

Quantenchemische Untersuchungen zu Wachstumsprozessen an Oberflächen im Rahmen der chemischen Gasphasenabscheidung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für
Chemie und Biowissenschaften,
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Patrick Bügel

1. Referentin: Prof. Dr. Karin Fink

2. Referent: Prof. Dr. Felix Studt

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2022

Abstract

Graphen ist aufgrund seiner äußerst interessanten elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften ein vielversprechendes Material für verschiedene industrielle Anwendungen. Hauptsächlich wird Graphen über chemische Gasphasenabscheidung auf Kupfer produziert, da dadurch Graphen höchster Qualität in industriellem Maßstab erhalten werden kann. Aufgrund der Reaktionsbedingungen gestalten sich jedoch experimentelle Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus schwierig. Von daher können theoretische Untersuchungen neue Einblicke in den zugrunde liegenden Mechanismus liefern und dabei helfen den Prozess bezüglich der CVD Parameter, wie beispielsweise der Temperatur, zu optimieren. In dieser Arbeit werden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie verschiedene Elementarreaktionen, die im Graphenwachstum eine Rolle spielen könnten, untersucht. Dabei stellte sich unter anderem heraus, dass die Additionsbarriere von C_2 an die Zickzack-Kante von Graphen, welche als eine dominante Spezies im Graphenwachstum identifiziert wurde, in der Literatur aufgrund einer zu kleinen Oberflächeneinheit zelle unterschätzt wurde. Dies macht es notwendig die Rolle von C_2 noch einmal neu zu untersuchen. Die in der Arbeit berechneten Reaktionsbarrieren können als Basis kinetischer Simulationen dienen, um unter anderem die Größenverteilung der Graphenstreifen in Abhängigkeit verschiedener CVD Parameter zu bestimmen und den experimentellen Prozess zu optimieren.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
1 Einleitung	1
2 Theorie	5
2.1 Methoden zur Bestimmung von Übergangszuständen	5
2.1.1 Nudge elastic band method	5
2.1.2 <i>Climbing image</i> NEB und <i>adaptive NEB approach</i>	8
2.1.3 (Improved) Dimer Method	10
2.1.4 Trust region image minimization	14
2.2 Modelle zur Berechnung von Oberflächenreaktionen	16
2.3 Thermodynamische Korrekturen	21
3 Berechnung von Reaktionsbarrieren mit periodischer DFT im Rahmen des Graphenwachstums mittels CVD	27
3.1 Konvergenztests	27
3.2 Reaktionen kleiner Spezies	30
3.3 Reaktionen mit Graphen	37
3.4 Weitere Reaktionen	44
3.5 Skalierungsbeziehungen	48
3.6 Zusammenfassung	52
4 Thermodynamik des Graphenwachstums auf der Cu(111) Oberfläche	55
5 Berechnung von Reaktionsbarrieren kleiner Spezies mit Cluster-Modellen	59
5.1 Workflow management system FireWorks	59
5.2 Details der Rechnungen und der verwendeten Workflows	61
5.3 Resultate basierend auf den Cluster-Modellen	66
6 Zusammenfassung	71
A Anhang	73
Abbildungsverzeichnis	83
Tabellenverzeichnis	87
Eigene Veröffentlichungen	89

Literaturverzeichnis	91
Danksagung	99

1 Einleitung

Graphen, eine Modifikation des Kohlenstoffs, wurde erstmals 2004 von Novoselov und Geim hergestellt [1]. Es handelt sich dabei um ein 2D-Nanomaterial, bei dem alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert sind, also alle Kohlenstoffatome jeweils drei Bindungen mit benachbarten Kohlenstoffatomen eingehen. Dadurch ergibt sich eine hexagonale Struktur, ähnlich einer Bienenwabe. Aufgrund des Mermin-Wagner-Theorems wurde bis zur Herstellung von Graphen davon ausgegangen, dass dieses nicht stabil sei, sondern stattdessen Fullerene und Nanoröhren, weitere Modifikationen des Kohlenstoffs, ausgebildet werden würden. Nach der erfolgreichen Synthese von Graphen richtete sich besonders viel Aufmerksamkeit darauf, da dieses äußerst vielversprechende Eigenschaften zeigt. So ist zum Beispiel die Zugfestigkeit von Graphen etwa 125 mal größer als die von Stahl [2]. Zudem leitet Graphen sowohl Wärme [3, 4] als auch elektrischen Strom [5–7] sehr gut, wodurch es für eine Vielzahl von unterschiedlichen Anwendungen in Frage kommt. Dabei kann Graphen unter anderem als Elektrode für Lithium-Ionen-Batterien [8] oder Solarzellen [9, 10], in Kleidung [11], als Membran für die Entsalzung von Wasser [12], oder auch in der Biosensorik [13] verwendet werden.

Mit steigendem Bedarf an Graphen muss dieses auch in industriellem Maßstab mit höchster Qualität und möglichst günstig produziert werden. Dabei stehen verschiedene Methoden zur Wahl. Die wohl einfachste Möglichkeit Graphen zu produzieren, ist durch Ablösen einzelner Lagen von hochgeordnetem pyrolytischem Graphit. Nach dieser Methode stellten auch Novoselov und Geim Graphen das erste Mal her. Dabei werden wiederholt mit Hilfe von Klebeband Graphenschichten von Graphit abgezogen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass das resultierende Graphen kaum Defekte aufweist, allerdings können mit dieser einfachen Methode nur kleine Proben von Graphen produziert werden. Diese eignen sich aber nicht für die meisten industriellen Anwendungen. Eine weitere Möglichkeit ist Graphen über die Reduktion von Graphenoxid [14] herzustellen. Hier können zwar große Proben im industriellen Maßstab mit geringen Kosten produziert werden, jedoch weist das erhaltene Graphen viele Defekte auf und ist deshalb auch unzureichend für industrielle Anwendungen. Graphen kann überdies auch mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung (*chemical vapour deposition*, CVD) [15–17] auf einem Übergangsmetall hergestellt werden, wobei mit dieser Methode nicht nur Graphen mit höchster Qualität erhalten wird, sondern dieses auch im industriellen Maßstab produziert werden kann. Von den genannten Methoden wird CVD am häufigsten verwendet

und heutzutage werden bereits mehr als 100000 m² pro Jahr [18] hergestellt.

Beim Wachstum von Graphen mittels chemischer Gasphasenabscheidung wird zwischen zwei unterschiedlichen Mechanismen unterschieden, wobei das verwendete Übergangsmetall jeweils eine entscheidende Rolle [19] spielt. In Abbildung 1.1 sind die beiden Mechanismen schematisch dargestellt.

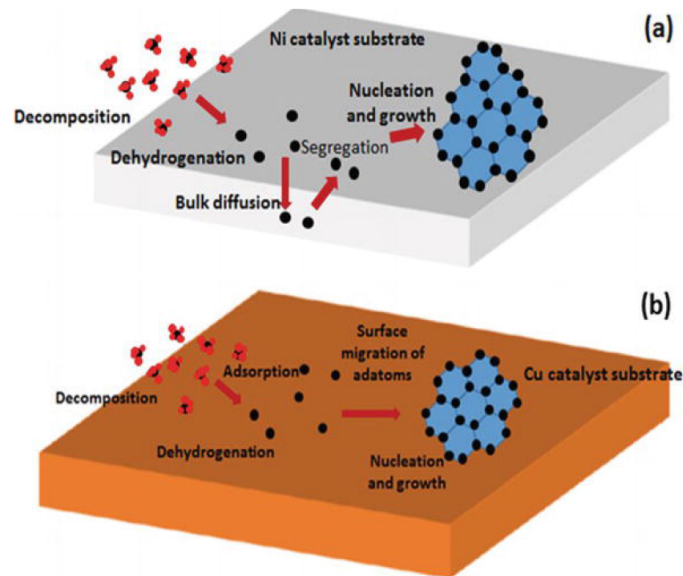


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der vorliegenden Mechanismen beim Graphenwachstum mittels CVD. Unter a) ist der *precipitated growth* und unter b) der *diffusive growth* Mechanismus veranschaulicht. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [20]. Copyright 2017 IntechOpen.

Dabei wird der erste Prozess, welcher in Abbildung 1.1 a) abgebildet ist, als *precipitated growth* bezeichnet, während der zweite Prozess, in Abbildung 1.1b), *diffusive growth* genannt wird. Der erste elementare Prozess, der bei beiden Mechanismen identisch ist, ist die Pyrolyse der Kohlenstoffquelle, wodurch die aktiven Spezies wie zum Beispiel Kohlenstoffatome auf einer Oberfläche gebildet werden. Als Kohlenstoffquelle wird in der Praxis am häufigsten Methan verwendet. Anschließend können diese Spezies auf der Oberfläche diffundieren und Nukleationspunkte für Graphen ausbilden. Die gebildeten Graphenstreifen können durch Addition von aktiven Spezies weiterwachsen und bei ausreichend hoher Bedeckung der Oberfläche mit anderen Graphenstreifen zusammenwachsen. Für den Fall, dass die Wechselwirkung zwischen Metall und Kohlenstoff groß ist, kann Kohlenstoff während des Wachstums in die Oberfläche diffundieren (*bulk diffusion*). Somit kann deutlich mehr Kohlenstoff aufgenommen werden, als für eine Schicht Graphen benötigt werden würde. Während des Kühlens kann der gelöste Kohlenstoff wieder ausgefällt werden. Dadurch bilden sich Graphen-Multilagen (*multi-layer Graphene*) aus. Der *precipitated growth* Mechanismus tritt insbesondere bei Metallen wie z.B. Ni [21], Co [22], Ru [23] und Rh [24] auf, da die Kohlenstofflöslichkeit bei diesen

Metallen hoch ist. Im Vergleich dazu kann auf Kupfer [16, 17, 19], Silber [25] oder Gold [26] der Kohlenstoff nicht in die Oberfläche hinein diffundieren (*diffusive growth*), da die Löslichkeit von Kohlenstoff in den jeweiligen Metallen nur sehr gering ist (z.B bei Cu 0.04 atom% bei 1000 K [27]). Aufgrund dessen kann bei der Kühlung auch kein Kohlenstoff wieder ausgefällt werden und es bildet sich nur eine Schicht Graphen (*single-layer Graphene*). Aufgrund des hohen Interesses an *single-layer Graphene* wird zumeist Kupfer als Übergangsmetall verwendet. Hierbei wird üblicherweise die Cu(111) Oberfläche verwendet, da die Qualität des produzierten Graphen deutlich höher [28, 29] ist als beispielsweise bei Cu(100), weshalb der Fokus dieser Arbeit auch auf dem Wachstum von Graphen auf Cu(111) liegt.

Aufgrund der hohen Relevanz der Synthese von Graphen für Industrie und Forschung sind in den vergangenen Jahren verschiedene Methoden zur Simulation dieses Prozesses verwendet worden. Insbesondere werden häufig quantenchemische Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie sowie kinetische Monte-Carlo Simulationen (KMC) zur Modellierung verwendet [30–33]. Hierbei werden mittels DFT ausgewählte Elementarreaktionen auf atomarer Ebene untersucht und die zugehörigen Reaktionsbarrieren berechnet. Diese sind wiederum die Basis für die kinetischen Monte-Carlo Simulationen. Durch diese Vorgehensweise können wichtige Einblicke in den zugrunde liegenden Mechanismus erhalten werden. So können mit Hilfe dieser Simulationen die Rolle bestimmter Reaktionen, die Wachstumsrate und die Struktur des erhaltenen Graphens charakterisiert werden. Dadurch konnte ermittelt werden, dass C_2 und C die wichtigsten aktiven Spezies im Graphenwachstum auf Cu(111) darstellen [30–34]. Jedoch sind diese Simulationen meist auf das Wachstum eines einzigen Graphennukleus limitiert. Des Weiteren ist auch die Größe des Nukleus in den Simulationen auf mehrere hunderte Nanometer beschränkt, während in Experimenten Größen von mehreren Mikrometern beobachtet werden. Somit kann keine Information über die Nukleation von Graphen gewonnen werden und damit auch keine Größenverteilung der einzelnen Graphenstreifen erhalten werden.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts P3 *Multiscale Modelling of chemical vapour deposition* angefertigt. Ziel dieser Arbeit ist es die wichtigsten Elementarreaktionen beim Wachstum von Graphen mittels CVD zu identifizieren und mit DFT die Reaktionsbarrieren zu berechnen. Dabei werden die Reaktionen kleiner Spezies, das heißt die Dehydrogenierungsreaktionen der am häufigsten verwendeten Kohlenstoffquelle Methan und die Bildung bzw. der Zerfall von Spezies bis zu C_2H_2 sowie die Diffusion dieser kleinen Spezies auf der Cu(111) Oberfläche, berücksichtigt. Zudem wird auch die Addition und der anschließende Zerfall dieser kleinen Spezies an Graphen untersucht. Mit Hilfe der berechneten Reaktionsbarrieren werden dann kinetische Simulationen durchgeführt. Meysam Esmaeilpour [35] führte kinetische Monte-Carlo Simulationen durch, um das Wachstum eines Graphennukleus zu studieren und die Rolle einzelner Reaktionen sowie die Wachstumsrate eines Nukleus zu bestimmen. Des Weiteren wurde auch ein einfaches analytisches Modell von Ilya

Popov [36] entwickelt, welches die Nukleation von Graphen beschreiben soll. Dabei kann mit niedrigem Rechenaufwand beispielsweise die Abhängigkeit der Zeit, die für die Nukleation benötigt wird, sowie die Abhängigkeit der Größenverteilung der Nuklei von verschiedenen CVD Parametern wie der vorliegenden Temperatur, dem Druck der Kohlenstoffquelle und den Reaktionsbarrieren erhalten werden.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst werden in Kapitel 2 die theoretischen Methoden zur Bestimmung von Übergangszuständen dargelegt. Zudem wird auch auf Modellierung von Oberflächenreaktionen mit Oberflächeneinheitszellen bzw. Cluster-Modellen sowie die Verwendung von ebenen Wellen als Basissatz sowie atomzentrierte Basissätze bei quantenchemischen Rechnungen und die damit verbundenen Vor- bzw. Nachteile eingegangen. Des Weiteren werden die thermodynamischen Korrekturen erörtert. In Kapitel 3 wird, nach den für quantenchemische Rechnungen mit ebenen Wellen unter periodischen Randbedingungen üblichen Konvergenztest, die Berechnung der bereits erwähnten Reaktionsbarrieren beschrieben. Zudem werden auch noch weitere Reaktionen, die letztlich keinen Einzug in die kinetischen Simulationen fanden, vorgestellt. Anschließend werden Skalierungsbeziehungen zwischen einzelnen Reaktionen behandelt. Kapitel 4 wiederum widmet sich der Thermodynamik der untersuchten Reaktionen. In Kapitel 5 wird die Berechnung der Barrieren für die Reaktionen kleiner Spezies mit Hilfe von Cluster-Modellen behandelt. Dabei wurden diese statt der in Kapitel 3 betrachteten Oberflächeneinheitszellen verwendet. Ziel war es zu prüfen, ob es möglich ist, durch die Verwendung von Clustern die Ergebnisse der periodischen Rechnungen zu reproduzieren, wodurch unsere Resultate verifiziert werden konnten. Da es bei der Verwendung von kleinen Modellsystemen zu teilweise großen systematischen Fehlern kommen kann, weil nicht das gesamte System modelliert wurde, musste zudem die Clustergröße überprüft werden. Um diese Rechnungen zu automatisieren, wurde in Kooperation mit Ivan Kondov und Mehdi Roozmeh ein Workflow entwickelt. Abschließend werden die Ergebnisse der Arbeit in Kapitel 6 zusammengefasst.

