

АТОМИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

Н. Н. Дегтяренко*, К. С. Гришаков**, А. А. Писарев, Ю. М. Гаспарян

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 сентября 2023 г.,
после переработки 8 декабря 2023 г.
Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

В рамках метода теории функционала плотности проводится анализ процессов рекомбинационной десорбции атомов водорода, расположенных на поверхности и в приповерхностных слоях вольфрама W(100). Предложен механизм роста кластеров адсорбированных атомов водорода на поверхности вольфрама. Проведен расчет энергий активации процессов десорбции для различных конфигураций адсорбированных атомов водорода. Показана зависимость энергии активации рекомбинационной десорбции от локального окружения. Наименьшая энергия активации рекомбинационной десорбции $\varepsilon_{des} \approx 0.9\text{--}1.0$ эВ достигается для пары атомов H, один из которых принадлежит скоплению адсорбированных на поверхности атомов водорода, а другой выходит из подповерхностных слоев W(100).

DOI: 10.31857/S0044451024040023

1. ВВЕДЕНИЕ

Термоядерный синтез считается многообещающим источником энергии на Земле. Важной проблемой термоядерных реакторов является выбор материалов, способных выдерживать аномально высокие потоки водородной плазмы в конкретной области, называемой дивертор. Среди материалов, рассматриваемых для обращенных к плазме элементов (ОПЭ) дивертора, вольфрам был выбран благодаря набору его свойств [1]. Из него, в частности, будут изготовлены ОПЭ в диверторной области строящегося экспериментального реактора ИТЭР [2]. Помимо высоких тепловых потоков, водород (и его изотопы дейтерий и тритий) вызывает серьезные проблемы, связанные с ухудшением структурных свойств и радиационной безопасностью. По этой причине захват ионов водорода в вольфраме и контроль содержания изотопов водорода уже много лет являются предметами интенсивных исследований [3,4]. Вопросы захвата и обратного газовой выделения водорода иг-

рают важную роль и в технологиях хранения водорода [5].

Одно из преимуществ вольфрама — очень низкая растворимость водорода, что должно позволить уменьшить проблемы с накоплением трития. Но при высокой концентрации радиационных дефектов накопление изотопов водорода в вольфраме значительно увеличивается [6]. Низкая растворимость и большое влияние дефектов делает крайне сложным экспериментальное определение даже базовых характеристик взаимодействия водорода с решеткой вольфрама, таких, например, как коэффициент диффузии или энергия связи с точечными дефектами [7]. Поэтому все больше растет интерес к расчетам *ab initio* на основе теории функционала плотности (density functional theory, DFT).

Элементарные процессы на поверхности в силу влияния множества факторов, связанных со структурой поверхности и наличием примесей, сложно поддаются экспериментальному исследованию. Детальные теоретические исследования позволяют выявить основные механизмы происходящих на поверхности процессов и могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных. Для прогнозирования процессов рекомбинационной десорбции водорода с поверхности вольфрама в основном применяется система диффузионно-кинетических балансных уравнений, энергетические

* E-mail: nndegtyarenko@mephi.ru

** E-mail: ksgrishakov@mephi.ru

параметры для которых часто определяются путем расчетов методом DFT [8, 9].

При изучении процессов адсорбции и десорбции водорода на поверхности вольфрама существенным фактором является структура гладкой поверхности. Проведенные исследования в рамках DFT показали, что поверхность W(110) является наиболее стабильной по сравнению с W(100), W(111) и W(211) [10–15]. Поэтому большинство работ по анализу поведения водорода на поверхности выполнено для W(110). Однако конструкционные материалы, как правило, не имеют текстуры и характеризуются разнообразием ориентаций зерен. Поэтому представляет интерес проведение детального анализа процессов адсорбции и десорбции водорода, в том числе и на поверхности W(100).

При температурах порядка комнатной и выше гладкая поверхность W(100) имеет $p(1 \times 1)$ -периодичность [16, 17], а при температурах ниже некоторой критической $T_c \sim 250$ К гладкая поверхность W(100) реконструируется в более энергетически выгодную с $c(2 \times 2)$ -структурой [17]. DFT-расчеты подтверждают данную реконструкцию поверхности [18–22]. Реконструкции в основном подвергается верхний поверхностный слой атомов вольфрама, по мере удаления от которого степень реконструкции снижается [18, 19]. Межслоевое расстояние между верхним поверхностным слоем и первым подповерхностным слоем, рассчитанное в DFT, составляет $1.48 \text{ \AA}$, что хорошо совпадает с экспериментальными результатами [18, 23].

Из эксперимента следует, что водород адсорбируется на W(100) в атомарной форме [24] в положение между двумя атомами вольфрама верхнего поверхностного слоя, которое называется в литературе «мостиком» (bridge) [25]. Эксперимент дает значения энергии адсорбции 0.7 эВ и 0.82 эВ [26–28].

Теоретические исследования в рамках DFT согласуются с результатами эксперимента, давая более детальную картину адсорбции. DFT-расчеты показывают, что для нереконструированной поверхности W(100) наиболее выгодна адсорбция на положение «мостик», энергия адсорбции составляет $E_{ads} \approx -1.16 \text{ эВ}$ (с учетом энергии нулевых колебаний) [3]. При этом адсорбированный атом водорода вызывает некоторую реконструкцию поверхности. У гладкой нереконструированной поверхности расстояние W–W составляет $3.17 \text{ \AA}$, а при адсорбции водорода атомы вольфрама релаксируют к Н, сближаясь до расстояния $2.61 \text{ \AA}$ [3]. В случае реконструированной поверхности W(100) DFT-расчеты показывают, что существуют два различных поло-

жения адсорбированного атома водорода, отвечающие минимуму энергии [3, 22, 29]. Данные положения называются в литературе «короткий мостик» (short bridge) и «длинный мостик» (long bridge) и для гладкой поверхности характеризуются W–W-расстояниями $2.82 \text{ \AA}$ и $3.57 \text{ \AA}$ соответственно [3]. Адсорбция водорода в положение «короткий мостик» более энергетически выгодна (с учетом энергии нулевых колебаний $E_{ads} \approx -0.88 \div -0.91 \text{ эВ}$), по сравнению с адсорбцией в положение «длинный мостик» ($E_{ads} \approx -0.46 \div -0.47 \text{ эВ}$) [3, 22, 29]. Адсорбция водорода в положения «короткий мостик» и «длинный мостик» вызывает некоторую реконструкцию поверхности W(100): расстояние W–W для ближайших к адсорбированному водороду атомов вольфрама уменьшается до $2.64 \text{ \AA}$ для положения «короткий мостик» и до $3.21 \text{ \AA}$ для положения «длинный мостик» [3]. Из расчетов также были получены геометрические параметры, характеризующие адсорбированный атом водорода на поверхности W(100): длина связи W–H $\approx 1.91\text{--}1.94 \text{ \AA}$, угол W–H–W $\approx 87.1\text{--}87.8^\circ$, расстояние между Н и плоскостью, в которой лежит верхний поверхностный слой атомов W, составляет $1.36\text{--}1.38 \text{ \AA}$ [22, 29, 30].

Поскольку адсорбирование атома водорода независимо от наличия или отсутствия реконструкции гладкой поверхности W(100) приводит к изменению межатомных расстояний W–W, то структура поверхности может зависеть от степени покрытия ее водородом. В работе [31] в рамках теоретических расчетов было показано, что для гладкой поверхности W(100) реконструкция исчезает при степени покрытия $\theta \geq 1.5$, а энергия адсорбции водорода на поверхность W(100) уменьшается практически линейно с ростом степени покрытия, достигая минимального значения при степени покрытия $\theta = 2$. Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к увеличению энергии адсорбции. Проведенные в работе [32] экспериментальные исследования также демонстрируют зависимость реконструкции поверхности от температуры и степени покрытия водородом.

Проводились активные исследования диффузии адсорбированного водорода вдоль поверхности W(100). Для реконструированной поверхности DFT-расчеты дают следующие значения энергии активации: $0.35\text{--}0.43 \text{ эВ}$ при переходе между двумя положениями «короткий мостик»; 0.44 эВ при переходе между двумя положениями «длинный мостик»; $0.53\text{--}0.65 \text{ эВ}$ при переходе между «коротким мостиком» и «длинным мостиком» и $0.11\text{--}0.21 \text{ эВ}$ при обратном процессе [3, 29]. Меньшая величина энергетиче-

ческого барьера при переходе между положениями «длинный мостик»–«короткий мостик» обусловлена тем, что положение «длинный мостик» является метастабильным. В «установившемся» состоянии при диффузии адсорбированного атома водорода вдоль поверхности W(100) следует с большей вероятностью ожидать переходов между положениями «короткий мостик». В работе [29] теоретически определен также предэкспоненциальный фактор для диффузии адсорбированного водорода между двумя положениями «короткий мостик», который составил $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Аналогичные экспериментальные исследования показали, что для диффузии H на поверхности W(100) при степени покрытия $\theta = 0.08$ и диапазоне температур 220–300 К предэкспоненциальный множитель и энергия активации составляют $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ и 0.47 эВ соответственно [33], что достаточно хорошо согласуется с теоретическими расчетами.

