4.8 auftreffenden Moleküls. . . . .	138
4.11	Visualisierungen zur Diskussion der inhärent dynamischen Natur von Adsorptionsprozessen. . . . .	138
4.12	Ladungsverschiebungen an markanten Punkten des Energieprofils der dissoziativen Adsorption auf einer „brg“-Position in Abb. 3.18 mittels Oberflächen einer Ladung von $\pm 1.0 \cdot 10^{-5} e^-$ . Rote Oberflächen umfassen Volumen negativer effektiver Ladungen, Blaue die Volumen positiver effektiver Ladung. . . . .	141
4.13	Visualisierungen zur Veranschaulichung der vom Deuterium bei der Annäherung an die Oberfläche in verschiedenen Szenarien gewonnenen kinetischen Energie. Die drei Graphen in Abb. 4.13a entsprechen den Szenarien in Abb. 3.29, Abb. 3.28 und Abb. 4.13b gezeigten Szenarien. . . . .	142
4.14	Visualisierungen zur assoziativen Desorption unter Beteiligung einer Oktaedralposition unmittelbar unterhalb der Oberfläche. . . . .	143

4.15	Visualisierung der stabilen Konfiguration mit kleinstmöglichem Abstand zwischen adsorbiertem Beryllium- und Wasserstoffatom. . . . .	144
4.16	Visualisierungen zur assoziativen Desorption zweier Wasserstoffatome von unterschiedlichen Kristallteilebenen über eine Stufe hinweg. . . . .	145
4.17	Visualisierungen zur assoziativen Desorption zweier Wasserstoffatome von der Kante einer Kristallteilebene bei einer hohen Wasserstoffkonzentration in der unmittelbaren Umgebung. . . . .	146
4.18	Fehler der Simulierten gegenüber der experimentell bestimmten Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche. . . . .	152
4.19	Mittels orts aufgelöster EELS-Spektren bestimmte Verteilung von Wasserstoff und Helium innerhalb einer Blase in bestrahltem Beryllium. Hohe rote Intensitäten bedeuten hohe Wasserstoffkonzentrationen, analog deuten blaue Intensitäten hohe Heliumkonzentrationen an. [45] . . . . .	155
A.1	Konfigurationen der „3FCC“-Prozesse. . . . .	167
A.2	Konfigurationen der „5FCC“-Prozesse. . . . .	167
A.3	Konfigurationen der „6FCC“-Prozesse. . . . .	168
A.4	Konfigurationen der „7FCC-ASYM“-Prozesse. . . . .	168
A.5	Äquilibrierungsphasen bei einer Konzentration von $0,3 \frac{\#H}{\#Adsorptionsplätze}$ und einer Temperatur 200K. . . . .	170
A.6	Äquilibrierungsphasen bei einer Konzentration von $0,3 \frac{\#H}{\#Adsorptionsplätze}$ und einer Temperatur 750K. . . . .	171
A.7	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell. . . . .	172
A.7	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell. . . . .	173
A.7	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell. . . . .	174
A.7	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell. . . . .	175
A.7	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im naiven, erweiterten Desorptionsmodell. . . . .	176
A.8	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell. . . . .	177
A.8	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell. . . . .	178
A.8	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell. . . . .	179

A.8	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell. . . . .	180
A.8	Entwicklung der TPD-Spektren und ihrer Zusammensetzung mit wachsender Deuteriumexposition im KMC-korrigierten Desorptionsmodell. . . . .	181

## Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der von MAPS gefundenen CE-Trunkierung mit Beiträgen von 21 Clustern.	82
3.2	Zusammenfassung von Energiebarrieren für Oberflächendifusionsprozesse mit den in Abb. 3.20 visualisierten Sattelpunktgeometrien. . . . .	90
3.3	Zusammenfassung gefundener Energiebarrieren für assoziative Desorption von idealen Berylliumoberflächen. . . . .	100
3.4	Zusammenfassung der, im Rahmen des erweiterten Desorptionsmodells, zusätzlich berücksichtigen assoziativen Desorptionsprozesse höherer Ordnung. . . . .	116
A.1	„DelRule“-Objekte, Cluster 4 in Tabelle 3.1 . . . . .	163
A.2	„DelRule“-Objekte, Cluster 5 in Tabelle 3.1 . . . . .	163
A.3	„DelRule“-Objekte, Cluster 6 in Tabelle 3.1 . . . . .	163
A.4	„DelRule“-Objekte, Cluster 7 in Tabelle 3.1 . . . . .	164
A.5	„DelRule“-Objekte, Cluster 8 in Tabelle 3.1 . . . . .	164
A.6	„DelRule“-Objekte, Cluster 9 in Tabelle 3.1 . . . . .	164
A.7	„DelRule“-Objekte, Cluster 10 in Tabelle 3.1 . . . . .	164
A.8	„DelRule“-Objekte, Cluster 11 in Tabelle 3.1 . . . . .	164
A.9	„DelRule“-Objekte, Cluster 12 in Tabelle 3.1 . . . . .	164
A.10	„DelRule“-Objekte, Cluster 13 in Tabelle 3.1 . . . . .	165
A.11	„DelRule“-Objekte, Cluster 14 in Tabelle 3.1 . . . . .	165
A.12	„DelRule“-Objekte, Cluster 15 in Tabelle 3.1 . . . . .	165
A.13	„DelRule“-Objekte, Cluster 16 in Tabelle 3.1 . . . . .	165
A.14	„DelRule“-Objekte, Cluster 17 in Tabelle 3.1 . . . . .	165
A.15	„DelRule“-Objekte, Cluster 18 in Tabelle 3.1 . . . . .	165
A.16	„DelRule“-Objekte, Cluster 19 in Tabelle 3.1 . . . . .	166
A.17	„DelRule“-Objekte, Cluster 20 in Tabelle 3.1 . . . . .	166
A.18	„DelRule“-Objekte, Cluster 21 in Tabelle 3.1 . . . . .	166



## Literaturverzeichnis

- [1] ALLOUCHE, A.: Density functional study of hydrogen adsorption on beryllium (0001). In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), Aug, 085429. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.085429>. – DOI 10.1103/PhysRevB.78.085429
- [2] ARIOLA, Marco ; PIRONTI, Alfredo (Hrsg.): *Magnetic Control of Tokamak Plasmas*. 2nd ed. 2016. Cham, 2016 (Advances in Industrial ControlSpringerLink : Bücher)
- [3] AYMAR, R ; BARABASCHI, P ; SHIMOMURA, Y: The ITER design. In: *Plasma Physics and Controlled Fusion* 44 (2002), Nr. 5, 519. <http://stacks.iop.org/0741-3335/44/i=5/a=304>
- [4] BARKER, J. A.: Methods of Approximation in the Theory of Regular Mixtures. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 216 (1953), Nr. 1124, 45–56. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1953.0005>. – DOI 10.1098/rspa.1953.0005. – ISSN 0080–4630
- [5] BINDER, Harry H.: *Lexikon der chemischen Elemente*. Stuttgart ; Leipzig : Hirzel, 1999. – XIII, 856 S.. – ISBN 3–7776–0736–3 and 978–3–7776–0736–8. – Literaturverzeichnis S. 834 - 836
- [6] BLÖCHL, P. E.: Projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Dec, 17953–17979. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>. – DOI 10.1103/PhysRevB.50.17953
- [7] BLUM, Volker ; HART, Gus L. W. ; WALORSKI, Michael J. ; ZUNGER, Alex: Using genetic algorithms to map first-principles results to model Hamiltonians: Application to the generalized Ising model for alloys. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Oct, 165113. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.165113>. – DOI 10.1103/PhysRevB.72.165113
- [8] BOSCH, H.-S. ; HALE, G.M.: Improved formulas for fusion cross-sections and thermal reactivities. In: *Nuclear Fusion* 32 (1992), Nr. 4, 611. <http://stacks.iop.org/0029-5515/32/i=4/a=I07>
- [9] BRADSHAW, A.M. ; HAMACHER, T. ; FISCHER, U.: Is nuclear fusion a sustainable energy form? In: *Fusion Engineering and Design* 86 (2011), Nr. 9, 2770 - 2773. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.11.040>. – DOI