2 Theorie

Nachfolgend werden die Grundlagen für die Berechnung von Reaktionen an Oberflächen dargelegt. Zunächst widmet sich Kapitel 2.1 den unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung von Übergangszuständen. Anschließend werden unterschiedliche Modelle, die bei der Beschreibung von Oberflächenreaktionen angewandt werden, sowie die verwendeten Bausteine in Kapitel 2.2 diskutiert. Zuletzt werden noch thermodynamische Korrekturen, die die mikroskopische Ebene mit der makroskopischen Ebene verbinden sollen, in Kapitel 2.3 erörtert.

2.1 Methoden zur Bestimmung von Übergangszuständen

Die Methoden zur Lokalisierung von Übergangszuständen können grob in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Auf der einen Seite gibt es die *single-ended* Methoden bei denen üblicherweise eine "Versuchsstruktur" für den Übergangszustand benötigt wird. Diese wird im Folgenden weiter optimiert bis der Übergangszustand gefunden wird. Beispiele für diese Methoden sind die (*improved*) Dimer Methode [37] und die *trust region image minimization* (TRIM) [38]. Auf der anderen Seite existieren die *double ended* Methoden. Hier wird als Ausgangspunkt zur Bestimmung eines Übergangszustandes einer chemischen Reaktion sowohl die Struktur des Edukts als auch die des Produkts benötigt. Dabei wird versucht den "niedrigsten Energie Pfad" (*minimum energy path* (MEP)), welcher die beiden Minima verbindet, zu finden. Die *nudge elastic band* NEB Methode [39] ist ein Beispiel hierfür. In den folgenden Kapiteln werden die oben genannten *single-ended* Methoden sowie die NEB Methode und die beiden Variationen *climbing image* NEB [40] sowie der *adaptive NEB approach* [41] diskutiert.

2.1.1 Nudge elastic band method

Wie bereits erwähnt, ist NEB eine Methode um den MEP und damit den Übergangszustand zwischen zwei Minima zu finden. Hierfür muss zunächst, neben der Kenntnis der Anfangs-

und Endstruktur, ein Pfad, der die beiden Strukturen verbindet, vorgegeben werden. Üblicherweise wird hierzu eine lineare Interpolation zwischen den beiden Minima durchgeführt. Sollen nun $n - 1$ Strukturen, im Folgenden auch als Bilder bezeichnet, für den Anfangspfad erstellt werden, so sind die Koordinaten von Atom i des Bildes k gegeben durch:

$$r_i^k = r_i^\alpha + k \frac{(r_i^\beta - r_i^\alpha)}{n}. \quad (2.1)$$

r_i^k sind die kartesischen Koordinaten von Atom i des Bildes k , r_i^α und r_i^β die kartesischen Koordinaten des Atoms i vom Anfangs- bzw. Endzustands. Bei dieser Vorgehensweise kann es allerdings vorkommen, dass die so erzeugten Strukturen sehr instabil sind, da beispielsweise der Abstand zwischen Atomen deutlich zu niedrig ist. Dadurch wirken auf diese Atome sehr starke Kräfte und dies kann zu Konvergenzproblemen führen. Eine Möglichkeit um das zu verhindern ist die *image-dependent pair potential* (IDPP) Methode [42], wobei nicht zwischen den kartesischen Koordinaten, sondern zwischen den Abständen von Atompaares interpoliert wird. Der Abstand des Atompaares ij im Bild k ist dann gegeben durch:

$$d_{ij}^k = d_{ij}^\alpha + k \frac{(d_{ij}^\beta - d_{ij}^\alpha)}{n}, \quad (2.2)$$

mit dem Abstand in einer gegebenen Struktur:

$$d_{ij} = \sqrt{\left(\sum_{\sigma} (r_{i,\sigma} - r_{j,\sigma})^2 \right)}. \quad (2.3)$$

Dabei gibt σ entweder die x, y oder z-Koordinate an. Um nun die bestmögliche Anordnung zu finden, wird eine Zielfunktion, bei der die Summen der mittleren quadratischen Abweichungen berechnet werden, definiert:

$$S_k^{IDPP}(r) = \sum_{i < j} w(d_{ij}) \left(d_{ij}^k - \sqrt{\left(\sum_{\sigma} (r_{i,\sigma} - r_{j,\sigma})^2 \right)} \right)^2. \quad (2.4)$$

Mit Hilfe der Funktion w können zu kurze Bindungsabstände stark gewichtet werden. Anschließend werden mit der Methode der kleinsten Quadrate die Koordinaten der Atome so gewählt das $S_k^{IDPP}(r)$ minimal ist. Der durch die IDPP Methode erzeugte Pfad ist üblicherweise näher am MEP wodurch weniger Iterationen in der NEB Rechnung benötigt werden. Nachdem der Anfangspfad erzeugt wurde, kann nun die eigentliche NEB Rechnung beginnen. Zunächst muss die Tangente τ an jedem Bild k berechnet werden. Diese wird wie folgt berechnet:

$$\tau_k = \frac{R_k - R_{k-1}}{|R_k - R_{k-1}|} + \frac{R_{k+1} - R_k}{|R_{k+1} - R_k|}, \quad (2.5)$$

und anschließend normalisiert:

$$\hat{\tau}_k = \frac{\tau_k}{|\tau_k|}. \quad (2.6)$$

R_k stellt hier die Konfiguration des Bildes k dar, also ein Vektor, der die 3N kartesischen Koordinaten der Atome enthält. Die aneinander angrenzenden Bilder werden über Federn "verbunden" wie bei einem elastischen Band, um die Verteilung der Bilder entlang des Pfades zu kontrollieren. Auf jedes Bild k wirkt nun sowohl die Federkraft als auch die tatsächliche Kraft. In der NEB Methode wird jedoch die Federkraft senkrecht zur Tangente sowie die parallele Komponente der tatsächlichen Kraft ausprojiziert. Dies wird auch als *nudging* bezeichnet. Durch diese Projektion wird verhindert, dass die senkrechte Komponente der Federkraft die Optimierung des Bildes senkrecht zum Pfad beeinflusst, wodurch *corner cutting* vermieden werden kann. Zudem bewirkt die parallele Komponente der tatsächlichen Kraft, dass Regionen mit hoher Energie eher vermieden werden und die Bilder sich dem Minimum annähern, dieses Verhalten wird auch als *sliding down* bezeichnet. Dies führt dazu, dass die Dichte der Bilder nahe des Übergangszustandes abnimmt. Die Kraft, die auf ein Bild wirkt, besteht also aus der Federkraft entlang des Pfades und der tatsächlichen Kraft senkrecht zum Pfad:

$$F_k^{NEB} = F_k^{S,||} - F_k^\perp, \quad (2.7)$$

mit

$$F_k^\perp = \nabla E(R_k) - \nabla E(R_k) \hat{\tau}_k, \quad (2.8)$$

$$F_k^{S,||} = k_k^S (|R_{k+1} - R_k| - |R_k - R_{k-1}|) \hat{\tau}_k. \quad (2.9)$$

E ist hierbei die Gesamtenergie des Systems, während k_k^S die Federkonstante darstellt. Wenn die Federkonstanten für jedes Bild gleich sind, ist der Abstand zwischen den Bildern gleich. Jedoch können auch unterschiedliche Konstanten für jedes Bild gewählt werden. Wählt man beispielsweise für Bilder nahe eines Minimums kleine Federkonstanten und für Bilder nahe des Übergangszustands große Federkonstanten, kann die Auflösung nahe des Übergangszustands verbessert werden. Anschließend nutzt man einen Optimisierungsalgorithmus, um die Bilder entlang der Kraft zu bewegen. Jedes Bild kann dabei parallel optimiert werden. Ist die NEB Rechnung konvergiert, müssen für das Bild mit der höchsten Energie noch die Frequenzen berechnet werden, um sich zu versichern, dass es nur eine imaginäre Frequenz gibt. Zudem ist es auch möglich den Übergangszustand weiter zu optimieren. Hierfür eignet sich sowohl die NEB-TS Methode [43], eine Kombination aus NEB und einer *single-ended* Methode wie zum Beispiel die (*improved*) Dimer oder die TRIM Methode. Jedoch gibt es auch weitere Modifikationen der ursprünglichen NEB Methode, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

2.1.2 Climbing image NEB und adaptive NEB approach

In der regulären NEB Methode kann die Auflösung um den Übergangszustand unzureichend sein und eine Interpolation führt zu einer zu niedrigen Barriere. Um dieses Problem zu beheben, wird die *climbing image* NEB Methode eingeführt, welche nur eine kleine Modifikation der ursprünglichen NEB Methode darstellt. Hierbei wird sowohl die Konvergenz zum Sattelpunkt erreicht als auch die Form des MEP erhalten. Dies wird nur mit geringem zusätzlichem Aufwand erreicht. Nach einigen Iterationen der NEB Rechnung wird das Bild mit der höchsten Energie identifiziert und von der Federkraft befreit:

$$F_{max}^{CI-NEB} = -\nabla E(R_k) + 2\nabla E(R_k)\hat{t}_k\hat{t}_k. \quad (2.10)$$

Stattdessen wird die Komponente der tatsächlichen Kraft parallel zum Pfad invertiert. Da die anderen Bilder im NEB eine gute Näherung für die Reaktionskoordinate um den Sattelpunkt sind, definieren diese den einen Freiheitsgrad, für welchen eine Maximierung der Energie durchgeführt wird. Sofern die CI-NEB Rechnung konvergiert, wird der Sattelpunkt erhalten. In Abbildung 2.1 wird eine NEB Rechnung mit einer CI-NEB Rechnung verglichen.

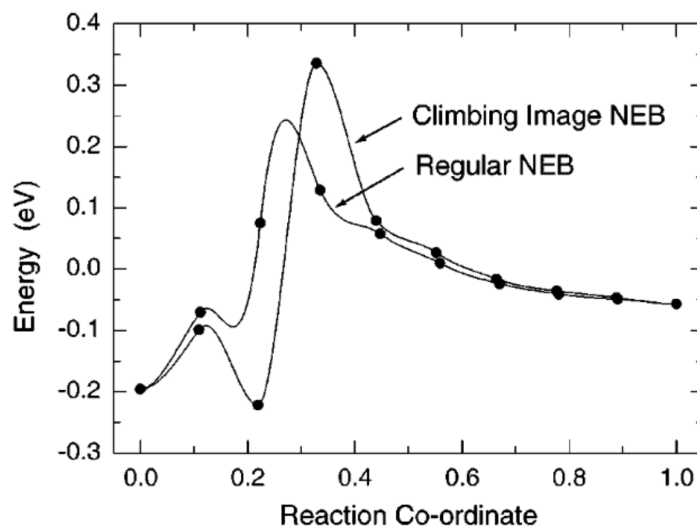


Abbildung 2.1: Vergleich zwischen NEB und CI-NEB. Die ursprüngliche NEB Methode zeigt nur eine schlechte Auflösung am Übergangszustand und die Barriere wird im Vergleich zur CI-NEB Rechnung unterschätzt. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [40]. Copyright 2000 AIP Publishing.

Die ursprüngliche NEB Methode zeigt hier das oben genannte Problem, die Auflösung um den Übergangszustand ist schlecht und auch mit Hilfe einer Interpolation wird die Barriere unterschätzt, wohingegen die CI-NEB bewirkt, dass ein Bild beim Sattelpunkt liegt, und eine

höhere Barriere erhalten wird. Dabei ist der Rechenaufwand der CI-NEB Rechnung um ungefähr 10 % höher als beim regulären NEB. Um die Auflösung der NEB Rechnung in der Region des Übergangszustand zu verbessern, kann auch eine nachfolgende zweite NEB Rechnung mit den beiden Bildern, die direkt neben dem energetisch höchsten Bild liegen, als Ausgangspunkt durchgeführt werden. Jedoch sind zwei NEB Rechnungen mit derselben Anzahl der Bilder deutlich aufwändiger als eine CI-NEB Rechnung. Eine andere Möglichkeit um die Auflösung nahe des Übergangszustands sowie die Effizienz zu verbessern, ist der *adaptive NEB approach* (ANEBA). Dabei werden anstelle einer NEB Rechnung mit vielen Bildern mehrere NEB Rechnungen mit einer geringen Anzahl an Bildern, zum Beispiel drei, ausgeführt. Zunächst startet man von den beiden Minima und erstellt einen Pfad mit drei Bildern und führt die erste NEB Rechnung aus. Anschließend werden die beiden Bilder, die an das Bild mit der höchsten Energie angrenzen, als neuer Startpunkt für die nächste NEB Rechnung verwendet. In Abbildung 2.2 wird dieses Vorgehen demonstriert.