Следующий вопрос, который детально исследовался в литературе – миграция атомов водорода из объема вольфрама на поверхность и соответствующий обратный процесс. Основным результатом большинства работ в данном направлении является энергетическая неустойчивость одиночного атома водорода в подповерхностных слоях W(100). Значительно более выгодным энергетически (примерно на 2 эВ) является расположение водорода на поверхности [3, 22, 29, 30, 34]. При этом рассчитанная в DFT энергия активации для процесса миграции атома водорода с поверхностного состояния в объем составляет около 2 эВ [3, 22, 29, 30, 34], такой барьер с конечной вероятностью преодолевается только при температурах порядка 800 К и выше [30]. Обратный процесс перехода атома водорода из объема вольфрама на поверхность W(100) происходит самопроизвольно из первого подповерхностного слоя (барьер активации составляет не более 0.01 эВ), а для перехода между более глубокими подповерхностными слоями характеризуется очень малыми барьерами, 0.1–0.27 эВ [3, 22, 29, 30, 34]. Модельные расчеты в работе [22] показывают, что атомы водорода отталкиваются в подповерхностных слоях, поэтому образование кластеров водорода в подповерхностной области не будет происходить без присутствия каких-либо дефектов структуры вольфрама. Поэтому следует ожидать, что процесс выхода водорода из массива на поверхность будет происходить самопроизвольно при температурах порядка комнатной.

Наряду с адсорбцией водорода на поверхности вольфрама важным является изучение процесса десорбции. Экспериментальные работы показывают,

что при низком покрытии поверхности W(100) водородом энергия активации десорбции составляет около 1.65 эВ [28]. Увеличение степени покрытия поверхности до $\theta = 0.46$ приводит к существенному уменьшению энергии активации десорбции до величины порядка 0.92 эВ [28]. DFT-расчеты качественно подтвердили экспериментальный результат о снижении энергии десорбции с ростом степени покрытия поверхности W(100) [35–37]: энергия активации десорбции при малой степени покрытия составляет 1.5 эВ, а при полном покрытии равна 1.0 эВ [35, 37]. На основе молекулярно-динамических расчетов с трехчастичным потенциалом взаимодействия [8] показано, что при высоких значениях θ существует режим, когда на поверхности вольфрама образуются большие кластеры водорода и возможны резкие увеличения интенсивности десорбции, наблюдающиеся и в эксперименте [38]. В работе [8] отмечается, что десорбция водорода с поверхности вольфрама может не всегда быть процессом второго порядка, и подчеркивается необходимость лучшей оценки межатомного взаимодействия W–H на поверхности W, например, в рамках метода DFT.

Несмотря на детальные исследования процессов адсорбции и десорбции водорода с поверхности вольфрама, ряд вопросов остается открытым. В частности, каково оптимальное значение $d(\text{H-H})$ для минимизации величины энергии активации рекомбинационной десорбции? Вопрос образования поверхностных кластеров из адсорбированных атомов при наличии явления диссоциативной хемосорбции также неочевиден, поскольку в большинстве работ рассматриваются предельные случаи сплошных однородных покрытий. Процессы рекомбинации и десорбции водорода на поверхности вольфрама в большинстве работ предполагаются как отдельные процессы, но детализация этого процесса отсутствует. Вероятность процесса рекомбинационной десорбции зависит от большого числа интегральных и локальных условий: в частности, от потока междоузельных атомов водорода на поверхность из массива, от локального состояния поверхности и температуры, от локального окружения пары атомов, участвующей в процессе рекомбинационной десорбции, а не от средней степени покрытия.

Целью данной работы является уточнение в рамках теории функционала плотности атомистической картины десорбции водорода с поверхности W(100), а именно, расчет возможности образования и роста кластеров водорода на поверхности, сравнение каналов десорбции, анализ влияния локальности и окружения на барьеры активации рекомбинационной де-

сорбции, учет взаимодействия адсорбированных и диффундирующих из подповерхностных слоев массива атомов водорода.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Численные расчеты выполнены методом теории функционала плотности с использованием базиса плоских волн в программе Quantum Espresso [39, 40]. Применялся обменно-корреляционный функционал PBEsol, сохраняющий норму псевдопотенциал, энергия обрезания составляла 650 эВ. В обратном пространстве использовалась сетка с расстоянием между точками не превышающем $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ по каждой из координат. При моделировании поверхности создавались поверхностные суперъячейки, содержащие 4×4 элементарных ячеек вольфрама. По оси Z задавалось семь атомных слоев, что соответствует 112 атомам W для модели поверхности (в некоторых вариантах задавалось девять атомных слоев и соответственно 144 атома W), которые разделены слоем вакуума размером примерно $15 \text{ \AA}$. При геометрической оптимизации модели поверхности координаты атомов вольфрама трех (или пяти) нижних слоев считались фиксированными. Условия сходимости по энергии $\Delta E \leq 2 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/атом}$, условия сходимости по силам $F \leq 0.05 \text{ эВ/\AA}$. После оптимизации ячейки в систему вводились атомы или молекулы водорода и проводилась повторная оптимизация структуры с участием водорода. Поиск оптимальных энергетических барьеров при переходе системы из одной конфигурации в другую осуществлялся методом NEB (nudged elastic band). В данной работе за уровень отсчета энергии принята полная энергия оптимизированной системы E_0 с адсорбированными атомами водорода — состояние с наименьшей энергией. При этом, например, энергии активации рекомбинационной десорбции определяется как $\varepsilon_{des} = E_1 - E_0$, где энергия E_1 — полная энергия оптимизированной системы после выхода продукта десорбции с поверхности системы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Энергетические особенности поведения водорода вблизи поверхности W(100)

Рассматривается поведение полной энергии системы при различных положениях молекулы и атома водорода вблизи гладкой поверхности W(100) (см. рис. 1). Задавались начальные положения атома водорода и молекулы H_2 , проводилась процедура

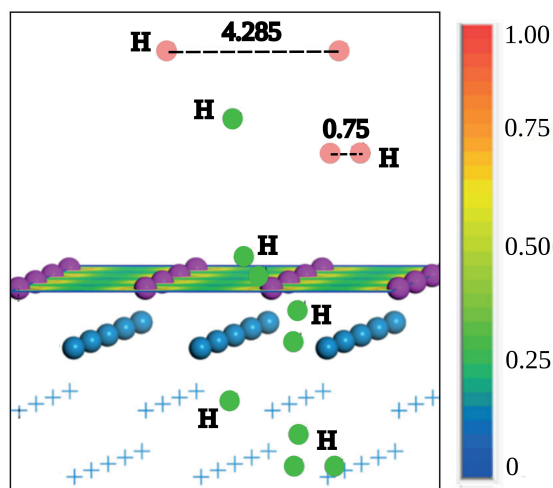


Рис. 1. Различные начальные положениями одного атома H (зеленые шарики) и пар атомов H (розовые шарики) с разным межатомным расстоянием относительно поверхности W(100). Представлена цветовая карта распределения электронной плотности на поверхности в интервале $[0-1]$ электрон/ $\text{\AA}^3$. Атомы W верхнего слоя поверхности здесь и далее изображены фиолетовыми шариками, атомы W второго слоя и более глубоких слоев под поверхностью изображаются синими крестиками (либо синими шариками)

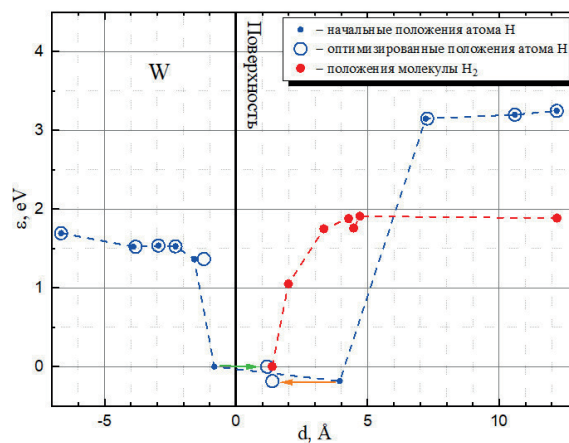


Рис. 2. Зависимость энергии системы от расположения водорода относительно поверхности W(100). На оси абсцисс отложено расстояние до поверхности. Сплошной черной линией отмечен уровень поверхностных атомов W. Зеленая стрелка указывает на переход атома водорода из объема в адсорбированное состояние. Оранжевая стрелка показывает переход из состояния над поверхностью в адсорбированное. За уровень отсчета энергии принята полная энергия оптимизированной конфигурации с адсорбированными на поверхности атомами водорода

геометрической оптимизации, после которой рассчитывалась полная энергия.