- <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.11.040>. – ISSN 0920–3796. – Proceedings of the 26th Symposium of Fusion Technology (SOFT-26)
- [10] BREZINSEK, S. ; WIDDOWSON, A. ; MAYER, M. ; PHILIPPS, V. ; BARON-WIECHEC, P. ; COENEN, J.W. ; HEINOLA, K. ; HUBER, A. ; LIKONEN, J. ; PETERSSON, P. ; RUBEL, M. ; STAMP, M.F. ; BORODIN, D. ; COAD, J.P. ; CARRASCO, A.G. ; KIRSCHNER, A. ; KRAT, S. ; KRIEGER, K. ; LIPSCHULTZ, B. ; LINSMEIER, Ch. ; MATTHEWS, G.F. ; SCHMID, K. ; CONTRIBUTORS, JET: Beryllium migration in JET ITER-like wall plasmas. In: *Nuclear Fusion* 55 (2015), Nr. 6, 063021. <http://stacks.iop.org/0029-5515/55/i=6/a=063021>
- [11] CHAKIN, V.P. ; OSTROVSKY, Z. Y.: Evolution of beryllium microstructure under high-dose neutron irradiation. In: *Journal of Nuclear Materials* 307–311, Part 1 (2002), 657 - 663. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01184-4](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01184-4). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01184-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01184-4). – ISSN 0022–3115
- [12] CHAKIN, V.P. ; POSEVIN, A.O. ; KUPRIYANOV, I.B.: Swelling, mechanical properties and microstructure of beryllium irradiated at 200 °C up to extremely high neutron doses. In: *Journal of Nuclear Materials* 367-370, Part B (2007), 1377 - 1381. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.253>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.253>. – ISSN 0022–3115. – Proceedings of the Twelfth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-12) Proceedings of the Twelfth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-12)
- [13] CHEN, Francis F.: *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. 3rd ed. 2016. Cham, 2016 (SpringerLink : Bücher)
- [14] CZYCHOLL, G.: *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. Springer Berlin Heidelberg, 2007 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783540747901
- [15] DAVIS, Joseph R. [. (Hrsg.): *Metals handbook*. Desk ed.; 2. ed. Materials Park, Oh. : ASM International, 1998. – 690 – 691 S. – ISBN 0–87170–654–7. – Includes bibliographical references and index
- [16] ENEA. ; MARTONE, M.: *IFMIF-International Fusion Materials Irradiation Facility Conceptual Design Activity, Final Report, IFMIF CDA TEAM*. ENEA, 1997 (RT/ERG/FUS)
- [17] ENERGY, D. C. Wash. o. Wash.: *Nuclear physics and reactor theory Volume 1 of 2; DOE fundamentals handbook*. (1993)

- [18] ENERGY, D. C. Wash. o. Wash.: Nuclear physics and reactor theory Volume 2 of 2: DOE fundamentals handbook. (1993)
- [19] FEYNMAN, R. P.: Forces in Molecules. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), Aug, 340–343. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.56.340>. – DOI 10.1103/PhysRev.56.340
- [20] FRONDEL, Manuel ; GRÖSCHE, Peter ; HUCHTERMANN, Dirk ; OBERHEITMANN, Andreas ; PETERS, Jörg ; ANGERER, Gerhard ; SARTORIUS, Christian ; BUCHHOLZ, Peter ; RÖHLING, Simone ; WAGNER, Markus: *Trends der Angebots- und Nachfragesituation bei mineralischen Rohstoffen: Endbericht. Forschungsprojekt Nr. 09/05 des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi)*. RWI - Leibniz-Institut für Wirtschaftsforschung, 2007 <https://EconPapers.repec.org/RePEc:zbw:rwipro:70880>
- [21] GLASSTONE, S. ; LOVBERG, R.H.: *Controlled thermonuclear reactions: an introduction to theory and experiment*. Van Nostrand, 1960
- [22] GRATIAS, D. ; SANCHEZ, J.M. ; FONTAINE, D. D.: Application of group theory to the calculation of the configurational entropy in the cluster variation method. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 113 (1982), Nr. 1, 315 - 337. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(82\)90023-1](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(82)90023-1). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(82\)90023-1](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(82)90023-1). – ISSN 0378-4371
- [23] GREELEY, Jeffrey P.: Active Site of an Industrial Catalyst. In: *Science* 336 (2012), Nr. 6083, 810–811. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1222974>. – DOI 10.1126/science.1222974. – ISSN 0036-8075
- [24] HART, Gus L. W. ; FORCADE, Rodney W.: Algorithm for generating derivative structures. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Jun, 224115. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.224115>. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.224115
- [25] HENKELMAN, Graeme ; JÓNSSON, Hannes: A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. In: *The Journal of Chemical Physics* 111 (1999), Nr. 15, 7010-7022. <http://dx.doi.org/10.1063/1.480097>. – DOI 10.1063/1.480097
- [26] HENKELMAN, Graeme ; JÓNSSON, Hannes: Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. In: *The Journal of Chemical Physics* 113 (2000), Nr. 22, 9978-9985. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1323224>. – DOI 10.1063/1.1323224
- [27] HENKELMAN-GROUP: *Transition State Tools for VASP*. <http://theory.cm.utexas.edu/vasp/>, . – Accessed: 2018-05-30