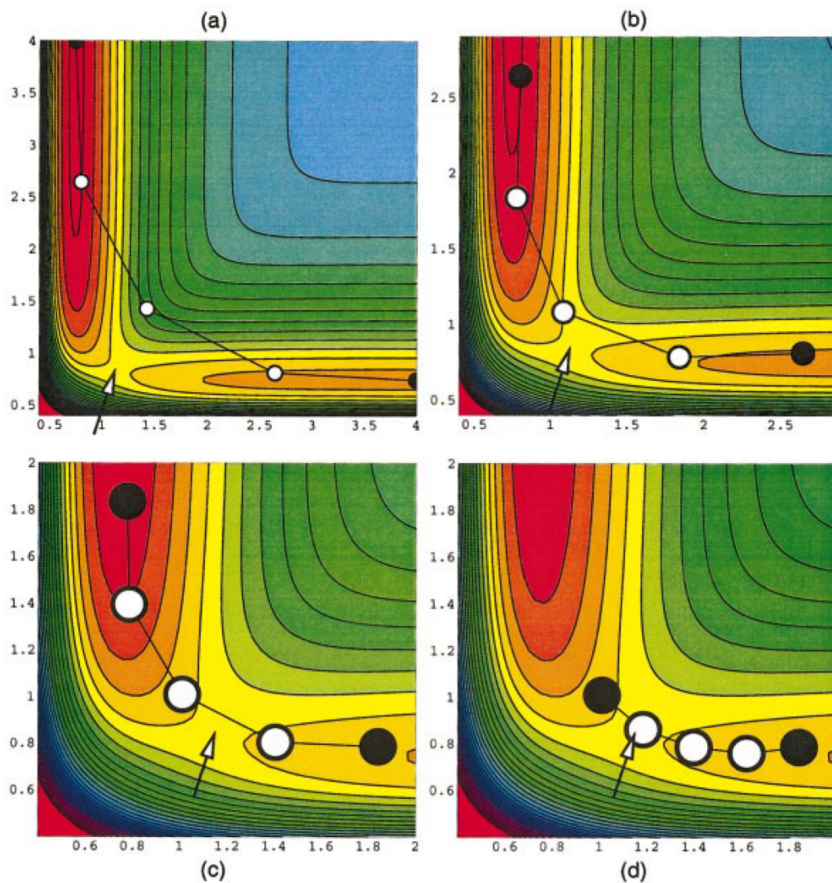


Abbildung 2.2: Vorgehen bei der ANEBA Methode. Durch wiederholte NEB-Rechnungen mit 3 Bildern kann die Auflösung um den Übergangszustand immer weiter verbessert werden. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [41]. Copyright 2002 AIP Publishing.

Der Aufwand für eine ANEBA Rechnung ist dabei deutlich geringer als für eine CI-NEB Rechnung. Es werden etwa 40 % weniger Gradientenberechnungen benötigt. Zudem können beide Methoden auch kombiniert werden, was zu einer zusätzlichen Verbesserung der Effizienz führt.

2.1.3 (Improved) Dimer Method

Die (*improved*) Dimer Methode gehört zu der Klasse, der *single-ended* Methoden. Hierbei handelt es sich um eine lokale Übergangszustandssuche. Im Vergleich zu den Eigenvektor folgenden Methoden, siehe TRIM, müssen die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Kernpositionen nicht zwingend bekannt sein. In der Methode selbst werden nur die ersten Ableitungen berechnet. Dadurch eignet sich die Methode besonders für große Systeme, bei denen die Berechnung der zweiten Ableitung sehr aufwändig oder schlichtweg nicht möglich ist. Die Lokalisierung des Übergangszustands kann dabei sowohl von einer "Versuchsstruktur" als auch von einem lokalen Minimum gestartet werden. Im folgenden Abschnitt wird zunächst die ursprüngliche Dimer Methode von G. Henkelman und H. Jónsson [44] dargestellt und anschließend die Verbesserungen, die von A. Heyden et al. [37] eingeführt wurden, behandelt.

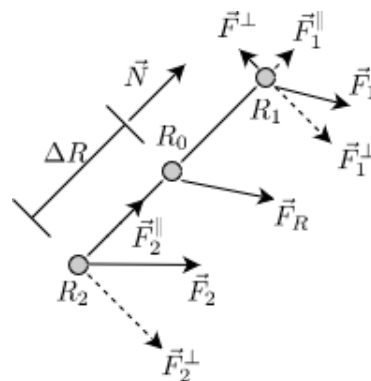


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der in der Dimer Methode verwendeten Größen, nachempfunden nach Referenz [44].

Bei der Dimer Methode wird ein Dimer definiert, welches aus zwei Bildern mit je $3N$ kartesischen Koordinaten besteht, wobei diese leicht um $2\Delta R$ verschoben sind, siehe Abbildung 2.3. Die Endpunkte des Dimers R_1 und R_2 ergeben sich also wie folgt:

$$R_1 = R_0 + \Delta R \vec{N}, \quad R_2 = R_0 - \Delta R \vec{N}. \quad (2.11)$$

Dabei stellt R_0 den Mittelpunkt des Dimers dar, während \vec{N} ein Einheitsvektor entlang der Dimer Achse ist. Die Methode umfasst zwei Schritte. Zunächst wird das Dimer so rotiert, dass die kleinste Krümmungsmode gefunden wird und anschließend wird es in Richtung des Übergangszustands bewegt. Hierfür müssen, anfangs und immer nachdem das Dimer bewegt wurde, die Energie des Dimers sowie die Kräfte, welche auf dieses wirken, berechnet werden. Diese ergeben sich aus den Energien und Kräften der beiden Endpunkte. Die Energie des Dimers ist dabei einfach die Summe der Energien der Endpunkte. Des Weiteren wird die Kraft F_R , die auf den Mittelpunkt des Dimers wirkt, als arithmetisches Mittel berechnet:

$$F_R = \frac{(F_1 + F_2)}{2}. \quad (2.12)$$

Weiterhin wird die Energie des Mittelpunkts über die Krümmung bestimmt:

$$C = \frac{(F_2 - F_1) \vec{N}}{2\Delta R} = \frac{E - 2E_0}{(\Delta R)^2}, \quad (2.13)$$

und daraus folgt

$$E_0 = \frac{E}{2} + \frac{\Delta R}{4} (F_1 - F_2) \vec{N}. \quad (2.14)$$

Durch dieses Vorgehen wird der Rechenaufwand reduziert, da die Energie und die Kraft, die auf den Mittelpunkt wirkt, nicht explizit mit quantenchemischen Methoden berechnet werden muss. Anhand von Gleichung 2.13 wird deutlich, dass das Rotieren des Dimers in die niedrigste Krümmungsmode äquivalent zur Minimierung der Energie des Dimers ist. Die Drehkraft, welche auf Bild 1 wirken soll, wird folgendermaßen berechnet:

$$F^\perp = F_1^\perp - F_2^\perp, \quad (2.15)$$

mit

$$F_i^\perp = F_i - (F_i \cdot \vec{N}) \vec{N}, \text{ für } i = 1, 2. \quad (2.16)$$

Der Vektor $\vec{\Theta}$, welcher parallel zu F^\perp und senkrecht zu \vec{N} liegt, und der Vektor entlang der Dimer Achse \vec{N} spannen die Rotationsebene auf. Für Bild 1 ergibt sich die neue Position nach einer Rotation um einen kleinen Winkel $d\theta$ wie folgt:

$$R_1^* = R + (\vec{N} \cos d\theta + \vec{\Theta} \sin d\theta) \Delta R. \quad (2.17)$$

Anschließend können die neue Orientierung des Dimers \vec{N}^* , die neue Position von Bild 2 sowie die Kräfte (F_1^* und F_2^*) berechnet werden. Zudem wird eine skalare Drehkraft, welche unabhängig vom Abstand des Dimers ist, definiert, um die Größe der Drehkraft entlang der Richtung der Rotation zu bestimmen:

$$F = \frac{F^\perp \Theta}{\Delta R}. \quad (2.18)$$

Die Änderung der Kraft F am Mittelpunkt mit dem Rotationswinkel θ kann über die Methode der finiten Differenzen angenähert werden:

$$F' = \frac{dF}{d\theta} \approx \left| \frac{F^* \Theta^* - F \Theta}{d\theta} \right|_{\theta=d \theta/2}. \quad (2.19)$$

Der Winkel, welcher benötigt wird, damit die Kraft F null wird, kann mit Hilfe der Newton Methode abgeschätzt werden:

$$\Delta\theta \approx \frac{F\Theta + F^* \Theta^*}{-2F'}. \quad (2.20)$$

Es zeigt sich jedoch, dass diese Abschätzung den Winkel systematisch überschätzt. Um das Resultat zu verbessern, muss die Energie des Dimers als Funktion des Rotationswinkel bekannt sein. Diese wird durch eine Taylorreihenentwicklung zweiter Ordnung angenähert, wodurch sich ein Ausdruck für den gewünschten Winkel ergibt:

$$\Delta\theta = -\frac{1}{2} \arctan\left(\frac{2F_{\theta=0}}{F'_{\theta=0}}\right). \quad (2.21)$$

Die Rotation wird so lange wiederholt bis die Kraft F kleiner als der vorgegebene Schwellwert ist oder eine maximale Anzahl an Rotationen durchgeführt wurde. Anschließend muss das Dimer in Richtung des Sattelpunkts bewegt werden. Die Kraft F_R , welche auf den Mittelpunkt wirkt, tendiert aber dazu das Dimer zu einem Minimum zu ziehen. Deshalb wird eine modifizierte Kraft verwendet, bei welcher die Kraft entlang der Dimer Achse invertiert wird:

$$F^\dagger = F_R - 2F^\parallel. \quad (2.22)$$

Jedoch kann es in konvexen Regionen der Potentialhyperfläche, beispielsweise wenn die Methode von einem Minimum aus gestartet wird, vorkommen, dass das Dimer sehr lange braucht um diese Region zu verlassen. Um dies zu beschleunigen, wird die Kraft, die auf den Mittelpunkt des Dimers wirkt, in den konvexen Regionen angepasst:

$$F^\dagger = \begin{cases} -F^\parallel & \text{für } C > 0 \\ F_R - 2F^\parallel & \text{für } C < 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

Nun kann das Newton Verfahren oder der *conjugate gradient* Algorithmus verwendet werden, um das Dimer in Richtung des Sattelpunkts zu bewegen. Heyden et al. verbesserte die Dimer Methode weiter, sodass sowohl der Rechenaufwand reduziert wird als auch die Methode stabiler ist. Zunächst wird der Gradient vom Mittelpunkt des Dimers anstatt von Bild 2 berechnet und stattdessen die Kraft, die auf Bild 2 wirkt, angenähert:

$$F_2 = 2F_R - F_1. \quad (2.24)$$

Dies reduziert zwar die Genauigkeit der Krümmung, aber gleichzeitig werden auch weniger Gradientenberechnungen bei der Rotation des Dimers benötigt. So müssen bei der ursprünglichen Dimer Methode 4 Kräfte (F_1, F_2, F_1^*, F_2^*) berechnet werden, während bei der *Improved* Dimer Methode nur die Kräfte (F_1, F_1^*) für Bild 1 benötigt werden. Zudem wird ausgenutzt, dass sich die Krümmung als Fourier Reihe schreiben lässt:

$$C = \frac{a_0}{2} + a_1 \cos 2\theta + b_1 \sin 2\theta, \quad (2.25)$$

mit den Fourier Koeffizienten

$$a_1 = \frac{C_{\theta=0} - C_{\theta=\theta_1} - 0.5F \sin(2\theta = \theta_1)}{1 - \cos(\theta = \theta_1)}, \quad (2.26)$$

$$b_1 = -\frac{1}{2}F, \quad (2.27)$$

$$a_0 = 2(C_{\theta=0} - a_1). \quad (2.28)$$

Um die minimale Krümmung des Dimers zu finden, muss es um folgenden Winkel rotiert werden:

$$\Delta\theta = \frac{1}{2} \arctan \frac{b_1}{a_1}. \quad (2.29)$$

Aufgrund des numerischen Rauschens wird nicht wie in der ursprünglichen Methode um einen kleinen Winkel rotiert, um anschließend $\Delta\theta$ zu bestimmen, sondern es wird ein Winkel abgeschätzt:

$$\theta_1 = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{F}{2C_{\theta=0}}\right). \quad (2.30)$$

Wenn θ_1 kleiner als ein bestimmter Schwellwert ist, z.B. 0,01, dann wird keine Rotation durchgeführt. Durch diese Änderung werden die Rotationswinkel $\Delta\theta$, die zu der niedrigsten Krümmung führen, deutlich besser vorher gesagt.