На рис. 2 показана зависимость энергии системы от положения атома и молекулы водорода. Начальные положения (не оптимизированные) изображены на рис. 2 точками, а положения, полученные в результате геометрической оптимизации системы, показаны пустыми кружками. Под поверхностью $W(100)$ устойчивыми являются положения в тетрапоре, расположенные глубже второго слоя атомов вольфрама (расстояния от поверхности более $1.5 \text{ \AA}$). Атомы водорода, расположенные между первым и вторым слоем атомов вольфрама (расстояния менее $1 \text{ \AA}$ от поверхности), спонтанно (безактивационно) выходят на поверхность (показано зеленой стрелкой на рис. 2). Отметим, что в массиве W равновесные тетраэдрические положения междоузельного атома H разделены энергетическим барьером $\varepsilon_{dif} \approx 0.1\text{--}0.27 \text{ эВ}$ [3, 22, 29, 30, 34]. Таким образом, без присутствия каких-либо дефектов структуры вольфрама атомам водорода для выхода из глубоких подповерхностных слоев на поверхность необходимо преодолеть достаточно малый энергетический барьер, порядка ε_{dif} .

Атом водорода, первоначально помещенный над поверхностью на расстоянии менее примерно $4 \text{ \AA}$, при геометрической оптимизации переходит в адсорбированное состояние в положение «мостик» с расстоянием до поверхности около $1.3 \text{ \AA}$ (показано оранжевой стрелкой на рис. 2). При этом расстояние между двумя атомами вольфрама, ближайшими к адсорбированному атому водорода, сокращается с $3.16 \text{ \AA}$ примерно до $2.9 \text{ \AA}$. Это положение для уединенного адсорбированного атома является наиболее энергетически выгодным и остается таковым при возрастании степени покрытия вплоть до максимального. Минимальное значение оптимизированного расстояния между двумя атомами водорода составляет $d_{min} \approx 2.3 \text{ \AA}$.

Таким образом, область захвата отдельных атомов водорода в адсорбированное состояние на поверхности $W(100)$ со стороны массива и вакуума имеет размер порядка $5\text{--}6 \text{ \AA}$.

Область же хемосорбции для молекул водорода несколько меньше примерно $3 \text{ \AA}$ и простирается от поверхности металла только в вакуум. Распад молекулы водорода начинается на расстоянии порядка $3 \text{ \AA}$ от поверхности вольфрама. Диссоциация происходит безактивационно. После диссоциации молекулы атомы оказываются над поверхностью в соседних «мостиковых» положениях на расстоянии порядка $1.3 \text{ \AA}$ от поверхности. Теплота хемосорбции

двух атомов составляет порядка $\varepsilon_{hem} \sim 2 \text{ эВ}$.

Абсорбция атомов водорода происходит эндотермически с энергией порядка $1.5\text{--}1.6 \text{ эВ}$ (рис. 2). При перемещении атома водорода в глубь металла энергия системы в равновесных положениях атома постепенно возрастает и уже во втором межплоскостном пространстве становится близкой к значениям, характерным для больших глубин. Подчеркнем, что в расчетах всех конфигураций атомы вольфрама верхних четырех слоев были подвижными и их положение также оптимизировалось.

Проведено сравнение полных энергий двух конфигураций с различным положением адсорбированных атомов при степени покрытия $\theta = 1$ (рис. 3). На всех рисунках далее в статье адсорбированные атомы водорода изображены зелеными шариками. В первой конфигурации атомы водорода располагались в позиции над серединами ребер (положение «мостик»), во второй — над центрами граней («ямочная» позиция). В этих двух конфигурациях расстояние между ближайшими адсорбированными атомами одинаковое и равно $d(H-H) \approx 3.16 \text{ \AA}$. Выигрыш в энергии для первой конфигурации составил $\Delta\varepsilon \approx -0.32 \text{ эВ}/(\text{атом } H)$, что показывает предпочтительность распределения по позициям «мостикового» типа (рис. 3а). Конфигурация «мостикового» типа допускает рост степени покрытия до $\theta = 2$ при появлении атомов H над соседним ребром с $d(H-H) \approx 2.3 \text{ \AA}$, что важно для рассмотрения плотных кластеров из атомов водорода на поверхности.

Из изложенных результатов и обзора литературы очевидно достаточно сильное взаимодействие адсорбированного атомарного водорода с атомами вольфрама (адсорбат и адсорбент), что проявляется, например, в виде явления химической адсорбции — распаде молекулярного водорода на атомы. Из DFT-расчетов следует, что вблизи поверхности вольфрама происходит изменение электронного состояния не только молекулы, но и адсорбированного атома водорода. Заряд Хиршфельда для выступающего над поверхностью металла адсорбированного атома водорода оказывается отрицательным и равен $Z_H(H) \sim -0.2$ для уединенного состояния. Кроме того, по крайней мере ближайшие к нему два атома вольфрама сближаются друг с другом, компенсируя частичный переход электронной плотности на атом водорода. При поверхностной диффузии уединенного атома водорода происходит также и перемещение локального изменения электронной плотности ближайших атомов вольфрама.

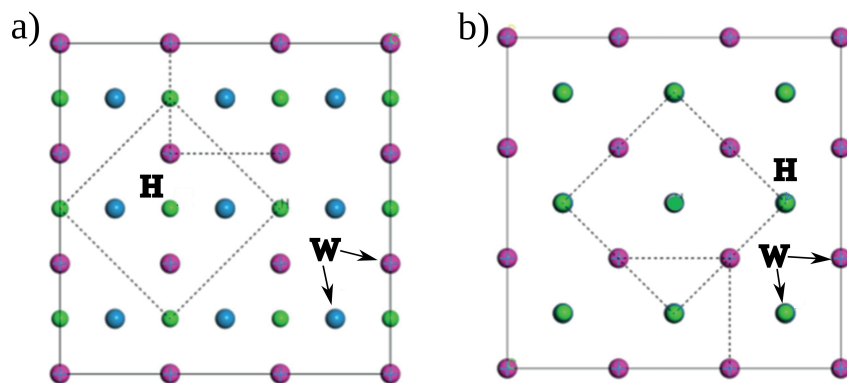


Рис. 3. Распределения адсорбированных атомов водорода на поверхности W(100) при степени покрытия $\theta = 1$. Межатомное расстояние $d(\text{H-H}) \approx 3.16 \text{ \AA}$: *a* — атомы водорода располагаются над серединами ребер верхних граней элементарных ячеек W (положение «мостик»); *b* — атомы водорода располагаются над атомами W второго слоя, закрывая их на представленном виде сверху («ямочная» позиция)

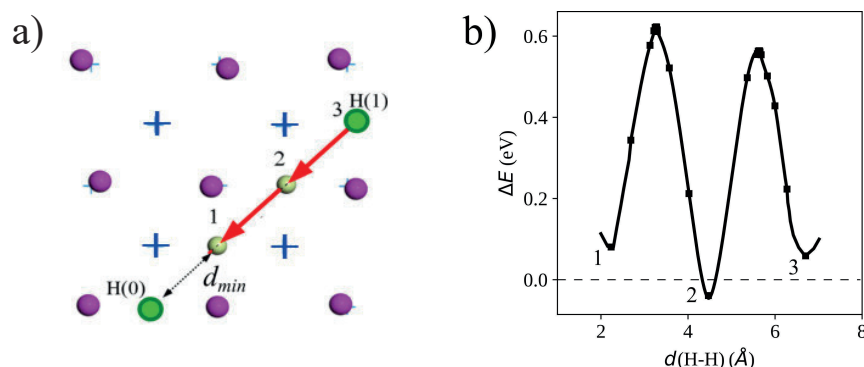


Рис. 4. *a* — Схема последовательного приближения адсорбированного атома H(1) к атому H(0); *b* — изменение энергии системы вдоль траектории сближения (рис. 4*a*)

3.2. Взаимодействие адсорбированных атомов водорода на поверхности W(100)

Рассмотрим процесс сближения двух адсорбированных на гладкой поверхности вольфрама атомов водорода, иллюстрированный на рис. 4*a*. Как отмечалось выше, при этом должно быть взаимодействие не только двух атомов H, но и локальных возмущений, включающих атомы вольфрама. На рис. 4*a* показаны два атома, H(0) и H(1), первый из которых остается в одном и том же положении, а второй занимает последовательно положения 3, 2 и 1. Система в каждой такой конфигурации оптимизируется и далее ищется энергетический барьер между этими состояниями с помощью методики NEB. На рис. 4*b* показана энергия системы, изменяющаяся по мере перемещения одного атома H к другому от расстояния $d(\text{H-H}) \sim 3d_{\min}$ до $d(\text{H-H}) \sim d_{\min}$. Значение

энергии в оптимизированной системе с максимально разнесенными атомами водорода $d(\text{H-H}) \sim 4d_{\min}$ принято за уровень отсчета. Минимумы энергии в положениях 1, 2 и 3 на рис. 4*b* отвечают соответствующим положениям на рис. 4*a*. Величина энергии в этих минимумах отличается незначительно, $\Delta E \approx 0.1 \text{ эВ}$. При этом барьер при переходе от одного минимума к другому составляет примерно 0.5–0.6 эВ, что несколько выше энергии активации поверхностной диффузии уединенного атома H (около 0.22–0.43 эВ [3, 29, 41, 42]). Заряд Хиршфельда в оптимизированных конфигурациях 1, 2, 3 (рис. 4*a*) примерно одинаков. Процесс сближения двух областей локальных возмущений электронной плотности отличается от перемещения уединенного атома H, что и приводит к некоторому увеличению энергетических барьеров по сравнению с энергией активации диффузии уединенного атома.