- [28] HERNÁNDEZ, F. ; PERESLAVTSEV, P. ; KANG, Q. ; NORAJITRA, P. ; KISS, B. ; NÁDASI, G. ; BITZ, O.: A new HCPB breeding blanket for the EU DEMO: Evolution, rationale and preliminary performances. In: *Fusion Engineering and Design* 124 (2017), 882 - 886. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.02.008>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.02.008>. – ISSN 0920–3796. – Proceedings of the 29th Symposium on Fusion Technology (SOFT-29) Prague, Czech Republic, September 5-9, 2016
- [29] HERNÁNDEZ, Francisco ; CISMONTI, Fabio ; KISS, Béla: Thermo-mechanical analyses and assessment with respect to the design codes and standards of the HCPB-TBM Breeder Unit. In: *Fusion Engineering and Design* 87 (2012), Nr. 7, 1111 - 1117. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.02.088>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.02.088>. – ISSN 0920–3796. – Tenth International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-10)
- [30] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nov, B864–B871. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>. – DOI 10.1103/PhysRev.136.B864
- [31] IEA: *World Energy Outlook 2017 – Energy, emissions and universal access*. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1787/weo-2017-5-en>. Version: 2017
- [32] IEA: *World Energy Outlook 2017 – Executive summary*. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1787/weo-2017-2-en>. Version: 2017
- [33] IEA: *World Energy Outlook 2017 – Power markets and electrification*. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1787/weo-2017-8-en>. Version: 2017
- [34] IOKI, K ; BARABASH, V ; CARDELLA, A ; ELIO, F ; GOHAR, Y ; JANESCHITZ, G ; JOHNSON, G ; KALININ, G ; LOUSTEAU, D ; ONOZUKA, M ; PARKER, R ; SANNAZZARO, G ; TIVEY, R: Design and material selection for {ITER} first wall/blanket, divertor and vacuum vessel. In: *Journal of Nuclear Materials* 258–263, Part 1 (1998), 74 - 84. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00356-0](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00356-0). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00356-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00356-0). – ISSN 0022–3115
- [35] ITER-ORGANIZATION: *Magnets*. <https://www.iter.org/mach/magnets>, . – Accessed: 2018-05-20
- [36] ITER-ORGANIZATION: *Technical*. <https://www.iter.org/album/Media/7%20-%20Technical>, . – Accessed: 2018-05-20
- [37] JANEV, R.K.: *Atomic and Molecular Processes in Fusion Edge Plasmas*. Springer US, 2013. – ISBN 9781475793192