2.1.4 Trust region image minimization

Die *trust region image minimization* (TRIM) ist wie auch die Dimer Methode eine *single-ended* Methode. Im Gegensatz zur Dimer Methode muss jedoch die Hesse-Matrix bekannt sein. Anschließend wird die Energie entlang eines Eigenvektors der Hesse-Matrix maximiert, während sie für alle anderen minimiert wird. Hierfür wird eine "Bild-Funktion" \bar{f} verwendet. Diese hat sowohl den gleichen Gradienten als auch die gleiche Hesse-Matrix, unterscheidet sich jedoch im Vorzeichen der niedrigsten Eigenmode:

$$\bar{\lambda}_1 = -\lambda_1; \quad \bar{\theta}_1 = -\theta_1, \quad \bar{\lambda}_k = \lambda_k; \quad \bar{\theta}_k = \theta_k, \quad (2.31)$$

Hierbei sind die λ_k die Eigenwerte, die bei der Diagonalisierung der Hesse-Matrix erhalten werden können und θ_k sind die Komponenten des Gradienten entlang der Eigenvektoren v_k . Dies bedeutet, dass ein Minimum der Funktion $f(x)$ einem Sattelpunkt der zugehörigen "Bild-Funktion" $\bar{f}(x)$ entspricht und umgekehrt. Also kann der Sattelpunkt der Funktion $f(x)$ lokalisiert werden, indem die "Bild-Funktion" $\bar{f}(x)$ minimiert wird. Hier wird das *trust region* Verfahren verwendet. Bei diesem wird die Taylorreihenentwicklung zweiter Ordnung um die momentane Abschätzung x_c minimiert:

$$\min M(x) = f_c + g_c^\top \Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^\top G_c \Delta x, \quad (2.32)$$

mit

$$\Delta x = x - x_c, \quad (2.33)$$

wobei folgende Bedingung gilt:

$$\Delta x^\top \Delta x \leq h^2. \quad (2.34)$$

Es wird eine Kugel mit dem sogenannten *trust* Radius h definiert in der, die Annäherung, in diesem Fall die Taylorreihenentwicklung 2. Ordnung, adäquat ist. Das Verfahren der Lagrange Multiplikatoren führt zu der Schrittweite:

$$\Delta x(\mu) = -\frac{g_c}{G_c - \mu}. \quad (2.35)$$

Diese ist äquivalent zur Newton Schrittweite wenn gilt:

$$\Delta x(\mu) \leq h. \quad (2.36)$$

Ansonsten wird die Schrittweite so angepasst, dass diese dem *trust* Radius entspricht. Der Schritt also nur so weit ist wie man der Taylorreihenentwicklung vertraut. Anschließend kann man sowohl die Schrittweite als auch die Taylorreihenentwicklung in der diagonalen Darstellung schreiben:

$$\Delta x = \sum_k \zeta_k \nu_k, \quad (2.37)$$

$$M(x) = f_c + \sum_k m_k(\zeta_k), \quad (2.38)$$

mit

$$m_k(\zeta_k) = \theta_k \zeta_k + \frac{1}{2} \lambda \zeta_k^2, \quad (2.39)$$

sowie

$$\zeta_k = -\frac{\theta_k}{\lambda_k - \mu}. \quad (2.40)$$

Analog können ähnliche Ausdrücke für die Taylorreihenentwicklung und die Schrittweite der Bild-Funktion definiert werden:

$$\bar{M}(x) = \bar{f}_c - m_1(\zeta_1) + \sum_{k \neq 1} m_k(\zeta_k), \quad (2.41)$$

und

$$\overline{\Delta x} = \sum_k \overline{\zeta}_k v_k, \quad (2.42)$$

mit

$$\overline{\zeta}_1 = -\frac{\theta_1}{\lambda_1 + \overline{\mu}}, \quad \overline{\zeta}_k = -\frac{\theta_k}{\lambda_k - \overline{\mu}}. \quad (2.43)$$

Der einzige Unterschied besteht aus einem unterschiedlichen Vorzeichen für die imaginäre Mode. Mit Hilfe der Bild-Funktion wird, wie bereits erwähnt, gleichzeitig die Energie entlang eines Eigenvektors maximiert und für die anderen minimiert. Üblicherweise wird dabei die niedrigste imaginäre Mode verwendet, jedoch kann auch eine andere gewählt werden. Dabei müssen aber die Eigenvektoren nach jedem Schritt miteinander verglichen werden, um sicher zu stellen, dass die Energie entlang der richtigen Mode maximiert wird.

2.2 Modelle zur Berechnung von Oberflächenreaktionen

In folgendem Abschnitt werden mögliche Modelle zur Beschreibung von Oberflächenreaktionen, sowie die üblicherweise verwendeten Basissätze, miteinander verglichen. Der am häufigsten verwendete Ansatz ist die Verwendung einer periodischen Oberflächeneinheit zelle. Hierbei wird ein Molekül auf einer Oberfläche, die üblicherweise aus wenigen Schichten besteht, adsorbiert und periodische Randbedingungen in alle drei Raumrichtungen angewandt. Da im realen System keine Periodizität senkrecht zur Oberfläche vorliegt, muss ein ausreichend großes Vakuum in dieser Richtung benutzt werden, sodass keine Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen periodischen Bildern auftreten. Parallel zur Oberfläche kann zum Beispiel der Bedeckungsgrad der Oberfläche sowie die Wechselwirkungen der Adsorbate mit den Adsorbaten periodischer Bilder durch die Größe der Zelle reguliert werden. Hier muss bei der Untersuchung von Reaktionen darauf geachtet werden, dass die einzelnen Adsorbate nicht mit einem Adsorbat der benachbarten Zellen wechselwirken, da dadurch die berechnete Reaktionsbarriere unterschätzt werden kann. Für Rechnungen mit periodischen Oberflächeneinheiten werden üblicherweise ebene Wellen als Basissatz verwendet.

Eine Alternative, bei denen diese Probleme nicht auftreten, sind die Cluster Modelle. Dabei wird ein Cluster aus einer Oberfläche ausgeschnitten und anschließend ein Molekül darauf adsorbiert. Es werden keine periodischen Randbedingungen verwendet, wodurch die Wechselwirkung zwischen den Oberflächen bzw. zwischen den Adsorbaten verschiedener periodischer Bilder nicht auftritt. Jedoch müssen zum einen die äußeren Atome festgehalten

werden, um die Struktur der Oberfläche beizubehalten. Zum anderen können bei Rechnungen mit einem kleinen Modellsystem teilweise große systematische Fehler auftreten, da nicht das ganze System modelliert wird. Dies wird auch als *finite size effect* bezeichnet. Somit muss zunächst die geeignete Clustergröße bestimmt werden. Üblicherweise werden für diese Modelle atomzentrierte Basissätze wie zum Beispiel Gauß-Funktionen benutzt.

Sowohl für die atomzentrierten Basisfunktionen als auch für die ebenen Wellen werden nachfolgend die Grundlagen sowie Vor- und Nachteile zusammengefasst. Zu diesem Zweck wurden das Buchkapitel von Bylaska [45] über ebene Wellen sowie die Bücher von Reinhold [46] und Zülicke [47] für atomzentrierte Basissätze verwendet. Zunächst werden die ebenen Wellen diskutiert. Diese werden insbesondere bei quantenchemischen Rechnungen an Festkörpern mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet. Wenn die Atome in einem periodisch wiederholten Muster angeordnet sind, dann ist auch das Potential periodisch:

$$V(r) = V(r + R), \quad (2.44)$$

wobei R hier einen Zellvektor darstellt. Das Bloch Theorem gibt an, dass die Wellenfunktion, die eine Eigenfunktion der Schrödinger Gleichung ist, aus einer ebenen Welle sowie einer Funktion u , welche die gleiche Periodizität wie der Kristall besitzt, besteht:

$$\Psi_{nk}(r) = u_{nk}(r) \exp(ikr), \quad (2.45)$$

mit

$$u_{nk}(r) = u_{nk}(r + R). \quad (2.46)$$

Hier stellt n den Bandindex und k einen Vektor in der ersten Brillouin Zone dar. Bei Rechnungen mit periodischen Randbedingungen werden alle Eigenschaften wie z.B. die Ladungsdichte als Integral über die erste Brillouin Zone berechnet:

$$\rho(r) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_n \int_{BZ} f_{nk} |\Psi_{nk}|^2 dk. \quad (2.47)$$

Dieses Integral wird jedoch in der Praxis durch eine gewichtete Summe über k -Punkte angenähert:

$$\rho(r) \approx \sum_{nk} \omega_k f_{nk} |\Psi_{nk}|^2, \quad (2.48)$$

wobei Ω_{BZ} das Volumen der ersten Brillouin Zone, ω_{nk} die Gewichtung und f_{nk} die Besetzungszahl angibt. Die Brillouin Zonen sind symmetrische Polyeder im reziproken Raum. Hierbei stellt die erste Brillouin Zone den kleinsten Polyeder, eine Wigner-Seitz Zelle im reziproken Raum, dar. Die k-Punkte werden in der Methode nach Monkhorst und Pack [48] gleichmäßig in der ersten Brillouin Zone verteilt. Anschließend muss die Konvergenz der Eigenschaft in Bezug auf die Anzahl der k-Punkte überprüft werden, da diese von der Dichte des k-Punkte Gitters abhängt.

Für die periodische Funktion u werden ebene Wellen verwendet:

$$u_{nk} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_{Gnk} \exp(iGr), \quad (2.49)$$

wodurch sich folgender Ausdruck für die Wellenfunktion ergibt:

$$\Psi_{nk} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_{Gnk} \exp(iG + kr). \quad (2.50)$$

Ω stellt das Volumen der primitiven, realen Zelle, welches aus den primitiven Zellvektoren a_1 , a_2 sowie a_3 berechnet werden kann, c_{Gnk} die Expansionskoeffizienten und G die reziproken Gittervektoren dar. In der Praxis werden nicht alle ebenen Wellen berücksichtigt, sondern nur solche, für welche die kinetische Energie kleiner als ein gewählter Schwellenwert ist:

$$\frac{1}{2} |G + k|^2 < E_{\text{Cutoff}}. \quad (2.51)$$

Deshalb ergibt sich die Qualität der Basis aus dem gewählten Schwellenwert. Je höher er ist, desto mehr ebene Wellen werden berücksichtigt. Die reziproken Gittervektoren werden so bestimmt, dass sie die Periodizität des Gitters aufweisen und sind folgendermaßen definiert:

$$G_{i_1, i_2, i_3} = \left(i_1 - \frac{N_1}{2}\right) b_1 + \left(i_2 - \frac{N_2}{2}\right) b_2 + \left(i_3 - \frac{N_3}{2}\right) b_3, \quad (2.52)$$

mit den primitiven reziproken Gittervektoren

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{\Omega}, \quad b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{\Omega}, \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{\Omega}. \quad (2.53)$$

N_1 , N_2 und N_3 geben die Größe des Gitters an, während i_1 , i_2 und i_3 natürliche Zahlen bis N_1 , N_2 bzw. N_3 sind. Zu diesem kann ein Gitter im realen Raum definiert werden, welches doppelt so groß ist:

$$r_{i_1, i_2, i_3} = \left(\frac{i_1}{N_1} - \frac{1}{2} \right) a_1 + \left(\frac{i_2}{N_2} - \frac{1}{2} \right) a_2 + \left(\frac{i_3}{N_3} - \frac{1}{2} \right) a_3. \quad (2.54)$$

Zwischen den beiden Räumen kann nun mit einer inversen diskreten Fouriertransformation gewechselt werden:

$$f(r_{i_1, i_2, i_3}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \sum_{j_3=1}^{N_3} F(G_{j_1, j_2, j_3}) e^{iG_{j_1, j_2, j_3} \cdot r_{i_1, i_2, i_3}}, \quad (2.55)$$

$$F(G_{i_1, i_2, i_3}) = \frac{\sqrt{\Omega}}{N_1 N_2 N_3} \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \sum_{j_3=1}^{N_3} f(r_{j_1, j_2, j_3}) e^{-iG_{j_1, j_2, j_3} \cdot r_{i_1, i_2, i_3}}. \quad (2.56)$$

Jedoch skalieren diese Transformationen mit N^2 , wobei N die Anzahl der ebenen Wellen angibt. Dies ist besonders aufwendig, da die Anzahl der ebenen Wellen, die für die Berechnungen benötigt werden, eine Größenordnung größer als die minimale Basis für atomzentrierte Basisfunktionen ist. Deshalb werden diese Umwandlungen in der Praxis mit Hilfe von schnellen Fouriertransformationen berechnet. Dieser Algorithmus skaliert nur mit $N \log(N)$, wodurch die Transformationen sehr effizient sind. Der daraus resultierende Vorteil ist, dass verschiedene Teile der Rechnung entweder im reziproken oder realen Raum besonders effizient sind und die Rechnung immer in dem bevorzugten Raum durchgeführt werden kann. So wird beispielsweise die kinetische Energie einfach im reziproken Raum berechnet, während das Austauschkorrelationspotential einfach im realen Raum berechnet werden kann. Ein weiterer Vorteil der ebenen Wellen ist, dass diese unabhängig von den Positionen der Atome sind, da die ebenen Wellen homogen im Raum, in der gewählten Einheitszelle verteilt sind, wodurch es zu keinem Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) wie bei atomzentrierten Basissätzen kommt. Jedoch entsteht durch die homogene Verteilung im Raum auch ein Nachteil, denn die ebenen Wellen sind auch im Vakuum verteilt, wodurch eine Erhöhung des Vakuums einen größeren Basissatz und dadurch einen erhöhten Rechenaufwand bedeutet. Ein großer Nachteil bei der Verwendung von ebenen Wellen ist, dass die kernnahen Elektronen nicht explizit in der Rechnung berücksichtigt werden, da eine enorme Anzahl an ebenen Wellen benötigt werden würde, um die stark oszillierende Wellenfunktion in Kernnähe zu repräsentieren. Diese Oszillationen treten auch für Valenzorbitale in der Nähe des Kerns auf. Da aber die kernnahen Regionen für die meisten Eigenschaften sowie für die chemische Bindung kaum eine Rolle spielen, werden Pseudopotentiale verwendet, die die kernnahen Regionen ersetzen. So ist die Pseudo-Wellenfunktion außerhalb eines Kernradius identisch mit der "wahren" Wellenfunktion, während innerhalb des Kernradius die Wellenfunktion keine Knoten aufweist. Hier gibt es unterschiedliche Methoden, wie zum Beispiel die *ultra-weak pseudopotentials* [49] oder auch die *projector augmented wave* Methode [50] bei

der die Knoten Struktur der Wellenfunktion rekonstruiert wird. Des Weiteren ist auch die Berechnung von exaktem Austausch und somit die Verwendung von Hybridfunktionalen mit ebenen Wellen mit periodischen Randbedingungen sehr aufwändig, da die Austauschwechselwirkung nur sehr langsam mit dem Abstand abfällt.