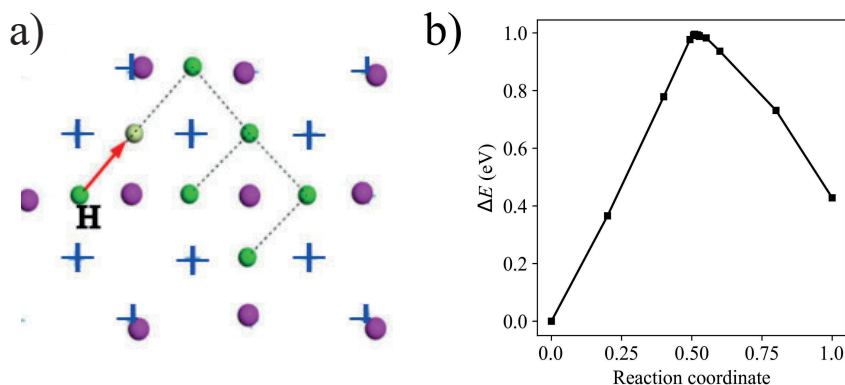


Рис. 5. *a* — Схема приближения отдельного адсорбированного атома водорода к кластеру из 5 атомов H; *b* — изменение энергии системы вдоль траектории сближения (рис. 5а)

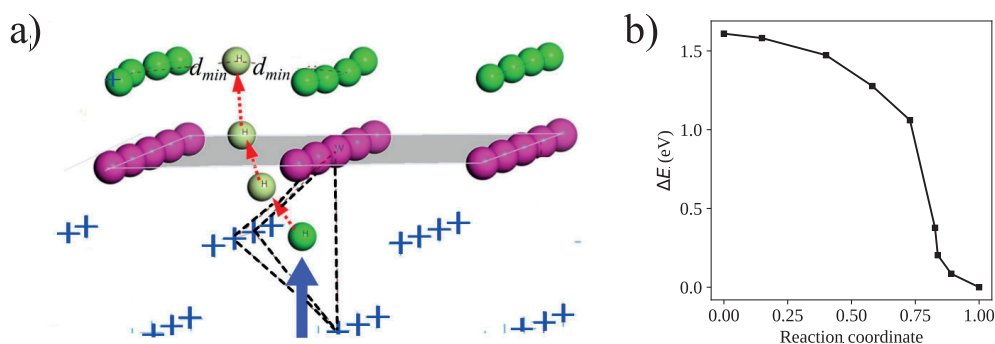


Рис. 6. *a* — Этапы выхода междоузельного атома водорода из приповерхностной тетрапоры в слой адсорбированных атомов со сплошным покрытием $\theta = 1$. Вышедший из массива атом H показан жирной синей стрелкой. Остальные положения этого атома показаны более светлым цветом. Все атомы W изображены крестиками. Поверхность W(100) выделена серым цветом; *b* — изменение энергии системы в процессе перемещений атома H, представленных на рис. 6а, за уровень отсчета принята энергия конфигурации системы, соответствующая выходу атома H в адсорбированный слой

Таким образом, сближение двух атомов H за счет поверхностной диффузии является маловероятным процессом. Вместе с этим маловероятными в этих условиях являются как рекомбинационная десорбция, так и образование гантели из атомов водорода. С ростом температуры вероятность преодоления энергетических барьеров и рекомбинационной десорбции увеличивается.

Рассмотрим возможность роста кластера водорода за счет диффузии к нему вдоль поверхности удаленного атома водорода. Здесь и далее мы используем термин «кластер» для обозначения скопления адсорбированных атомов. Пусть на рассматриваемой поверхности вольфрама находится плотный кластер из 5 атомов H с межатомным расстоянием d_{min} . Возможный механизм образования таких кластеров рассмотрен далее. Рассмотрим переход атома водорода, изначально расположенного на удалении $4.5 \text{ \AA}$ от кластера в его состав, т.е. на рас-

стояние d_{min} от ближайшего атома кластера (см. рис. 5а). Расчет энергетического барьера для такого процесса (см. рис. 5b) дает значение $\varepsilon_1 \approx 1 \text{ эВ}$. Числа, указанные по оси абсцисс на рис. 5b (и аналогичных рисунка), условно обозначают последовательное изменение конфигурации системы при переходе из начальной (0) в конечную (1) геометрию вдоль пути, рассчитанного в рамках метода NEB. Барьер для обратного процесса (выход из кластера) составляет $\varepsilon_2 \approx 0.6 \text{ эВ}$. При этом конфигурация с разделенным атомом H и плотным кластером обладает меньшей энергией. Такой характер взаимодействия имеет общее с процессом хемосорбции водорода на поверхности. Атомам водорода после диссоциации предпочтительно разойтись на большее расстояние при наличии свободных мест на поверхности. Таким образом, рост кластеров за счет сближения вдоль поверхности с адсорбированными атомами водорода энергетически невыгоден.

3.3. Взаимодействие атомов водорода, адсорбированных на поверхности W(100), с атомами водорода, «всплывающими» из массива вольфрама

Если рост кластеров за счет диффузии атомов по поверхности энергетически невыгоден, то он, вероятно, возможен за счет диффузии растворенных в объеме атомов к поверхности. Последний вариант интересен для большого количества приложений, например, для анализа десорбции из металла, в который был введен водород либо из газа, либо из плазмы, либо при ионном облучении, либо за счет радиоактивного распада. В этом разделе рассматривается ситуация, когда к поверхности, плотно покрытой водородом, подходит атом из глубины металла.

На рис. 6 показано сплошное покрытие с $\theta = 1$ (полное покрытие соответствует $\theta = 2$) с расположением адсорбированных атомов Н в оптимизированных позициях с межатомным расстоянием $d(\text{Н}-\text{Н}) \approx 3.15 \text{ \AA}$ и междоузельный атом водорода, который в первоначальном состоянии находится в приповерхностном слое вольфрама в тетрапоре. Рассмотрим переход этого атома из-под поверхности в слой адсорбированных атомов водорода с межатомным расстоянием $d_{\min}$. Расчеты показывают, что процесс перехода атома Н из первого приповерхностного слоя на поверхность является безбарьерным. Это означает, что после того, как атомы водорода после диффузии в объеме попали в первый приповерхностный слой, то они уже выходят на поверхность спонтанно с энергией активации $E_s = 0$ (см. рис. 6b). После выхода на поверхность атом занимает энергетически выгодное положение над свободным ребром верхней ячейки W, точно так же как и остальные адсорбированные атомы кластера. В силу этого локальная степень покрытия увеличивается.

Из этих результатов следует, что плотные кластеры с межатомным расстоянием $d_{\min}$, вероятно, могут быть созданы не за счет сближения адсорбированных атомов вдоль поверхности, а в процессе локального «всплытия» междоузельных атомов Н, попавших в результате диффузии в приповерхностный слой вольфрама.

3.4. Рост двумерных кластеров адсорбированных атомов Н на атомно-гладкой поверхности

Можно предположить, что после «всплытия» атома Н из приповерхностных слоев вольфрама под центр малого плотного кластера атомов водорода возможен выход атома в первый слой адсорбированных атомов и рост кластера. Рассмотрим такую ситуацию для случая малого кластера из четырех атомов водорода с межатомным расстоянием $d_{\min}$ (рис. 7a). В таком кластере все его атомы являются периферийными. Оптимизированная конфигурация данного состояния устойчивая, поскольку спектр частот колебаний водородной подсистемы этого состояния не содержит мнимых частот.

На рис. 8 показана последовательность событий после «всплытия» атома водорода не на центре кластера, а при некотором смещении. В этом случае происходит увеличение количества частиц в кластере. Из рис. 8 следует, что выход из-под кластера из четырех атомов происходит не путем транспорта всплывшего атома в латеральном направлении, а путем выталкивания одного из атомов кластера на его периферию, а «всплывающий» атом занимает его место.

Из представленных данных следует, что исходная структура малого кластера (рис. 8a) может быть неустойчивой к протекающему безактивационно процессу «всплытия» атома водорода под этот кластер из массива и приводит к росту кластера и локальной степени покрытия. Расчеты показывают, что энергетический барьер для такой перестройки отсутствует, происходит монотонное падение полной энергии системы.