- [38] JANSEN, A.P.J.: *An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions, chap. 2*. Springer Berlin Heidelberg, 2012 (Lecture Notes in Physics). – ISBN 9783642294877
- [39] JANSEN, A.P.J.: *An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions, chap. 3*. Springer Berlin Heidelberg, 2012 (Lecture Notes in Physics). – ISBN 9783642294877
- [40] JANSEN, A.P.J.: *An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions, chap. 4*. Springer Berlin Heidelberg, 2012 (Lecture Notes in Physics). – ISBN 9783642294877
- [41] JANSEN, A.P.J.: *An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions, chap. 8*. Springer Berlin Heidelberg, 2012 (Lecture Notes in Physics). – ISBN 9783642294877
- [42] KEILHACKER, M. ; GIBSON, A. ; GORMEZANO, C. ; LOMAS, P.J. ; THOMAS, P.R. ; WATKINS, M.L. ; ANDREW, P. ; BALET, B. ; BORBA, D. ; CHALLIS, C.D. ; COFFEY, I. ; COTTRELL, G.A. ; ESCH, H.P.L. D. ; DELIYANAKIS, N. ; FASOLI, A. ; GOWERS, C.W. ; GUO, H.Y. ; HUYSMANS, G.T.A. ; JONES, T.T.C. ; KERNER, W. ; KÖNIG, R.W.T. ; LOUGHLIN, M.J. ; MAAS, A. ; MARCUS, F.B. ; NAVE, M.F.F. ; RIMINI, F.G. ; SADLER, G.J. ; SHARAPOV, S.E. ; SIPS, G. ; SMEULDERS, P. ; SÖLDNER, F.X. ; TARONI, A. ; TUBBING, B.J.D. ; HELLERMANN, M.G. von ; WARD, D.J. ; TEAM, JET: High fusion performance from deuterium-tritium plasmas in JET. In: *Nuclear Fusion* 39 (1999), Nr. 2, 209. <http://stacks.iop.org/0029-5515/39/i=2/a=306>
- [43] KIKUCHI, M. ; AZUMI, M.: *Frontiers in Fusion Research II: Introduction to Modern Tokamak Physics*. Springer International Publishing, 2015. – ISBN 9783319189055
- [44] KIKUCHI, Ryoichi: A Theory of Cooperative Phenomena. In: *Phys. Rev.* 81 (1951), Mar, 988–1003. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.81.988>. – DOI 10.1103/PhysRev.81.988
- [45] KLIMENKOV, M: *spacially resolved EELS intensities*. 2017. – unpublished data
- [46] KLIMENKOV, M. ; CHAKIN, V. ; MOESLANG, A. ; ROLLI, R.: {TEM} study of beryllium pebbles after neutron irradiation up to 3000 appm helium production. In: *Journal of Nuclear Materials* 443 (2013), Nr. 1–3, 409 - 416. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.050>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.050>. – ISSN 0022–3115
- [47] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nov, A1133–A1138. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>. – DOI 10.1103/PhysRev.140.A1133

- [48] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Oct, 11169–11186. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.11169
- [49] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Computational Materials Science* 6 (1996), Nr. 1, 15 - 50. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). – ISSN 0927-0256
- [50] KRESSE, G. ; JOUBERT, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Jan, 1758–1775. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.1758
- [51] KRESSE, Georg: *Accuracy and Validation of Results*. <https://www.vasp.at/vasp-workshop/slides/accuracy.pdf>, 2003
- [52] KRESSE, Georg ; MARSMAN, Martijn ; FURTHMÜLLER, Jürgen: *VASP the GUIDE*. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>, April 2016
- [53] KUMAR, Deepak ; KRISHNAMURTY, Sailaja ; PAL, Sourav: Dissociative Adsorption of Molecular Hydrogen on BN-Doped Graphene-Supported Aluminum Clusters. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017), Nr. 47, 26493-26498. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07789>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.7b07789
- [54] LABORATORIES, Sandia N. ; ENERGY, United States. D. ; SCIENTIFIC, United States. D. o. ; INFORMATION, Technical: *Crossing the Mesoscale No-man's Land Via Parallel Kinetic Monte Carlo*. United States. Department of Energy, 2009
- [55] LANG, Leslie: Beryllium: A Chronic Problem. In: *Environmental Health Perspectives* 102 (1994), Nr. 6/7, 526–531. <http://www.jstor.org/stable/4640497>. – ISSN 00916765
- [56] LAWSON, J D.: Some Criteria for a Power Producing Thermonuclear Reactor. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 70 (1957), Nr. 1, 6. <http://stacks.iop.org/0370-1301/70/i=1/a=303>
- [57] LERCH, D ; WIECKHORST, O ; HART, G L W. ; FORCADE, R W. ; MÜLLER, S: UNCLE: a code for constructing cluster expansions for arbitrary lattices with minimal user-input. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 17 (2009), Nr. 5, 055003. <http://stacks.iop.org/0965-0393/17/i=5/a=055003>