Die atomzentrierten Basissätze werden nachfolgend diskutiert. Diese werden insbesondere für die Berechnung von Molekülen mit Dichtefunktionaltheorie oder (post-)Hartree-Fock Methoden verwendet. Zum einen eignen sich die Slater-Funktionen (Slater-type orbitals; STO), welche zwar das physikalische Verhalten der Atomorbitale korrekt wiedergeben, aber die Berechnung von Mehrzentrenintegralen erschweren. Zum anderen werden Gauß-Funktionen (Gaussian-type orbitals, GTO) verwendet:

$$R_{nl}^{STO}(r) = Cr^{(n-1)} \exp(-\zeta_{nl}r), \quad (2.57)$$

$$R_{nGl}^{GTO}(r) = C' r^{(n_G-1)} \exp(-\zeta_{nGl}r^2). \quad (2.58)$$

Diese haben den Vorteil, dass ein Produkt aus Gauß-Funktionen wieder eine Gauß-Funktion ergibt. Dadurch können Mehrzentrenintegrale einfacher berechnet werden. Jedoch weisen die Gauß-Funktionen nicht das richtige physikalische Verhalten auf. So fallen sie bei $r \rightarrow \infty$ zu schnell ab und besitzen bei $r = 0$ keine Spitze. Aus diesem Grund werden mehrere Gauß-Funktionen linearkombiniert. Diese sogenannten kontrahierten Gauß-Funktionen stellen eine gute Näherung für Atomorbitale dar. Im Allgemeinen werden die Basissätze nach der Anzahl der Basisfunktionen klassifiziert. Bei einem minimalen Basissatz, Single-Zeta-Basis (SZ), wird eine Gauß-Funktion pro Atomorbital verwendet. Diese Basissätze sind sehr unflexibel und erlauben nur eine grobe, qualitative Beschreibung. Um dies zu verbessern, müssen mehrere Basisfunktionen mit unterschiedlichem Exponent pro Atomorbital verwendet werden. So werden bei einer Triple-Zeta-Basis (TZ) drei Basisfunktionen verwendet. Da aber der Rechenaufwand mit der Größe des Basissatz stark ansteigt und für die Beschreibung einer chemischen Bindung die kernnahen Orbitale weniger relevant sind als die Valenzorbitale, werden häufig nur für die Valenzorbitale mehrere Basisfunktionen verwendet. Die Double-Zeta-Valence-Basis (DZV), auch Split-Valence-Basis (SV) genannt, ist ein Beispiel hierfür. Damit ein quantitatives Ergebnis erzielt werden kann, muss zusätzlich die Deformation der Ladungsverteilung bei einer chemischen Bindung beschrieben werden. Dafür werden sogenannte Polarisationsfunktionen benötigt, welche aus Funktionen mit höherer Bahndrehimpulsquantenzahl als die höchste Bahndrehimpulsquantenzahl der Valenzschale bestehen. Diese werden mit einem P gekennzeichnet.

Die atomzentrierten Basisfunktionen haben einige Vorteile im Vergleich zu den ebenen Wellen. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Anzahl der Basisfunktionen, die benötigt werden, um das System ausreichend genau zu beschreiben, üblicherweise eine Größenordnung kleiner als die Anzahl an ebenen Wellen. Zudem kann exakter Austausch mit atomzentrierten Basisfunktionen deutlich einfacher berechnet werden als mit ebenen Wellen. Des Weiteren können auch die kernnahen Elektronen in den Rechnungen berücksichtigt werden und ein Pseudopotential muss nicht unbedingt verwendet werden, wobei auch hier bei atomzentrierten Basissätzen für schwere Elemente effektive Kernpotentiale (*effective core potentials*, ECP) verwendet werden, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Außerdem kann anders als bei den ebenen Wellen für chemische interessante Regionen eine größere Basis, beispielsweise für das Metallzentrum einer Komplexverbindung, verwendet werden, während für den Rest eine kleinere Basis benutzt wird. Die beiden größten Nachteile bei den atomzentrierten Basisfunktionen sind zum einen der Basissatz superpositions Fehler, der bei ebenen Wellen nicht auftritt, und zum anderen, dass der Basissatz nicht einfach verbessert werden kann und auch nicht universell für jedes Atom verwendbar ist. So werden bereits seit mehreren Jahren verschiedene Basissätze für verschiedene Atome entwickelt, wohingegen die Genauigkeit der Basis bei ebenen Wellen durch einen einzigen Parameter, den Schwellwert der Energie (Gleichung 2.51), gegeben ist.

2.3 Thermodynamische Korrekturen

Die in dieser Arbeit verwendete Dichtefunktionaltheorie wird verwendet um Prozesse auf molekularer Ebene zu studieren. Jedoch werden in Experimenten nur in Einzelfällen einzelne Moleküle untersucht. Stattdessen hängen die beobachteten makroskopischen Eigenschaften von einem Ensemble von Molekülen ab. Um diese zu beschreiben, müssen die Gesetze der Thermodynamik angewandt werden. Für die Beschreibung des Verhaltens eines Systems werden thermodynamische Zustandsgrößen wie zum Beispiel die Entropie oder die freie Energie benötigt. Für die in diesem Kapitel erläuterten thermodynamischen Zusammenhänge wurde das Buch von Cramer [51] verwendet. In der Chemie werden Reaktionen üblicherweise unter konstantem Druck sowie konstanter Temperatur durchgeführt. Für die Berechnung der verrichteten Arbeit unter diesen Bedingungen wird die Gibbs-Energie verwendet, welche wie folgt definiert ist:

$$G(T, p) = H(T) - TS(T, p). \quad (2.59)$$

Diese kann mit Hilfe der Enthalpie H sowie der Entropie S bestimmt werden. Dabei kann die Enthalpie wie folgt ausgedrückt werden:

$$H(T) = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPE}} + \int_0^T c_p dT. \quad (2.60)$$

Sie setzt sich also zusammen aus der elektronischen Energie und der Nullpunktsschwingungsenergie E_{ZPE} , welche zusammen als innere Energie U definiert sind, sowie einem Integral über die isobare Wärmekapazität, welche als Summe von Translations-, Rotations-, Vibrations- und elektrischen Beiträgen sowie einem Term k_B , um die isochore zur isobaren Wärmekapazität zu transformieren, geschrieben werden kann:

$$c_p = k_B + c_{V, \text{trans}} + c_{V, \text{rot}} + c_{V, \text{vib}} + c_{V, \text{elec}}. \quad (2.61)$$

Hierbei ist $c_{V, \text{trans}} = \frac{3}{2} k_B$, während $c_{V, \text{rot}}$ entweder 0 für Atome, k_B für lineare Moleküle oder $\frac{3}{2} k_B$ für nichtlineare Moleküle ist. Außerdem wird angenommen, dass der Beitrag der elektronischen Wärmekapazität 0 ist. Des Weiteren enthält die vibratorische Wärmekapazität für lineare Moleküle $3N - 5$ und für nichtlineare Moleküle $3N - 6$ Freiheitsgrade und kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\int_0^T c_{V, \text{vib}} dT = \sum_i \frac{\epsilon_i}{\exp\left(\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.62)$$

wobei ϵ_i die Energie der Schwingung angibt. Neben der Enthalpie H muss auch noch die Entropie S bestimmt werden. Diese kann ähnlich wie die Wärmekapazität auch als Summe ausgedrückt werden:

$$S(T, p) = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} - k_B \ln\left(\frac{p}{p^0}\right). \quad (2.63)$$

Um nun die einzelnen Beiträge berechnen zu können, macht man sich die Zustandssumme, eine fundamentale Größe in der statistischen Thermodynamik, zu Nutze. Hier wird sich auf das kanonische Ensemble beschränkt. Es handelt sich dabei um die Gesamtheit aller Systeme, welche aus N Teilchen in einem Volumen V bestehen und mit einem Reservoir im thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur T stehen. Mit Hilfe der kanonischen Zustandssumme ergibt sich folgender Ausdruck für die Entropie:

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}. \quad (2.64)$$

Die kanonische Zustandssumme selbst ist wie folgt definiert:

$$Q(N, V, T) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i(N, V)}{k_B T}\right). \quad (2.65)$$

Anschließend wird die ideale Gas-Näherung angewandt. Da beim idealen Gas die Teilchen nicht miteinander wechselwirken, kann die Zustandssumme umgeformt werden:

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \frac{1}{N!} \sum_i \exp\left(-\frac{[\epsilon_{i,1}(V) + \epsilon_{i,2}(V) + \dots + \epsilon_{i,N}(V)]}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{N!} \left[\sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i(V)}{k_B T}\right) \right]^N \\ &= \frac{q(V, T)^N}{N!}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Dabei handelt es sich bei $\epsilon_{i,n}$ um die Energie des Teilchen n im Zustand i . Dies kann weiter vereinfacht werden, indem die Summe nicht mehr über individuelle Zustände, sondern über diskrete Energieniveaus geführt wird. Hier gibt g_i die Entartung der Energieniveaus an. Außerdem ergibt sich der Faktor $\frac{1}{N!}$ aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Zuletzt kann die kanonische Zustandssumme als Produkt von molekularen Zustandssummen q geschrieben werden. Ähnlich wie bei der Entropie kann auch diese in verschiedene Beiträge aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} q(V, T) &= g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i(V)}{k_B T}\right) \\ &= \left[\sum_i^{\text{trans}} g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i(V)}{k_B T}\right) \right] \left[\sum_j^{\text{rot}} g_j \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right) \right] \\ &\quad \left[\sum_k^{\text{vib}} g_k \exp\left(-\frac{\epsilon_k}{k_B T}\right) \right] \left[\sum_l^{\text{elec}} g_l \exp\left(-\frac{\epsilon_l}{k_B T}\right) \right] \\ &= q_{\text{trans}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{elec}}(T). \end{aligned} \quad (2.67)$$

Anschließend können die einzelnen Beiträge für die molekulare Zustandssumme und daraus resultierend auch die Entropie bestimmt werden. Für die translatorische Energie wird angenommen, dass sich das Teilchen wie ein Teilchen im Kasten verhält. Daraus folgt dann folgender Ausdruck für die translatorische Entropie:

$$S_{\text{trans}} = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{p^0} \right] + \frac{5}{2} \right\}. \quad (2.68)$$

Dabei wird diese zunächst für einen Standardzustand $p^0 = 1$ bar berechnet und kann anschließend auf einen anderen Druck extrapoliert werden, siehe auch Gleichung 2.63. Für den Fall der Rotation wird das Modellsystem des starren Rotator gelöst und die erhaltenen Energieniveaus verwendet um die Rotationsentropie zu bestimmen:

$$S_{\text{rot}} = \begin{cases} 0, & \text{Atome} \\ k_B \left[\ln \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right) + 1 \right], & \text{lineare Moleküle} \\ k_B \left[\ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right], & \text{nichtlineare Moleküle} \end{cases} \quad (2.69)$$

Hier müssen die drei Fälle unterschieden werden. Während die Rotationsentropie für Atome 0 ist, gibt es noch Ausdrücke für lineare und nichtlineare Moleküle. I gibt hier das Trägheitsmoment an, während σ die Symmetriezahl, also die Anzahl der Rotationen, welche das Molekül auf sich selbst abbilden, darstellt. Beispielsweise ist die Symmetriezahl für das Molekül Methan, welches Tetraedersymmetrie aufweist, 12. Für die vibratorische Entropie wird davon ausgegangen, dass jede Schwingung näherungsweise als harmonischer Oszillator beschrieben werden kann, wodurch sich die Entropie wie folgt ausdrücken lässt:

$$S_{\text{vib}} = k_B \sum_i \left[\frac{\epsilon_i}{k_B T \left(\exp \left(\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right) - 1 \right)} - \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right) \right) \right]. \quad (2.70)$$

Die Summe läuft ähnlich wie oben im Falle von linearen Molekülen über $3N - 5$ Freiheitsgrade, wohingegen bei nichtlinearen Molekülen über $3N - 6$ Freiheitsgrade summiert werden muss. Zuletzt muss noch der elektronische Teil der Entropie bestimmt werden. Hier wird nur die Energie des Grundzustands berücksichtigt, da die angeregten Zustände bei deutlich höheren Energien liegen und nur bei Temperaturen von mehreren Tausend Kelvin einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Zustandssumme leisten. Damit ergibt sich für die elektronische Entropie, dass diese nur im Falle einer Entartung des Grundzustands, also bei offenschaligen Molekülen mit einer Spinnultiplizität > 1 , ungleich 0 ist:

$$S_{\text{elec}} = k_B \ln(2S + 1). \quad (2.71)$$

Damit kann nun die Gibbs-Energie eines Moleküls in der idealen Gas-Näherung berechnet werden. Um die Gibbs-Energie eines adsorbierten Moleküls auf der Oberfläche zu berechnen, werden häufig alle $3N$ Freiheitsgrade des Adsorbates als harmonische Schwingungen behandelt, da das Adsorbat oftmals keine Translations- bzw. Rotationsfreiheitsgrade mehr hat. Damit ergibt sich für die innere Energie nachfolgender Ausdruck:

$$U(T) = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPE}} + \sum_i \frac{\epsilon_i}{\exp\left(\frac{\epsilon_i}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}. \quad (2.72)$$

Die Entropie kann nach Gleichung 2.70 berechnet werden. Anschließend kann die Helmholtz-Energie bestimmt werden:

$$F(T) = U(T) - TS(T). \quad (2.73)$$

Um nun die Gibbs-Energie zu erhalten, muss noch der pV Term zur Helmholtz Energie dazu addiert werden. Es zeigt sich jedoch, dass dieser Term sehr klein ist und vernachlässigt werden kann [52].

3 Berechnung von Reaktionsbarrieren mit periodischer DFT im Rahmen des Graphenwachstums mittels CVD

Die Dichtefunktionaltheorie erlaubt es, auf atomarer Ebene verschiedene Elementarreaktionen zu untersuchen und die Reaktionsbarrieren dieser zu berechnen. Mit Hilfe dieser Barrieren können dann nach der Theorie des Übergangszustands Reaktionsraten abgeschätzt werden. Diese werden nachfolgend als Basis für die kinetische Modellierung des Graphenwachstums auf Kupfer von meinen Projektkollegen [35, 36] verwendet. Da die Barriere bei der Berechnung der Reaktionsraten im Argument der Exponentialfunktion steht, ist es wichtig, diese möglichst genau zu bestimmen, denn schon kleine Änderungen können die Reaktionsrate um eine Größenordnung ändern. Alle Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit dem *vienna ab-initio simulation package* (VASP) [53, 54] durchgeführt. In den nachfolgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Reaktionsbarrieren diskutiert.