Таким образом, при появлении атомов водорода под поверхностью малого кластера (с числом атомов по крайней мере менее 6) или вблизи границы большого кластера (например, за счет диффузии из объема металла) может происходить рост этих кластеров.

3.5. Колебания системы адсорбированных атомов водорода

Рассмотрим два атома водорода, адсорбированных на поверхности вольфрама W(100) и расположенных на удалении $d(\text{Н}-\text{Н}) = 6.7 \text{ \AA}$ друг от друга. В этом случае прямое взаимодействие атомов Н практически исключается. Расчеты колебательных спектров такой системы показывают, что в ИК-спектре наибольшей интенсивностью обла-

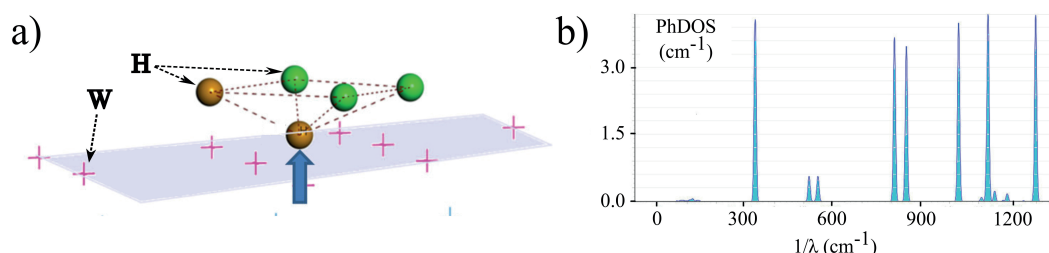


Рис. 7. *a* — Кластер из четырех адсорбированных атомов Н и «всплывший» из массива под кластер атом водорода (выделен жирной стрелкой); *b* — парциальный спектр колебаний системы из атомов водорода, представленной на рис. 7а. Рекомбинирующая пара атомов Н (здесь и на рис. 8) выделена коричневым цветом

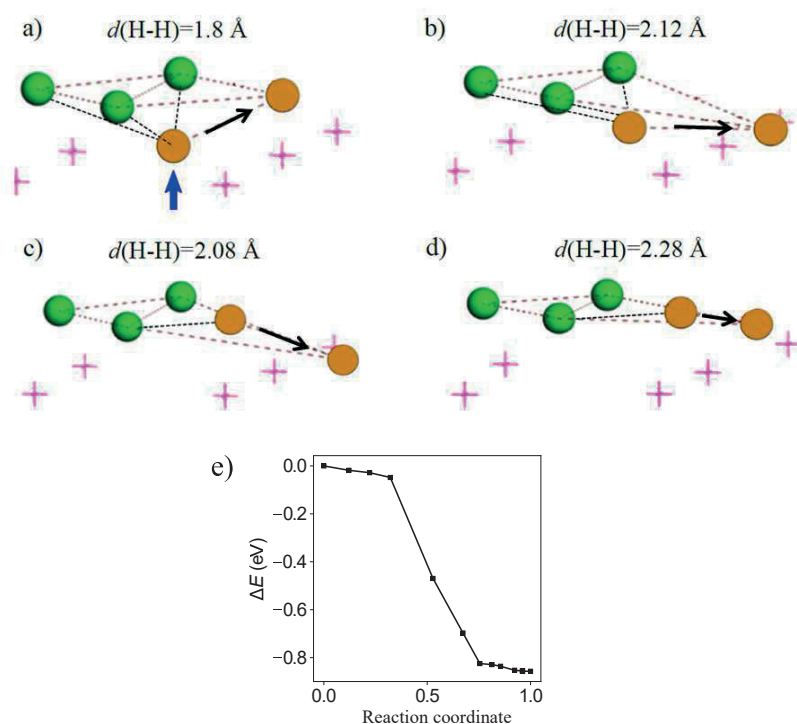


Рис. 8. *a, b, c, d* — Рост малого кластера за счет выхода атома Н из массива (на рис. 8а показан синей стрелкой). Черной стрелкой показано направление выталкивания одного из атомов кластера на его периферию; *e* — изменение энергии системы в процессе перемещений, представленных на рис. 8а, *b, c, d* (за уровень отсчета принята энергия начальной конфигурации системы, соответствующая рис. 8а)

дают несинхронные колебания атомов водорода с частотой 1160 cm^{-1} перпендикулярно поверхности. Остальные моды имеют малую интенсивность и, в основном, связаны с колебаниями водорода вдоль поверхности. В целом при малых концентрациях адсорбированных атомов водорода, когда они не объединены в кластеры, их колебания на поверхности имеют моды, характерные для уединенных адсорбированных атомов Н.

Исследуем, как сказывается сближение атомов водорода, адсорбированных на поверхности воль-

фрама, на их колебательный спектр. Рассмотрим простую систему с четырьмя адсорбированными атомами водорода, составляющими простейший линейный кластер с межатомным расстоянием $d_{\min}$ (рис. 9а). В ИК-спектре колебаний такого кластера водорода на поверхности вольфрама (рис. 9б) можно выделить 12 «основных» мод в трех областях частот: $\nu \sim 490 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$. Кроме того, атомы водорода участвуют в модах колебаний поверхностных атомов вольфрама при частотах менее примерно 200 cm^{-1} . На частотах $\nu \approx 490 \text{ cm}^{-1}$

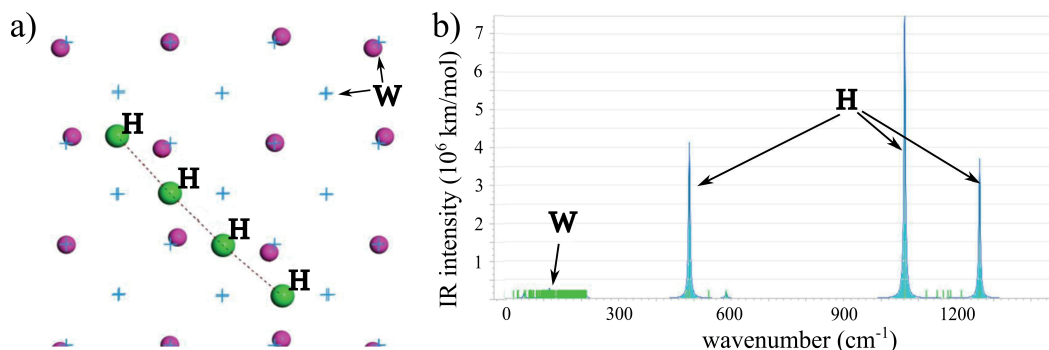


Рис. 9. *a* — Линейный кластер из четырех адсорбированных атомов водорода с межатомным расстоянием около d_{min} , вид сверху, *b* — ИК-спектр линейного кластера из четырех адсорбированных атомов водорода с межатомным расстоянием d_{min} на поверхности W(100), интенсивность спектральных линий некоторых мод близка нулю

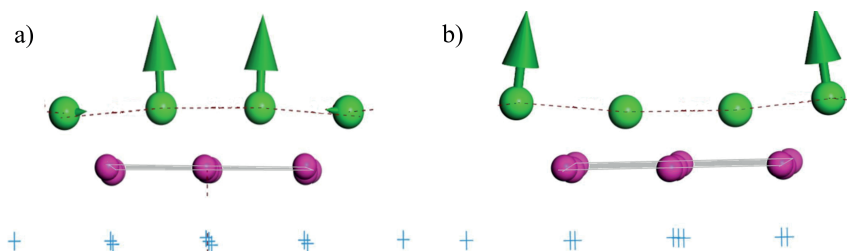


Рис. 10. *a* — Собственные векторы синхронных смещений моды колебаний с частотой $\nu \approx 1063 \text{ см}^{-1}$ двух внутренних атомов линейного кластера, перпендикулярные поверхности, *b* — собственные векторы синхронных смещений моды колебаний с частотой $\nu \approx 1263 \text{ см}^{-1}$ синфазных для двух крайних атомов из линейной цепочки

колебания соответствуют смещениям атомов водорода вдоль поверхности преимущественно в анти-фазе относительно друг друга. Мода с частотой $\nu \approx 1063 \text{ см}^{-1}$ соответствует синхронным колебаниям двух центральных атомов водорода перпендикулярно поверхности, и такие колебания могут привести к синхронному выходу атомов H с поверхности с последующей рекомбинацией (см. рис. 10*a*). ИК-интенсивность данной моды максимальна. Мода с максимальной частотой $\nu \approx 1263 \text{ см}^{-1}$ отвечает синфазным колебаниям для двух крайних атомов из линейной цепочки в направлении, перпендикулярном поверхности (рис. 10*b*).

Проведен также аналогичный расчет для плотного кластера из восьми адсорбированных атомов H с межатомным расстоянием $d(\text{H-H}) = 2.3 \text{ \AA}$, имеющего нелинейную конфигурацию. В целом спектр колебаний для плотного кластера подобен случаю линейного кластера. Основным отличием является увеличение общего числа мод, а также увеличение частоты высокочастотных колебаний до значений около 1300 см^{-1} ($\nu \approx 32 \text{ ГГц}$).