- [58] LOSSEV, V. ; KÜPPERS, J.: Interaction of hydrogen atoms with beryllium (0001) surfaces. In: *Journal of Nuclear Materials* 196–198 (1992), 953 - 957. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(06\)80174-1](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(06)80174-1). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(06\)80174-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(06)80174-1). – ISSN 0022–3115. – Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices Proceedings of the Tenth International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices
- [59] LOSSEV, V. ; KÜPPERS, J.: Adsorption of hydrogen on Be(0001) surfaces. In: *Surface Science* 284 (1993), Nr. 1-2, 175 - 185. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90535-R](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(93)90535-R). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90535-R](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(93)90535-R). – ISSN 0039–6028
- [60] LUPTON, D. ; BEISS, P. (Hrsg.) ; RUTHARDT, R. (Hrsg.) ; WARLIMONT, H. (Hrsg.): *Powder Metallurgy Data · 11 Beryllium: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies · Volume 2A1: "Powder Metallurgy Data" in SpringerMaterials* ([http://dx.doi.org/10.1007/10689123\\_36](http://dx.doi.org/10.1007/10689123_36)). [http://dx.doi.org/10.1007/10689123\\_36](http://dx.doi.org/10.1007/10689123_36). – Copyright 2003 Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [61] MACKAY, K.J.H. ; HILL, N.A.: Lattice parameter and hardness measurements on high purity beryllium. In: *Journal of Nuclear Materials* 8 (1963), Nr. 2, 263 - 264. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(63\)90043-6](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(63)90043-6). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(63\)90043-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(63)90043-6). – ISSN 0022–3115
- [62] MARTIN, R.M. ; MARTIN, R.M. ; PRESS, Cambridge U.: *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. – ISBN 9780521782852
- [63] MIRON, Radu A. ; FICHTHORN, Kristen A.: Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method. In: *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003), Nr. 12, 6210-6216. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1603722>. – DOI 10.1063/1.1603722
- [64] MITCHELL, N. ; BESSETTE, D. ; GALLIX, R. ; JONG, C. ; KNASTER, J. ; LIBEYRE, P. ; SBORCHIA, C. ; SIMON, F.: The ITER Magnet System. In: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 18 (2008), jun, Nr. 2, 435–440. <http://dx.doi.org/10.1109/tasc.2008.921232>. – DOI 10.1109/tasc.2008.921232
- [65] MITTEAU, R. ; STANGEBY, P. ; LOWRY, C. ; MEROLA, M.: Heat loads and shape design of the ITER first wall. In: *Fusion Engineering and Design* 85 (2010), Nr. 10, 2049 - 2053. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.07.022>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.07.022>. – ISSN 0920–3796. – Proceedings of the Ninth International Symposium on Fusion Nuclear Technology

- [66] OBERKOFER, M. ; LINSMEIER, Ch.: Deuterium release from implanted beryllium and beryllium oxide. In: *Journal of Nuclear Materials* 415 (2011), Nr. 1, Supplement, S724 - S727. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.015>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.015>. – ISSN 0022–3115. – Proceedings of the 19th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion
- [67] OBERKOFER, M. ; REINELT, M. ; LINDIG, S. ; LINSMEIER, Ch.: Structure-dependent deuterium release from ion implanted beryllium: Comparison between Be(1 1 0) and Be(poly). In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 267 (2009), Nr. 4, 718 - 722. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2008.11.015>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2008.11.015>. – ISSN 0168–583X. – Proceedings of the 17th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions
- [68] ONGENA, Jef ; OGAWA, Yuichi: Nuclear fusion: Status report and future prospects. In: *Energy Policy* 96 (2016), 770 - 778. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.05.037>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.05.037>. – ISSN 0301–4215
- [69] PIEL, Alexander: *Plasma Physics : An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-63427-2>. Version: 2nd ed. 2017, 2017 (Graduate Texts in PhysicsSpringerLink : Bücher)
- [70] POHL, K. ; CHO, J.-H. ; TERAKURA, K. ; SCHEFFLER, M. ; PLUMMER, E. W.: Anomalous Large Thermal Expansion at the (0001) Surface of Beryllium without Observable Interlayer Anharmonicity. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Mar, 2853–2856. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2853>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.80.2853
- [71] POHL, Karsten ; PLUMMER, E. W.: Structure of the H-induced vacancy reconstruction of the (0001) surface of beryllium. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Feb, R5324–R5327. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R5324>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.R5324
- [72] POITEVIN, Y. ; BOCCACCINI, L.V. ; ZMITKO, M. ; RICAPITO, I. ; SALAVY, J.-F. ; DIEGELE, E. ; GABRIEL, F. ; MAGNANI, E. ; NEUBERGER, H. ; LÄSSER, R. ; GUERRINI, L.: Tritium breeder blankets design and technologies in Europe: Development status of {ITER} Test Blanket Modules, test and qualification strategy and roadmap towards {DEMO}. In: *Fusion Engineering and Design* 85 (2010), Nr. 10–12, 2340 - 2347. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.09.027>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.09.027>. – ISSN 0920–3796. – Proceedings of the Ninth International Symposium on Fusion Nuclear Technology