3.1 Konvergenztests

Zunächst muss bei quantenchemischen Rechnungen, die ebene Wellen als Basissatz verwenden, die Konvergenz bezüglich der k-Punkte sowie die Größe der Basis, die durch den gewählten Schwellenwert für die kinetische Energie der ebenen Wellen bestimmt wird, überprüft werden. Hierbei muss immer ein gewisser Kompromiss eingegangen werden. Auf der einen Seite sollen die quantenchemischen Rechnungen so genau wie möglich sein. Jedoch steigt auf der anderen Seite der Rechenaufwand mit der Anzahl der k-Punkte linear an. Zudem erhöht sich der Rechenaufwand auch durch das Verwenden einer größeren Basis. Diese Konvergenztests wurden in der Form von *Single-point* Rechnungen an dem kubisch flächenzentrierten Gitter von Kupfer durchgeführt, wobei nur ein einzelnes Kupferatom in der Elementarzelle benötigt wird. Als Gitterkonstante wurden 3.6 Å verwendet, während PBE [55–58] mit der D3 Dispersion Korrektur von Grimme [59] als Funktional gewählt wurde. In Abbildung 3.1 ist

die Konvergenz der Energie mit dem kinetischen Energie Schwellenwert zu sehen. Für diese Rechnungen wurde ein $11 \times 11 \times 11$ k-Punkte Gitter nach Monkhorst-Pack benutzt.

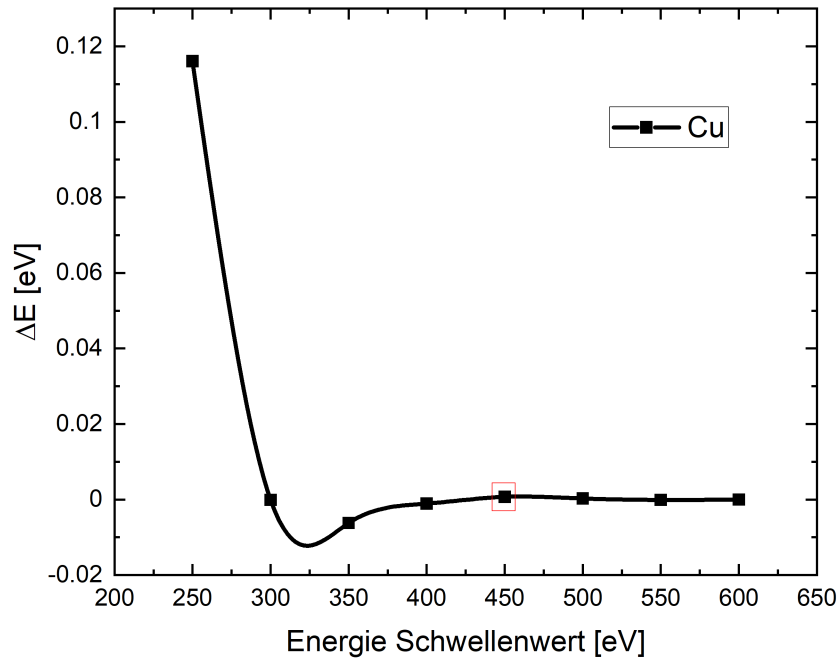


Abbildung 3.1: Konvergenz der Energie mit dem kinetischen Energie Schwellenwert für das kubisch flächenzentrierte Gitter von Kupfer. Die Energiedifferenz berechnet sich wie folgt: $\Delta E = E(x) - E(x = 600)$, wobei x hier den gewählten Energie Schwellenwert angibt.

Wie aus Abbildung 3.1 hervorgeht, ist die Energie bereits bei einem Schwellenwert von 450 eV konvergiert. Weshalb für nachfolgende Rechnungen immer dieser Schwellenwert verwendet wird. Im nächsten Schritt wurde die Konvergenz im Bezug auf das k-Punkte Gitter untersucht. Diese ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Dabei wurden die selben Einstellungen für die Rechnungen wie oben verwendet.

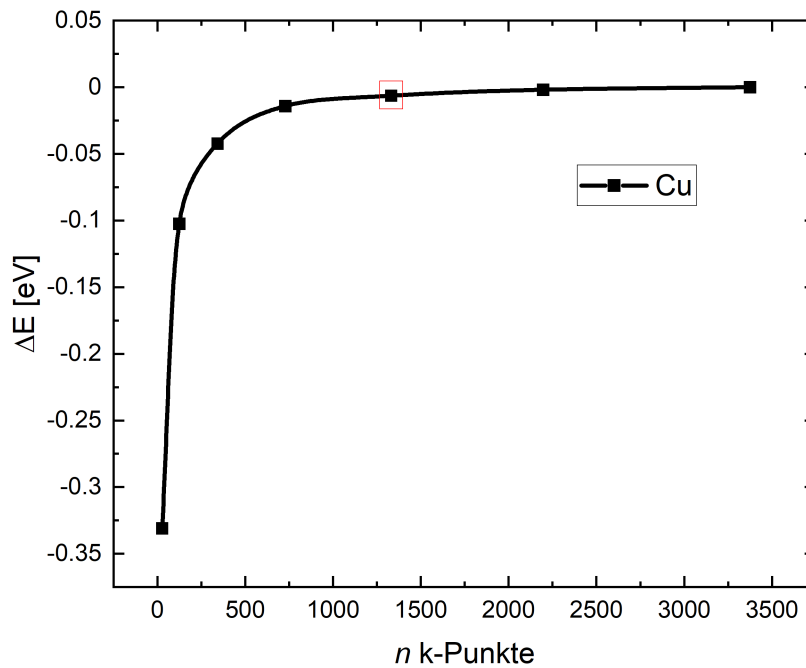


Abbildung 3.2: Konvergenz der Energie in Abhängigkeit der Anzahl der verwendeten k-Punkte für das kubisch flächenzentrierte Gitter von Kupfer. Die Energiedifferenz berechnet sich wie folgt: $\Delta E = E(x) - E(x = 3375)$, wobei x hier die Anzahl der k-Punkte angibt.

Es wird ersichtlich, dass für die Konvergenz der Energie mindestens 1331 k-Punkte benötigt werden. Damit der Rechenaufwand nicht zu groß wird, wurde hier ein $11 \times 11 \times 11$ k-Punkte Gitter für weitere Rechnungen gewählt. Um anschließend eine Modellstruktur für die Cu(111) Oberfläche zu generieren, muss noch die Zellkonstante für die gewählten Einstellungen optimiert werden. In Abbildung 3.3 wurde die Energie in Abhängigkeit der Zellkonstante aufgetragen.

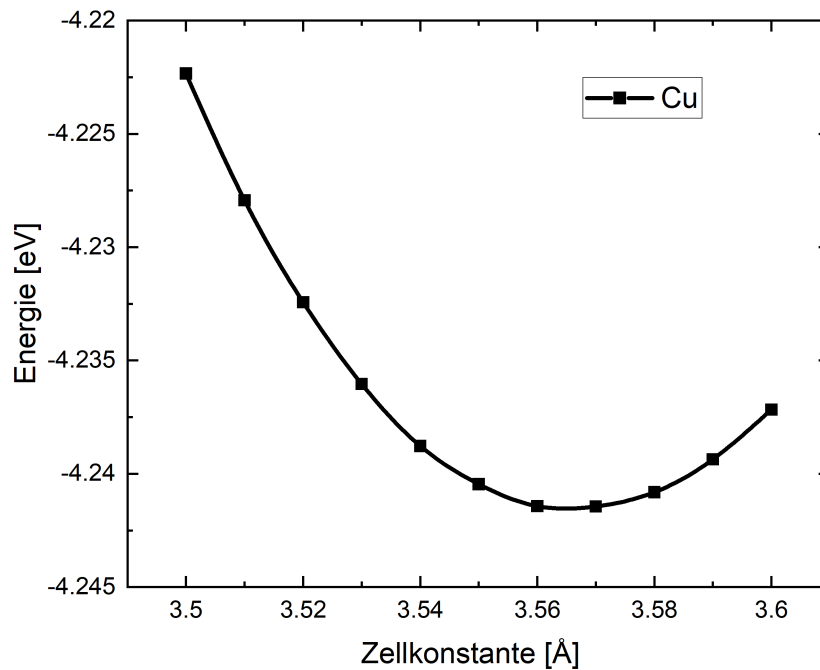


Abbildung 3.3: Energie des kubisch flächenzentrierten Gitters von Kupfer in Abhängigkeit der Zellkonstante für das PBE-D3 Funktional.

Aus den Rechnungen resultiert, dass die optimierte Zellkonstante 3.561 \AA ist. Im Vergleich zum Experiment, in dem eine Zellkonstante von 3.597 \AA [60] beobachtet wird, ist die Abweichung 1 %. Die gleiche Rechnung wurde auch mit dem BEEF-vdW Funktional [61], welches neben dem PBE-D3 Funktional in dieser Arbeit verwendet wurde, durchgeführt. Hierbei ergibt sich eine Zellkonstante von 3.654 \AA und damit eine Abweichung von 1 % zum Experiment.

3.2 Reaktionen kleiner Spezies

Details der Rechnungen

Wie bereits erwähnt, wurden alle Rechnungen mit VASP durchgeführt. Es wurden sowohl das PBE-Funktional zusammen mit der Dispersion Korrektur D3 nach Grimme sowie das BEEF-vdW Funktional benutzt, wobei einige der Berechnungen mit dem BEEF-vdW Funktional von Ilya Popov durchgeführt wurden. Die Kernelektronen wurden mit der *projector augmented wave method* beschrieben. Als Energie Schwellenwert wurden 450 eV verwendet. Die Kupferoberfläche wurde mit Hilfe einer 3×3 Einheitszelle, die 4 Schichten umfasst, modelliert. Dabei wurden die untersten beiden Schichten festgehalten, während die obersten beiden

Schichten sowie die adsorbierten Spezies mit dem Verfahren der konjugierten Gradienten relaxiert wurden. Um sicherzustellen, dass die periodischen Bilder nicht miteinander wechselwirken, wurde ein Vakuum von mindestens 12 \AA verwendet. Zudem wurde ein $6 \times 6 \times 1$ k-Punkte Gitter nach Monkhorst und Pack benutzt. Die verwendete Oberflächeneinheit zelle ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

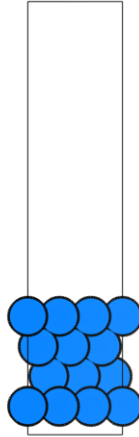


Abbildung 3.4: Die für die Reaktionen kleiner Spezies verwendete Oberflächeneinheit zelle. Hier sind die Kupferatome blau dargestellt. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.

Alle Reaktionen wurden auf Basis individueller Spezies berechnet. Das heißt bei einer Reaktion bei der zwei (oder mehr) Spezies beteiligt sind, wird kein Anfangs bzw. Endzustand verwendet bei dem beide gleichzeitig adsorbiert sind, um die Barriere zu berechnen, sondern die Barriere wird wie folgt berechnet:

$$E_A = E_{TS} - E_{\text{Spezies1}} - E_{\text{Spezies2}} + E_{\text{Cu}}. \quad (3.1)$$

Hier stellt E_{TS} die Energie des Übergangszustands, E_{Spezies1} bzw. E_{Spezies2} die Energie der individuell adsorbierten Spezies 1 bzw. 2, und E_{Cu} die Energie der Kupferoberfläche dar. Dieses Verfahren wurde verwendet, um den Coadsorptionsfehler, also der Fehler, der durch die Wechselwirkung zweier Spezies mit dem benachbarten periodischen Bild entsteht, zu verringern. Dieser Fehler ist sehr groß, wenn der Abstand zwischen einem Adsorbat und einem Adsorbat des benachbarten periodischen Abbildes sehr klein ist. Dies wird noch einmal ausführlich am Beispiel der Reaktion $C_2 + \text{Graphene}$ diskutiert, siehe Kapitel 3.3. Sofern nicht explizit erwähnt, werden in den folgenden Rechnungen immer diese Einstellungen verwendet.

Adsorptionsenergien kleiner Spezies

Wie bereits oben erwähnt, läuft das Wachstum von Graphen über chemische Gasphasenabscheidung auf Kupfer über Oberflächendiffusion [16, 19] ab. Es wurden keine Prozesse, die unter der Oberfläche ablaufen könnten, berücksichtigt. Der erste Schritt in dem Graphenwachstum via CVD ist die Dehydrogenierung der am häufigsten verwendeten Kohlenstoffquelle Methane. Anschließend können verschiedene kleine Spezies auf der Cu(111) Oberfläche gebildet werden. Dieses Kapitel beschränkt sich auf die Bildung bzw. den Zerfall von Spezies bis zu C_2H_2 sowie die Diffusion dieser kleinen Spezies auf der Oberfläche. Zunächst werden die energetisch günstigsten Positionen, an denen die jeweilige Spezies adsorbiert werden, gesucht. Die Adsorptionsenergie berechnet sich dabei wie folgt:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Adsorbat+Cu}} - E_{\text{Adsorbat}} - E_{\text{Cu}}, \quad (3.2)$$

wobei $E_{\text{Adsorbat+Cu}}$ die Energie des Adsorbats auf der Oberfläche, E_{Adsorbat} die Energie des Adsorbates in der Gasphase, und E_{Cu} die Energie der Kupferoberfläche darstellt. Es kommen vier mögliche Adsorptionspositionen in Frage, nämlich fcc, hcp, top, sowie die verbrückende (*bridge*) Position. In Tabelle 3.1 werden die Adsorptionsenergien der verschiedenen kleinen Spezies gezeigt. Des Weiteren sind in Abbildung 3.5 die Strukturen von CH_4 , CH_3 sowie C_2H auf der Cu(111) Oberfläche dargestellt.