Наличие синфазных колебаний двух ближайших атомов водорода, перпендикулярных поверхности,

вероятно, является необходимым условием, предшествующим десорбции молекулы H_2 из состава кластера с частотой $\nu \approx 32 \text{ ГГц}$. Появление таких мод колебаний обусловлено «тесным» расположением атомов в плотных кластерах с локальным значением степени покрытия $\theta = 2$.

3.6. Десорбция двух уединенных атомов

Рассмотрим два близко расположенных (на расстоянии d_{min}) атома водорода на поверхности W(100). Расчет показывает, что выход этих атомов в вакуум с образованием молекулы H_2 имеет существенно меньшую энергию активации $\varepsilon_{des}(\text{H}_2) \approx 1.85 \text{ эВ}$ по сравнению с энергией активации выхода двух атомов водорода отдельно без образования молекулы $2\varepsilon_{des}(\text{1H}) \approx 6.44 \text{ эВ}$.

Для рекомбинационной десорбции пары атомов водорода на расстояниях больше минимального существенным является траектория сближения атомов. На рис. 11 представлены две возможные последовательности рекомбинации атомов, расположенные над противоположными ребрами ячейки вольфрама на расстоянии $d(\text{H-H}) \approx 3.3 \text{ \AA}$, а на рис. 12

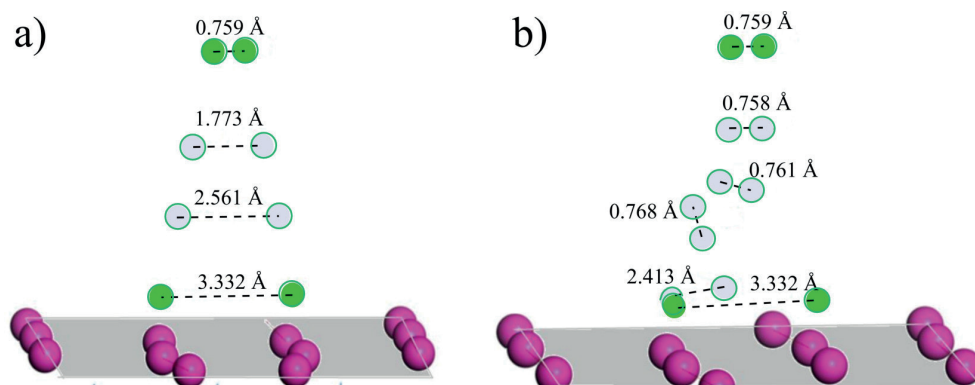


Рис. 11. Траектории двух различных путей десорбции атомов водорода, первоначально расположенных на поверхности вольфрама на расстоянии $d(\text{H-H}) \approx 3.3 \text{ \AA}$

изменение полной энергии системы в этих двух случаях в зависимости от расстояния между атомами.

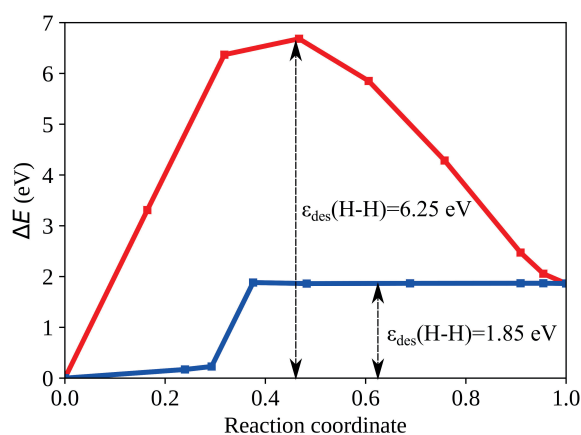


Рис. 12. Изменение полной энергии системы при десорбции атомов водорода по двум различным траекториям. Красная кривая соответствует траектории, изображенной на рис. 11 а, а синяя — траектории, изображенной на рис. 11 б

Для первой траектории (рис. 11а) атомы Н первоначально выходят преимущественно вверх, не изменяя межатомного расстояния, и только потом сближаются. Это самая невыгодная траектория. Полная энергия системы вдоль данной траектории процесса проходит через максимум, соответствующий выходу двух уединенных атомов водорода порядка $2\varepsilon_{des}(1\text{H})$ (рис. 12). В результате последующей рекомбинации энергия системы уменьшается.

Вторая траектория (рис. 11б) является оптимизированной для энергетики выхода атомов Н с поверхности. Атомы первоначально сближаются вдоль поверхности до межатомного расстояния d_{min} , пере-

ходя из положений над противоположными ребрами ячейки вольфрама в положения над ближайшими ребрами одной поверхностной ячейки вольфрама. В случае такой траектории энергия системы монотонно возрастает. Значение энергии активации десорбции в этом случае составляет $\varepsilon_{des}(\text{H}_2) \approx 1.85 \text{ эВ}$. Таким образом, для процесса десорбции пары атомов Н, удаленных друг от друга на расстояния более d_{min} , энергетически выгодно первоначальное сближение их вдоль поверхности на минимальное расстояние d_{min} . Для такой пары адсорбированных атомов Н происходит вертикальный синхронный (коррелированный) выход двух атомов из слоя с высокой электронной плотностью атомов металла.

3.7. Рекомбинационная десорбция из кластеров

Выход водорода из состава кластеров зависит от размеров и конфигурации кластеров. На рис. 13а показан выход двух атомов водорода из состава линейного кластера из четырех атомов с межатомным расстоянием d_{min} . Рассчитанная энергия активации такого процесса составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.56 \text{ эВ}$. На рис. 13б показан выход пары атомов Н в вакуум из состава плотного кластера из 12 атомов с межатомным расстоянием около d_{min} и локальной степенью покрытия $\theta = 2$. Рассчитанная энергия активации такого процесса составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.31 \text{ эВ}$.

Таким образом, наличие на поверхности адсорбированных атомов водорода, соседних с рекомбинирующей парой атомов Н, уменьшает значение энергии активации десорбции молекул H_2 до значений $\varepsilon_{des} \approx 1.56$ и 1.31 эВ (в отсутствие соседей $\varepsilon_{des}(\text{H}_2) \approx 1.85 \text{ эВ}$). Большая плотность расположения атомов водорода в кластерах на поверхности

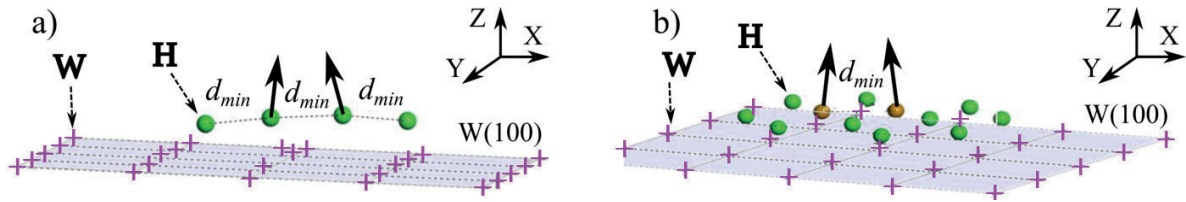


Рис. 13. Десорбция двух атомов Н из кластеров с различным числом атомов Н: а — десорбция из состава линейного кластера из четырех атомов с межатомным расстоянием d_{min} ; б — десорбция из внутренней области плотного кластера из 12 атомов с межатомным расстоянием d_{min} . Все атомы W изображены крестиками

приводит к увеличению их взаимодействия вдоль поверхности и уменьшению энергии активации выхода водорода в вакуум. Этот результат соответствует тому, что рекомбинация становится многостадийным процессом, а не квадратичным.

3.8. Десорбция с участием подповерхностных атомов водорода

В данном разделе рассматривается влияние «всплывающих» из массива вольфрама атомов водорода на процессы рекомбинационной десорбции.

На рис. 14 представлена конфигурация кластера из девяти атомов с межатомным расстоянием $d = 3.15 \text{ \AA}$ (локальная степень покрытия $\theta = 1$). Атомы Н располагаются над параллельными ребрами верхних граней между атомами W. Атом Н, вышедший в пространство между кластером и поверхностными атомами W, безбарьерно переходит в слой адсорбированных атомов водорода кластера в устойчивое положение над свободным перпендикулярным ребром верхней ячейки W (указан вид сбоку и вид сверху). Расстояние между «всплывшим» атомом Н и ближайшим адсорбированным атомом верхнего слоя равно $d(\text{Н-Н}) \approx 1.8\text{--}2.0 \text{ \AA}$. Из этого состояния возможен процесс рекомбинационной десорбции пары атомов (атом Н, вышедший из массива под кластер, и атом кластера). Энергия активации десорбции этой пары составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.56 \text{ эВ}$.