- [73] RAFFRAY, A.R. ; CALCAGNO, B. ; CHAPPUIS, P. ; FU, Zhang ; FURMANEK, A. ; JI-MING, Chen ; KIM, D-H. ; KHOMIAKOV, S. ; LABUSOV, A. ; MARTIN, A. ; MEROLA, M. ; MITTEAU, R. ; SADAKOV, S. ; ULRICKSON, M. ; AND, F. Z.: The ITER blanket system design challenge. In: *Nuclear Fusion* 54 (2014), feb, Nr. 3, 033004. <http://dx.doi.org/10.1088/0029-5515/54/3/033004>. – DOI 10.1088/0029-5515/54/3/033004
- [74] REINELT, M ; ALLOUCHE, A ; OBERKOFER, M ; LINSMEIER, Ch: Retention mechanisms and binding states of deuterium implanted into beryllium. In: *New Journal of Physics* 11 (2009), Nr. 4, 043023. <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=4/a=043023>
- [75] REN, Weiqing ; VANDEN-EIJNDEN, Eric: A climbing string method for saddle point search. In: *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013), Nr. 13, 134105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4798344>. – DOI 10.1063/1.4798344
- [76] ROTH, J ; TSITRONE, E ; LOARTE, A: Plasma-wall interaction: a complex combination of surface processes critical for thermo-nuclear fusion. In: *Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008), Nr. 6, 062003. <http://stacks.iop.org/1742-6596/100/i=6/a=062003>
- [77] SANCHEZ, J. M. ; FONTAINE, D. de: The fee Ising model in the cluster variation approximation. In: *Phys. Rev. B* 17 (1978), Apr, 2926–2936. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.17.2926>. – DOI 10.1103/PhysRevB.17.2926
- [78] SANCHEZ, J.M. ; DUCASTELLE, F. ; GRATIAS, D.: Generalized cluster description of multicomponent systems. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 128 (1984), Nr. 1–2, 334 - 350. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(84\)90096-7](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(84)90096-7). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(84\)90096-7](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(84)90096-7). – ISSN 0378-4371
- [79] SCHWARTZ, M.: *Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes, Second Edition*. CRC Press, 2002. – 61 – 63 S. – ISBN 9781420017168
- [80] SHEPPARD, Daniel ; TERRELL, Rye ; HENKELMAN, Graeme: Optimization methods for finding minimum energy paths. In: *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008), Nr. 13, 134106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2841941>. – DOI 10.1063/1.2841941
- [81] SHEPPARD, Daniel ; XIAO, Penghao ; CHEMELEWSKI, William ; JOHNSON, Duane D. ; HENKELMAN, Graeme: A generalized solid-state nudged elastic band method. In: *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012), Nr. 7, 074103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3684549>. – DOI 10.1063/1.3684549
- [82] SHULTIS, J.K. ; FAW, R.E.: *Fundamentals of Nuclear Science and Engineering*. Taylor & Francis, 2002. – ISBN 9780824708344