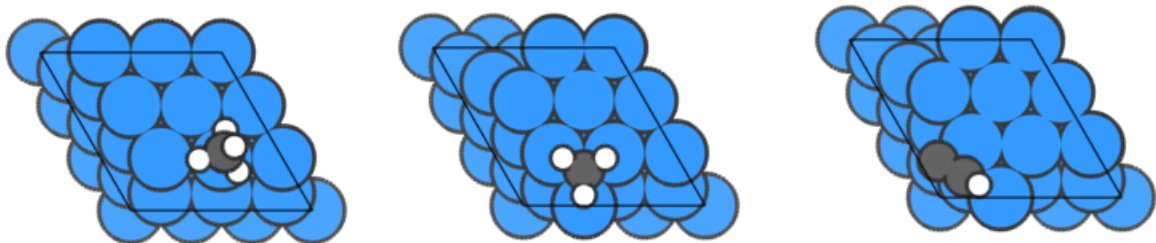


Abbildung 3.5: Die Strukturen von CH_4 , CH_3 und C_2H auf der Cu(111) Oberfläche. In dieser Abbildung sind die Kupferatome blau, die Kohlenstoffatome grau und die Wasserstoffatome weiß dargestellt. Dies wird in weiteren Abbildungen beibehalten.

Tabelle 3.1: Adsorptionsenergien [eV] verschiedener kleiner Spezies auf Cu(111) in Abhängigkeit der Adsorptionsposition, die mit dem PBE-D3 Funktional berechnet wurden. Wenn für eine Position keine Adsorptionsenergie angegeben wurde, so wurde mindestens eine imaginäre Frequenz gefunden. Es handelt sich also folglich nicht um ein Minimum.

	fcc	hcp	top	bridge
CH ₄	-	-	-0.29	-
CH ₃	-1.81	-1.81	-	-
CH ₂	-3.37	-3.34	-	-
CH	-5.20	-5.15	-	-
C	-4.98	-4.91	-	-
H	-2.60	-2.60	-	-
H ₂	-0.14	-0.14	-0.14	-0.14

Zudem wurden die Adsorptionsenergien auch für C_2 (-6.20 eV), C_2H (-4.26 eV) sowie C_2H_2 (-1.59 eV) berechnet, wobei diese in fcc-hcp Position adsorbiert sind. Für C_2H sind 2 verschiedene Konfigurationen möglich. Es kann bei gleicher Energie entweder die CH Gruppe in hcp Position adsorbiert sein oder das Kohlenstoffatom. Auffällig ist, dass, bis auf Methan und Wasserstoff, für alle Spezies die Adsorption nur in fcc oder hcp Positionen stabil ist, während für die top bzw. bridge Positionen imaginäre Frequenzen beobachtet werden. Dabei sind die Adsorptionsenergien von fcc und hcp fast identisch. Dies kann damit erklärt werden, dass sich beide Positionen nur darin unterscheiden, ob sich das Kupferatom direkt unter dem Adsorbat in der zweiten Schicht im Fall von hcp, oder dritten Schicht, im Fall von fcc, befindet. Für die hcp Position werden leichte repulsive Wechselwirkungen beobachtet und die Adsorption ist etwas ungünstiger als für die fcc Position. Zudem zeigt sich, dass mit abnehmendem Wasserstoffanteil die Adsorption günstiger wird. Durch die Abgabe von Wasserstoff kann das Kohlenstoffatom eine neue Bindung mit dem Kupfer ausbilden und die Adsorption wird stärker, wohingegen für das Kohlenstoffatom alleine keine vierte Bindung mit dem Metall ausgebildet wird, wodurch die Adsorption nicht günstiger wird. Die Adsorptionsenergien skalieren für die CH_x , mit $x = 1, 2, 3, 4$ Spezies linear mit dem Wasserstoffgehalt. Dies wurde bereits vorher in der Literatur beobachtet [62]. Die hier berechneten Energien der CH_x Spezies unterscheiden sich zwar um etwa 0.5 eV, aber diese sind stark von dem gewählten Oberflächenmodell (in der Literatur werden nur drei Schichten benutzt) und verwendeten DFT-Funktional (rPBE) abhängig. Wichtig ist jedoch, dass die gleichen Trends beobachtet werden können. Methan und Wasserstoff zeigen eine sehr schwache Adsorption. Dies kann damit erklärt werden, dass es sich bei den Wechselwirkungen mit der Oberfläche hauptsächlich um Dispersionswechselwirkungen handelt und keine Bindung mit der Oberfläche

ausgebildet wird. Die Adsorptionsenergie gibt zudem Aufschluss über die Lebensdauer τ einer Spezies auf der Oberfläche. Nach Frenkel [63] kann diese folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$\tau = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{-E_{\text{ads}}}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und k_B die Boltzmann Konstante darstellen. In Tabelle 3.2 sind die abgeschätzten Lebensdauern bei 1000 K bzw. 1300 K, typische Temperaturen für das Wachstum von Graphen auf Kupfer, für die verschiedenen Spezies gegeben.

Tabelle 3.2: Lebensdauer τ [s] verschiedener kleiner Spezies auf der Kupferoberfläche bei Temperaturen von 1000 K bzw. 1300 K.

	$\tau(T = 1000 \text{ K})$	$\tau(T = 1300 \text{ K})$
CH ₄	$1.39 \cdot 10^{-12}$	$4.91 \cdot 10^{-13}$
CH ₃	$6.36 \cdot 10^{-5}$	$3.84 \cdot 10^{-7}$
CH ₂	$4.63 \cdot 10^3$	$4.28 \cdot 10^{-1}$
CH	$7.73 \cdot 10^{12}$	$5.33 \cdot 10^6$
C	$6.02 \cdot 10^{11}$	$7.47 \cdot 10^5$
C ₂	$8.47 \cdot 10^{17}$	$4.01 \cdot 10^{10}$
C ₂ H	$1.41 \cdot 10^8$	$1.21 \cdot 10^3$
C ₂ H ₂	$4.95 \cdot 10^{-6}$	$5.39 \cdot 10^{-8}$
H	$6.09 \cdot 10^{-1}$	$4.43 \cdot 10^{-4}$
H ₂	$2.44 \cdot 10^{-13}$	$1.29 \cdot 10^{-13}$

Aus der Tabelle geht hervor, dass Spezies wie Methan, Wasserstoff, CH₃, sowie C₂H₂ nur eine sehr geringe Lebensdauer von $10^{-13} \text{ s} - 10^{-5} \text{ s}$ haben und keine wichtige Rolle im aktiven Wachstum von Graphen einnehmen. Alle anderen Spezies haben eine deutlich längere Lebensdauer von teilweise bis zu 10^{17} s , was bedeutet, dass diese ausreichend lange auf der Oberfläche leben, um bis zu einem wachsenden Graphen zu diffundieren und dort an Reaktionen beteiligt zu sein.

Reaktionsbarrieren

Als nächstes wurden die Diffusionsbarrieren der kleinen Spezies auf der Cu(111) Oberfläche berechnet. Dabei bezieht sich die Diffusionsbarriere immer vom niedrigsten Minimum auf den höchsten Übergangszustand. Für den Fall von CH ist die Diffusion in Abbildung 3.6 gezeigt. Hier ist fcc die energetisch günstigste Position, während beim Übergangszustand CH in bridge Position adsorbiert ist.

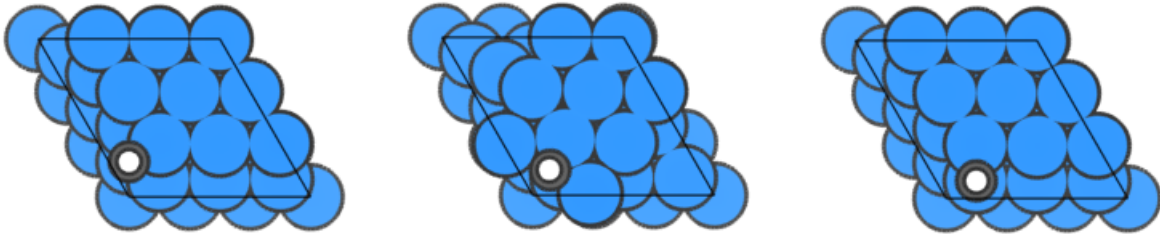


Abbildung 3.6: Die Diffusion von CH von der fcc Position über die bridge Position zur hcp-Position.

Alle Diffusionsbarrieren sind in Abbildung 3.7 dargestellt und werden mit Literaturwerten [30] verglichen. Hierbei verwendete Li et al. eine 4×4 Zelle mit 4 Schichten, wobei die untersten beiden festgehalten wurden, um die Kupferoberfläche zu modellieren. Es wurde das PBE-D2 Funktional und ein Energie Schwellenwert von 400 eV sowie ein $4 \times 4 \times 1$ k-Punkte Gitter nach Monkhorst und Pack verwendet. Im Anhang A.1 sind die exakten Zahlenwerte aufgeführt.

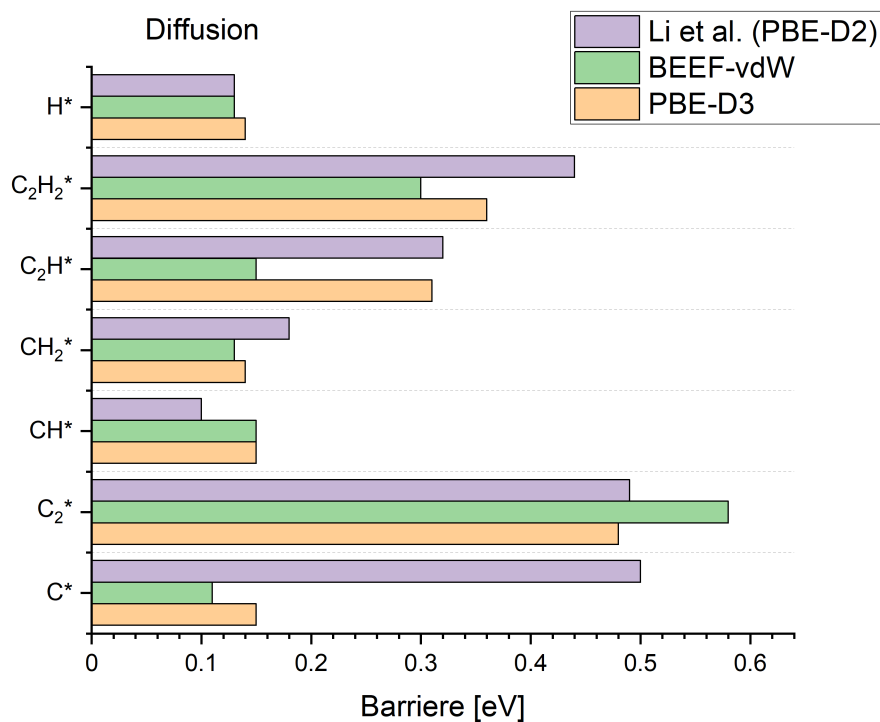


Abbildung 3.7: Diffusionsbarrieren kleiner Spezies auf der Cu(111) Oberfläche. Die Resultate, die mit dem PBE-D3 sowie BEEF-vdW Funktional erhalten wurden, werden mit Literaturwerten verglichen, wobei Li et al. PBE-D2 als Funktional verwendete.

Aus der Abbildung geht hervor, dass alle betrachteten Spezies enorm schnell diffundieren. Dies trifft insbesondere auf die Spezies mit maximal einem Kohlenstoff C, H, CH sowie CH_2 zu, da diese alle eine Diffusionsbarriere unter 0.2 eV aufweisen, wohingegen die Spezies mit zwei Kohlenstoffen etwas höhere Barrieren zeigen. Hier ist besonders C_2 hervorzuheben, da es mit etwa 0.5 eV (bzw. ca. 0.6 eV mit dem BEEF-vdW Funktional) am langsamsten auf der Oberfläche diffundiert. Die Übereinstimmung zwischen den Funktionalen und den Literaturwerten ist sehr gut. Einzige Ausnahme bildet hier die Diffusionsbarriere des Kohlenstoffs, die in der Literatur mit 0.5 eV angegeben wird. Dabei handelt es sich jedoch nicht um eine Diffusion des Kohlenstoffs auf der Oberfläche, sondern um die Diffusion unter der Oberfläche, welche für das Graphenwachstum auf Kupfer nicht von Bedeutung ist. Anschließend wurden die Reaktionen der kleinen Spezies untersucht. Im Besonderen sind dabei die Dehydrogenierungsreaktionen des Methans wichtig, da dadurch die aktiven Spezies generiert werden. Außerdem sind auch die Reaktionen des C_2 wichtig, weil es, wie bereits oben erklärt, die längste Lebensdauer aller kleinen Spezies aufweist. In Abbildung 3.8 sind analog zu Abbildung 3.7 die berechneten Reaktionsbarrieren gezeigt und werden erneut mit Literaturwerten von Li et al. verglichen. Die exakten Zahlenwerte sind im Anhang A.1 aufgeführt.

Dabei fällt vor allem die sehr hohe Barriere für den Zerfall von C_2 in zwei Kohlenstoffatome auf. Diese ist 3.62 eV (PBE-D3) bzw. 3.97 eV (BEEF-vdW). Deshalb ist davon auszugehen, dass C_2 im Grunde nie in zwei Kohlenstoffe zerfallen wird. Zudem wird C_2 auch sehr einfach aus zwei Kohlenstoffatomen gebildet, die Barriere ist je nach Funktional entweder 0.55 eV oder 0.25 eV. Auch die beobachteten Zerfallsbarrieren von C_2H bzw. C_2H_2 in C und CH bzw. zwei CH sind größer als 2 eV, während die umgekehrte Reaktionen kleine Barrieren zeigen. Somit lässt sich festhalten, dass wenn sich einmal eine größere Kohlenwasserstoffspezies gebildet hat, es sehr unwahrscheinlich ist, dass diese wieder zerfällt. Allgemein zeigen alle Zerfallsreaktionen, bis auf den Zerfall von Wasserstoff, deutlich höhere Barrieren als die korrespondierende Rückreaktion. So sind beispielsweise die Barrieren für die Dehydrogenierung von Methan zwischen 0.99 - 1.87 eV für das PBE-D3 Funktional, während die Barrieren für die entsprechende Hydrierung im Bereich von 0.66 - 0.90 eV liegen. Vergleicht man die unterschiedlichen Funktionale miteinander, so fällt auf, dass üblicherweise das BEEF-vdW etwas höhere Barrieren liefert als das PBE-Funktional. Dies ist insbesondere bei Zerfallsreaktionen der Fall. In der Literatur [64] ist bekannt, dass das BEEF-vdW Funktional, welches speziell für Oberflächen entwickelt wurde, sehr akkurate Barrieren liefert, während GGA-Funktionale wie PBE diese oft unterschätzen. Der Unterschied mit den berechneten Barrieren von Li et al. ist angemessen und liegt oft im Bereich von 0.2 eV, welcher in etwa der Genauigkeit von DFT entspricht. Allein für die Reaktionen mit C zeigen sich teilweise größere Abweichungen, da sich ihre Reaktionen wie auch im Falle der Diffusionsbarrieren nicht auf Kohlenstoff auf der Oberfläche beziehen.