На рис. 15 представлена конфигурация плотного кластера из 16 атомов с локальной степенью покрытия $\theta = 2$ (межатомное расстояние около d_{min}) и атома Н, вышедшего из объема вольфрама под этот кластер в пространство между кластером и поверхностными атомами W. В отличие от рис. 14 все состояния над ребрами ячеек W в этом случае заняты. Расчет показывает, что энергия активации десорбции пары, состоящей из внутреннего атома кластера и атома Н, вышедшего из массива W, составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.0 \text{ эВ}$.

Следует отметить, что также может быть реализована траектория выхода приповерхностного атома, в которой он вытесняет ближайший атом внутренней области вверх над кластером, а сам занимает место последнего в плоскости кластера. Энергия активации десорбции образовавшейся пары также составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.0 \text{ эВ}$.

3.9. Критический размер для десорбции из состава плотного кластера

После «всплытия» атома Н из приповерхностных слоев вольфрама под малый плотный кластер атомов водорода, адсорбированных на поверхности, возможны три процесса: рост числа атомов кластера, образование второго промежуточного слоя атомов водорода и рекомбинационная десорбция. Если размер кластера мал, то более вероятен его рост, в противном случае возможно образование второго слоя и десорбция по механизму, рассмотренному выше. Рассмотрим вопрос о наименьшем размере плотного кластера, при котором еще возможен процесс десорбции.

На рис. 16 представлена начальная оптимизированная конфигурация после «всплытия» атома Н под центральную область плотного кластера из шести адсорбированных атомов с межатомным расстоянием $d(\text{Н-Н}) \approx 2.3 \text{ \AA}$. Центральный атом этого кластера окружен другими атомами со всех сторон. Это минимальная конфигурация с подобным окружением атома Н. Энергия активации рекомбинации и десорбции центрального атома кластера, содержащего шесть атомов водорода, и «всплывшего» под него атома Н из массива равна 0.97 эВ .

Для кластеров, содержащих около шести атомов, возможна рекомбинационная десорбция «всплывшего» атома Н и ближайшего к нему атома внутренней части кластера с минимальным значением энергии $\varepsilon_{des} \approx 0.94 \text{ эВ}$. Относительно устойчивое состояние «всплывшего» из массива атома водорода с возможностью десорбции с участием атомов этого

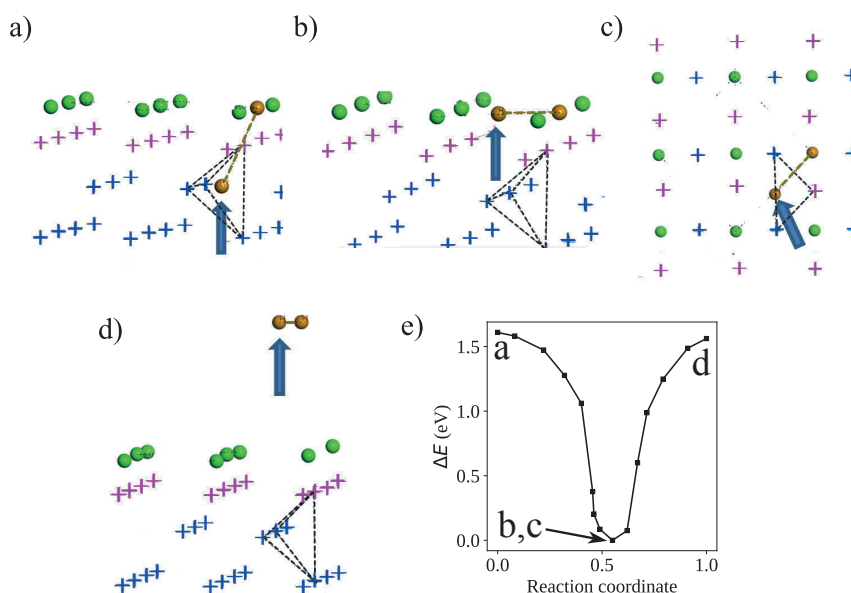


Рис. 14. «Всплытие» и рекомбинационная десорбция атома H, вышедшего из массива W под кластер из девяти атомов H; стрелками и цветом шариков выделена пара атомов H, уходящих с поверхности. Вышедший из массива атом H указан жирной синей стрелкой. Все атомы W изображены крестиками: *a* — приповерхностный междоузельный атом H находится в тетрапоре; *b* и *c* — атом H переходит в слой адсорбированных атомов водорода кластера в устойчивое положение над свободным ребром верхней ячейки W (*b* — вид сбоку, *c* — вид сверху); *d* — возможный процесс десорбции пары атомов в виде молекулы H₂ с участием «всплывшего» атома H и граничного атома кластера; *e* — изменение энергии системы в процессе перемещений, представленных на рис. 14а–d: за уровень отсчета координат и энергии принята конфигурации системы, соответствующая рис. 14b,c

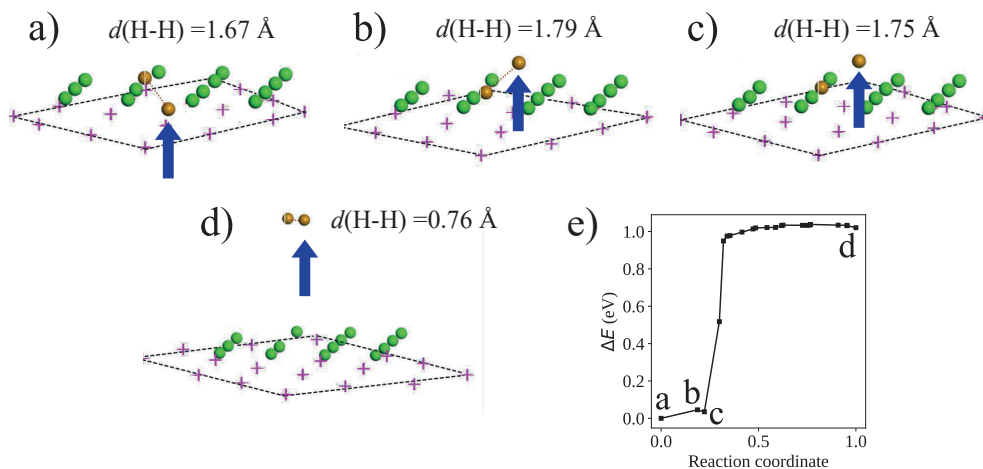


Рис. 15. Рекомбинационная десорбция атома H, вышедшего из массива W под кластер из 16 атомов H с межатомным расстоянием d_{min} (локальная степень покрытия $\theta = 2$); стрелками и цветом шариков выделена пара атомов H, уходящих с поверхности. Вышедший из массива атом H указан жирной синей стрелкой. Все атомы W изображены крестиками: *a* — приповерхностный междоузельный атом H, вышедший из массива W под кластер (локальная степень покрытия $\theta = 2$); *b*, *c*, *d* — некоторые стадии процесса десорбции пары атомов в виде молекулы H₂; *e* — изменение энергии системы в процессе перемещений, представленных на рис. 15а–d: за уровень отсчета принята энергия конфигурации системы, соответствующая рис. 15а

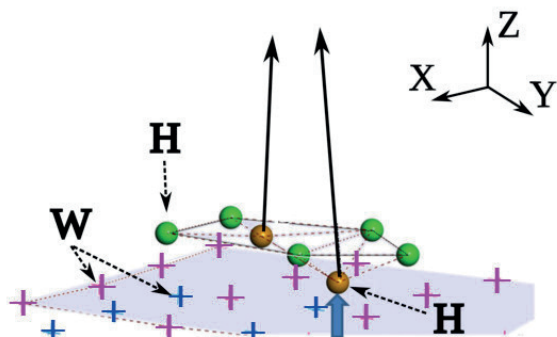


Рис. 16. Оптимизированная конфигурация после «всплытия» атома Н под центральную область наименьшего плотного кластера из шести адсорбированных атомов с межатомным расстоянием $d(\text{H-H}) \approx 2.3 \text{ \AA}$, для которого центральный атом этого кластера окружен другими атомами со всех сторон (плоскость поверхности вольфрама выделена серым цветом). Стрелками и цветом шариков выделена пара атомов Н, уходящих с поверхности. Пришедший из массива атом Н показан жирной синей стрелкой.

слоя возникает под плотными кластерами, содержащими более шести атомов. Кластеры, содержащие порядка шести атомов водорода, можно считать критическими.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках *ab initio*-моделирования показано следующее.

1. Энергетические барьеры для процессов сближения вдоль поверхности двух уединенных атомов водорода (примерно 0.6 эВ) и отдельного атома и кластера адсорбированных атомов водорода (~ 1.0 эВ) оказываются несколько выше энергии активации поверхностной диффузии одиночных атомов водорода $\varepsilon_{dif} \approx 0.22\text{--}0.43$ эВ [3, 29, 41, 42]. Таким образом, перемещение атомов вдоль поверхности W(100) не является эффективным механизмом роста кластеров адсорбированных атомов водорода.