- [83] SILVERSMITH, Donald J. ; AVERBACH, B. L.: Pressure Dependence of the Elastic Constants of Beryllium and Beryllium-Copper Alloys. In: *Phys. Rev. B* 1 (1970), Jan, 567–571. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.1.567>. – DOI 10.1103/PhysRevB.1.567
- [84] SMITH, J. F. ; ARBOGAST, C. L.: Elastic Constants of Single Crystal Beryllium. In: *Journal of Applied Physics* 31 (1960), Nr. 1, 99-102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1735427>. – DOI 10.1063/1.1735427
- [85] STAYKOV, Aleksandar ; YAMABE, Junichiro ; SOMERDAY, Brian P.: Effect of hydrogen gas impurities on the hydrogen dissociation on iron surface. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 114, Nr. 10, 626-635. <http://dx.doi.org/10.1002/qua.24633>. – DOI 10.1002/qua.24633
- [86] STUMPF, Roland ; FEIBELMAN, Peter J.: Interaction of hydrogen with the Be(0001) surface. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), May, 13748–13759. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13748>. – DOI 10.1103/PhysRevB.51.13748
- [87] T, A.T. ; LABORATORY, Idaho N. ; SCIENTIFIC, United States. D. o. ; INFORMATION, Technical ; NE., DOE: *Beryllium - A Unique Material in Nuclear Applications*. Idaho National Laboratory, 2004
- [88] THOMAS, John M. ; THOMAS, William J.: *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. 2., rev. ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2015. – ISBN 978–3–527–31458–4; 3–527–31458–X
- [89] TOKIMATSU, Koji ; FUJINO, Jun'ichi ; KONISHI, Satoshi ; OGAWA, Yuichi ; YAMAJI, Kenji: Role of nuclear fusion in future energy systems and the environment under future uncertainties. In: *Energy Policy* 31 (2003), Nr. 8, 775 - 797. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(02\)00127-1](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-4215(02)00127-1). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(02\)00127-1](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(02)00127-1). – ISSN 0301–4215
- [90] VAGIN, S.P. ; CHAKROV, P.V. ; UTKELBAYEV, B.D. ; JACOBSON, L.A. ; FIELD, R.D. ; KUNG, H.: Microstructural study of hydrogen-implanted beryllium. In: *Journal of Nuclear Materials* 258–263, Part 1 (1998), 719 - 723. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00377-8](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00377-8). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00377-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00377-8). – ISSN 0022–3115
- [91] VENESS, R ; RAMOS, D ; LEPEULE, P ; ROSSI, A ; SCHNEIDER, G ; BLANCHARD, S u. a.: Installation and commissioning of vacuum systems for the LHC particle detectors. In: *PAC09* (2009)
- [92] VLADIMIROV, P. ; BACHURIN, D. ; BORODIN, V. ; CHAKIN, V. ; GANCHENKOVA, M. ; FEDOROV, A. ; KLIMENKOV, M. ; KUPRIYANOV, I. ; MOESLANG, A. ; NAKAMICHI,

- M. ; SHIBAYAMA, T. ; TIL, S. V. ; ZMITKO, M.: Current Status of Beryllium Materials for Fusion Blanket Applications. In: *Fusion Science and Technology* 66 (2014), Nr. 1, S. 28 – 37. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.13182/FST13-776>. – DOI <http://dx.doi.org/10.13182/FST13-776>
- [93] VLADIMIROV, P ; MÖSLANG, A: Comparison of material irradiation conditions for fusion, spallation, stripping and fission neutron sources. In: *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004), 233 - 237. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.030>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.030>. – ISSN 0022–3115. – Proceedings of the 11th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-11)
- [94] VLADIMIROV, P ; REIMANN, J.: *Proceedings of the 11th IEA International Workshop on Beryllium Technology (BeWS-11), Barcelona, Spain, 12-13 September 2013*:. KIT Scientific Publishing, 2015 (KIT Scientific Reports). – ISBN 9783731503095
- [95] WALLE, A. van d.: *CVs systematically evaluated to MAXFLOAT*. <http://www.brown.edu/Departments/Engineering/Labs/avdw/forum/viewtopic.php?f=3&t=70>, . – Abgerufen am 01.04.2018; Benutzerregistrierung notwendig
- [96] WALLE, A. van d. ; CEDER, G.: Automating first-principles phase diagram calculations. In: *Journal of Phase Equilibria* 23 (2002), Nr. 4, 348-359. <http://dx.doi.org/10.1361/105497102770331596>. – DOI [10.1361/105497102770331596](http://dx.doi.org/10.1361/105497102770331596). – ISSN 1054–9714
- [97] WALLE, Axel van d.: Multicomponent multisublattice alloys, nonconfigurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit. In: *Calphad* 33 (2009), Nr. 2, 266 - 278. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2008.12.005>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2008.12.005>. – ISSN 0364–5916. – Tools for Computational Thermodynamics
- [98] WALSH, K.A. ; VIDAL, E.E.: *Beryllium Chemistry and Processing*. ASM International, 2009. – ISBN 9780871707215
- [99] XIAO, Penghao ; WU, Qiliang ; HENKELMAN, Graeme: Basin constrained kappa-dimer method for saddle point finding. In: *The Journal of Chemical Physics* 141 (2014), Nr. 16, 164111. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4898664>. – DOI [10.1063/1.4898664](http://dx.doi.org/10.1063/1.4898664)
- [100] ZANGWILL, Andrew: *Physics at Surfaces*:. Cambridge : Cambridge University Press, 1988. <http://dx.doi.org/10.1017/CB09780511622564>. <http://dx.doi.org/10.1017/CB09780511622564>. – ISBN 9780511622564