2. Атомы водорода, которые диффундировали в приповерхностный слой вольфрама из его объема, безактивационно адсорбируются на поверхности с малой степенью покрытия. Это может способствовать росту кластеров на поверхности и рекомбинационной десорбции.

3. «Всплытие» атомов водорода из объема вольфрама под его поверхность может приводить к росту уже существующих на поверхности кластеров, либо к увеличению их локальной плотности в их внутренних зонах. Возможны два механизма роста:

адсорбция атома водорода на границе кластера, если он появляется вблизи нее, и замещение позиции внутри кластера в результате вытеснения одного из атомов на периферию, если атом водорода появляется в середине кластера. Первый процесс возможен для кластеров любого размера, второй процесс показан для кластеров с размерами не более шести атомов. Энергетический барьер распада кластеров составляет около 0.6 эВ, что превышает энергию активации диффузии одиночных адсорбированных атомов.

4. Для процесса рекомбинационной десорбции водорода с поверхности определяющим фактором является межатомное расстояние в рекомбинирующей паре и локальное окружение этой пары атомов, а не среднее значение степени покрытия поверхности адсорбированными атомами Н. Энергия активации десорбции уединенной пары атомов водорода, располагающихся на соседних ближайших узлах равновесия (межатомным расстоянием $d(\text{H-H}) \approx 2.3 \text{ \AA}$), равна $\varepsilon_{des} \approx 1.85$ эВ. При наличии на поверхности соседних атомов водорода, расположенных близко к рекомбинирующей паре, значение энергии активации десорбции молекул H_2 уменьшается до значений менее $\varepsilon_{des} \approx 1.5$ эВ в зависимости от локального окружения.

5. Для атомно-гладкой поверхности W(100) десорбция адсорбированного атома Н из состава плотного кластера первого слоя и атома Н, вышедшего из массива под этот слой, имеет наименьшую энергию активации десорбции $\varepsilon_{des} \approx 0.9\text{--}1.0$ эВ, что обусловлено малым межатомным расстоянием. Полученное значение энергии активации для данного канала рекомбинационной десорбции с атомно-гладкой поверхности W(100) соответствует значениям энергий активации, которые характерны для большинства экспериментов, например, термодесорбции после ионного внедрения, где лимитирующей стадией является выход водорода из ловушек вакансионного типа в массиве вольфрама (порядка 1.0–1.4 эВ) [7, 35, 43–46]. Вероятность остальных каналов рекомбинационной десорбции с атомно-гладкой поверхности W(100) меньше. В дальнейшем мы также рассмотрим влияние дефектов поверхности W(100) на процесс рекомбинационной десорбции.

Результаты расчетов в данной работе приведены без учета вклада нулевых колебаний атомов водорода, оценки такого вклада на основе рассчитанных для некоторых конфигураций спектров колебаний атомов водорода на поверхности дают значения порядка десятых долей эВ/(атом Н), что может

быть важно для процессов диффузии водорода, но слабо влияет на величину барьеров десорбции. Сравнительный анализ на основе термодинамического потенциала Гиббса в рамках данной работы не проводился. Подобные расчеты с учетом конфигурационного взаимодействия являются самостоятельной задачей, требующей отдельного рассмотрения, так как в этом случае необходим анализ всех возможных степеней покрытия множества конфигураций, в том числе неоднородных по пространству с учетом вклада фононов в энтропию для каждой конфигурации. Попытки подобных расчетов были предприняты в работе [47] для однородной степени покрытия адсорбированным водородом и для достаточно малого размера ячейки (2×2 элементарные ячейки), моделирующей поверхность вольфрама, не позволяющей описать возможность возникновения на поверхности плотных кластеров из атомов водорода. В данной работе мы ограничились сравнительным анализом энергетических барьеров ряда вероятных процессов без учета тепловых эффектов.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 0723-2020-0043).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Pintsuk, in: *Comprehensive Nuclear Materials*, ed. by R. J. M. Konings, Elsevier, Vol. 4 (2012), p. 551.
2. R. A. Pitts, X. Bonnin, F. Escourbiac et al., *Nucl. Mater. Energy* **20**, 100696 (2019).
3. D. F. Johnson and E. A. Carter, *J. Mat. Research* **25**, 315 (2010).
4. M. Yajima, Y. Hatano, N. Ohno et al., *Nucl. Mater. Energy* **21**, 100699 (2019).
5. V. N. Fateev, O. K. Alekseyeva, S. V. Korobtsev et al., *Chemical Problems* **16**, 453 (2018).
6. J. Roth and K. Schmid, *Phys. Scr.* **145**, 014031 (2011).
7. X.-S. Kong, S. Wang, X. Wu et al., *Acta Materialia* **84**, 426 (2015).
8. J. Guterl, R. D. Smirnov, S. I. Krashenninnikov et al., *J. Nucl. Mater.* **463**, 263 (2015).
9. V. Kulagin, Y. Gasparyan, and N. Degtyarenko, *Fusion Engineering and Design* **184**, 113287 (2022).
10. M. W. Finnis and J. E. Sinclair, *Phil. Mag. A* **50**, 45 (1984).
11. B. J. Lee, M. I. Baskes, H. Kim et al., *Phys. Rev. B* **64**, 184102 (2001).
12. P. M. Derlet, D. Nguyen-Manh, and S. L. Dudarev, *Phys. Rev. B* **76**, 054107 (2007).
13. M. Mrovec, R. Groger, A. G. Bailey et al., *Phys. Rev. B* **75**, 104119 (2007)..
14. X. C. Li, X. Shu, Y. N. Liu et al., *J. Nucl. Mater.* **408**, 12 (2011)..
15. G. Y. Pan, Y. G. Li, Y. S. Zhang et al., *RSC Adv.* **7**, 25789 (2017).
16. T. E. Felter, R. A. Barker, and P. J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1138 (1977).
17. M. K. Debe and D. A. King, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 708 (1977).
18. M. S. Altman, P. J. Estrup, and I. K. Robinson, *Phys. Rev. B* **38**, 5211 (1988).
19. R. Yu, H. Krakauer, and D. Singh, *Phys. Rev. B* **45**, 8671 (1992).
20. W. Xu and J. B. Adams, *Surf. Sci.* **319**, 45 (1994).
21. H. F. Busnengo and A. E. Martinez, *Phys. Chem. C* **112**, 5579 (2008).
22. L. Sun, Y.-N. Liu, W. Xiao et al., *Materials Today Communications* **17**, 511 (2018).
23. D. A. King and G. Thomas, *Surf. Sci.* **92**, 201 (1980).
24. A. Adnot and J. D. Carette, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 209 (1977).
25. M. R. Barnes and R. F. Willis, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1729 (1978).
26. K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, A. Krashenninnikov et al., *Fusion Sci. Technol.* **50**, 43 (2006).
27. C. Becquart and C. Domain, *J. Nucl. Mater.* **386-388**, 109 (2009).
28. P. Alnot, A. Cassuto, and D. A. King, *Surf. Sci.* **215**, 29 (1989).
29. K. Heinola and T. Ahlgren, *Phys. Rev. B* **81**, 073409 (2010).

30. A. Moitra and K. Solanki, *Computational Materials Science* **50**, 2291 (2011).
31. Z. A. Piazza, M. Ajmalghan, Y. Ferro, and R.D. Kolasinski, *Acta Materialia* **145**, 388 (2018).
32. R. A. Barker and P. J. Estrup, *J. Chem. Phys.* **74**, 1442 (1981).
33. L. Cai, M. S. Altman, E. Granato et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 226105 (2002).
34. G. Pan, Y. Zhang, Y. Li et al., *International Journal of Modern Physics C* **28**, 1750090 (2017).
35. E. Hodille, M. Payet, V. Marascu et al., *Nucl. Fusion* **61**, 086030 (2021).
36. Y. Ferro, E. A. Hodille, J. Denis et al., *Nucl. Fusion* **63**, 036017 (2023).
37. M. Ajmalghan, Z. A. Piazza, E. A. Hodille et al., *Nucl. Fusion* **59**, 106022 (2019).
38. T. W. Hickmott, *J. Chem. Phys.* **32**, 810 (1960).
39. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
40. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
41. N. N. Degtyarenko and A A Pisarev, *Physics Procedia* **71**, 30 (2015).
42. N. N. Degtyarenko and A A Pisarev, *J. Phys.: Conference Series* **748**, 012010 (2018).
43. K. Nordlund, J. Keinonen, *Phys. Rev. B* **82**, 094102 (2010).
44. E. Hodille, X. Bonnin, R. Bisson et al., *J. Nucl. Mater* **467**, 424 (2015).
45. E A Hodille, Y Ferro, N Fernandez et al., *Physica Scripta* **T167**, 014011 (2016).
46. K. Heinola, T. Ahlgren, K. Nordlund et al., *Phys. Rev. B* **82**, 094102 (2010).
47. Z. Piazza, R. Kolasinski, M. Ajmalghan, E. Hodille, Y. Ferro, *J. Phys. Chem. C* **125**, 16086 (2021).