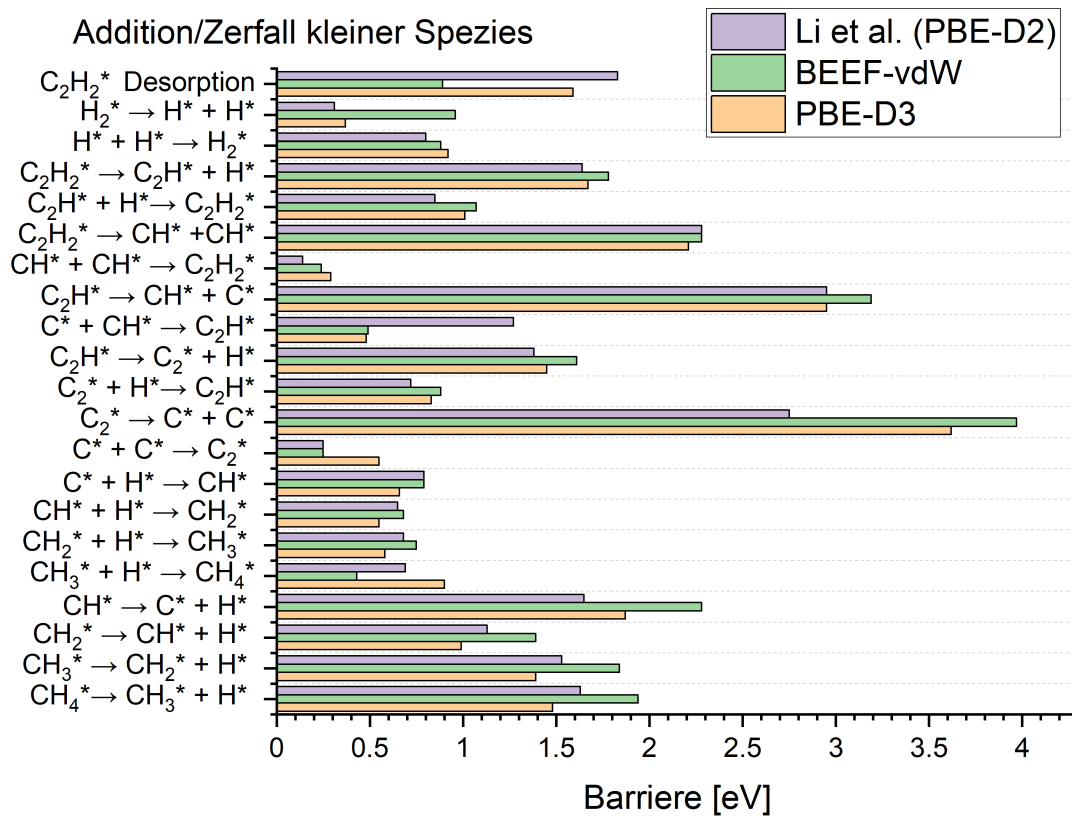


Abbildung 3.8: Reaktionsbarrieren für verschiedene Reaktionen auf der Cu(111) Oberfläche. Diese wurden mit dem PBE-D3 sowie dem BEEF-vdW Funktional berechnet und werden mit den von Li et al. berechneten Barrieren verglichen.

3.3 Reaktionen mit Graphen

Details der Rechnungen

Die Rechnungen wurden mit ähnlichen Einstellungen wie im Kapitel davor durchgeführt. Jedoch wurde die Größe der Kuperoberfläche geändert, um einen möglichst großen Abstand zwischen den adsorbierten Graphen zu gewährleisten. Diese wird nun mit einer 10×3 Platte, die aus 3 Schichten besteht, wobei die beiden untersten Schichten wieder festgehalten werden, modelliert. Es wurden nur 3 Schichten verwendet, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Wie oben wurde auch hier eine Vakuumregion von mindestens 12 \AA benutzt. Zudem wurde ein $2 \times 4 \times 1$ k-Punkte Gitter nach Monkhorst und Pack benutzt. Für die Modellierung von Graphen wurde ein 5-ring breites Band mit Zickzack-Kanten, nachfolgend auch als ZZ bezeichnet, verwendet. Da die Zickzack-Kanten auf Kupfer die stabilste Konformation darstellen [65], wurden nur Reaktionen mit dieser untersucht. Das Modell wird in Abbildung 3.9 unter a) gezeigt.

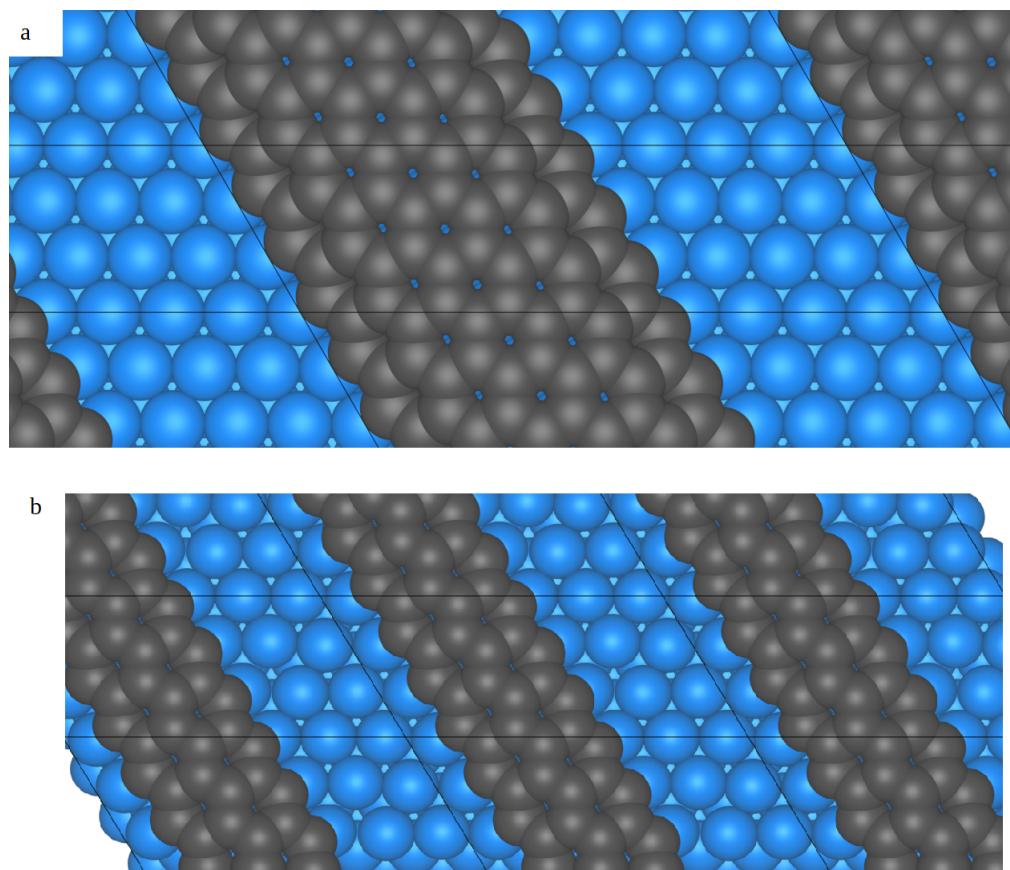


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der verwendeten Einheitszellen zur Modellierung der Reaktionen an Graphen. Unter a) ist die hier verwendete Zelle dargestellt, während b) die in der Literatur verwendete Zelle zeigt.

Coadsorptionsfehler

Eine der wichtigsten Barrieren beim Wachstum von Graphen ist die Additionsbarriere von C_2 zu Graphen. Wie bereits oben dargelegt, ist C_2 äußerst stabil auf der Oberfläche und zerfällt im Grunde nicht und wird auch einfach gebildet. Auch in der Literatur ist bekannt, dass C_2 eine wichtige Rolle im Wachstum von Graphen spielt. So wurde proklamiert [30, 34], dass C_2 die dominante Spezies im Wachstum von Graphen darstellt. Die Additionsbarriere von C_2 an Graphen ist 0.58 eV und wurde von Li et al. mit dem PBE-D2 Funktional und dem in Abbildung 3.9 b) dargestellten Modell berechnet. Dabei handelt es sich um eine 7×3 Platte mit 4 Schichten sowie einem $2 \times 4 \times 1$ k-Punkte Gitter nach Monkhorst und Pack sowie einem Energie Schwellenwert von 400 eV. Die quantenchemischen Rechnungen mit den oben genannten Einstellungen zeigen jedoch deutlich höhere Barrieren für die Additionsreaktion, während für die korrespondierende Zerfallsreaktion vergleichbare Barrieren erhalten wurden. So wurde mit dem PBE-D3 Funktional eine Barriere von 1.22 eV (1.21 eV mit dem BEEF-Funktional) für die Addition erhalten, wohingegen die Barrieren für die Rückreaktionen alle um die 2.20 eV sind. Die jeweiligen Übergangszustände sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

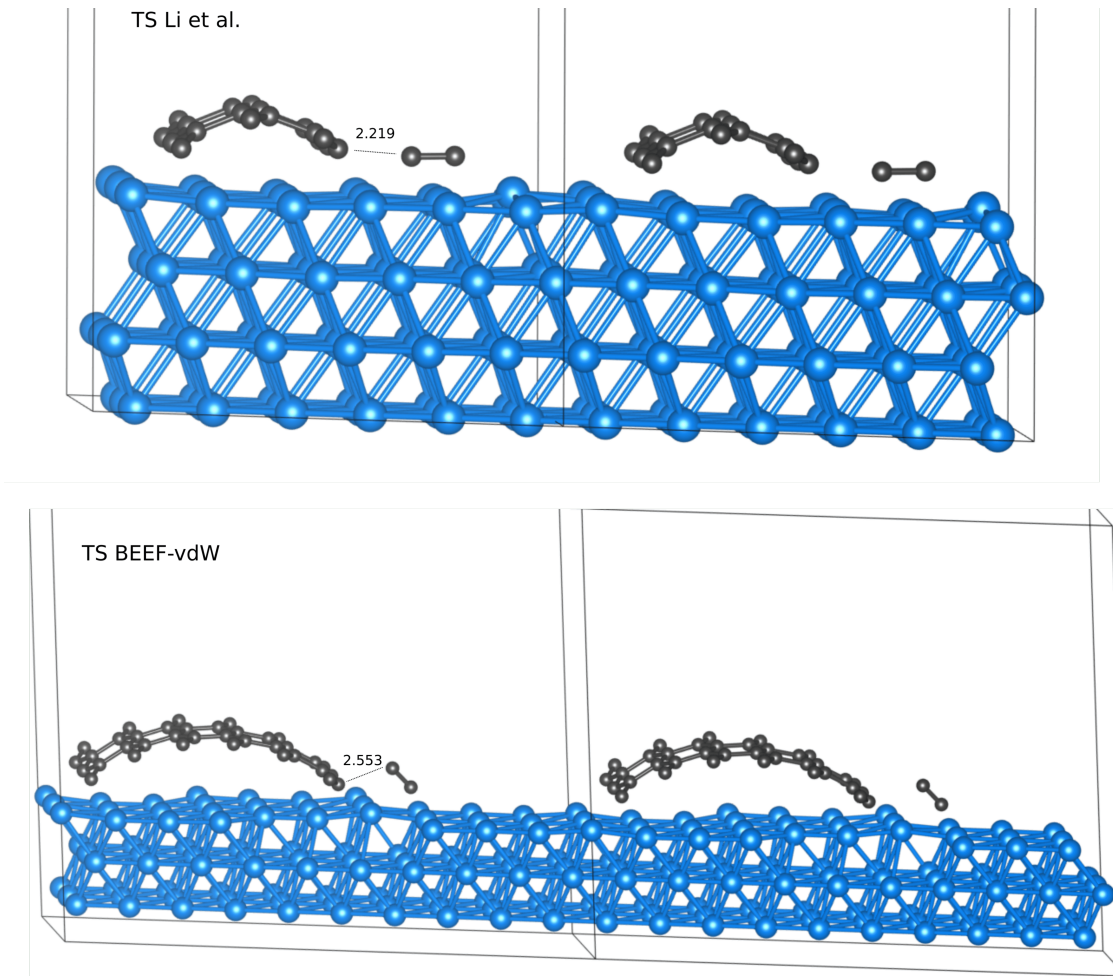


Abbildung 3.10: Übergangszustände für die Reaktion von C_2 mit Graphen. Oben ist der von Li et al. berechnete Übergangszustand gezeigt, wohingegen der Übergangszustand unten mit BEEF-vdW berechnet worden ist.

Ein Unterschied von mehr als 0.6 eV sollte nicht alleine durch die unterschiedliche Behandlung von Dispersionswechselwirkung auftreten. In der Tat zeigt sich beim Verwenden der Zelle unter 3.9 b) mit dem BEEF-vdW Funktional, dass die Barriere von Li et al. reproduziert werden kann, wobei hier ein Anfangszustand verwendet wird, bei dem sowohl C_2 als auch Graphen in einer Zelle auf Kupfer adsorbiert sind. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich das von Li et al. verwendete Modell nur für einen kleinen Graphencluster eine gute Näherung darstellt und sich bei größeren Clustern die elektronischen und geometrischen Effekte stark auf die berechnete Barriere auswirkt. Deshalb wurde die Breite des Graphens variiert und die Barrieren mit der 10×3 Zelle berechnet. Die unterschiedlichen Graphen Modelle sind in Abbildung 3.11 Diese sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

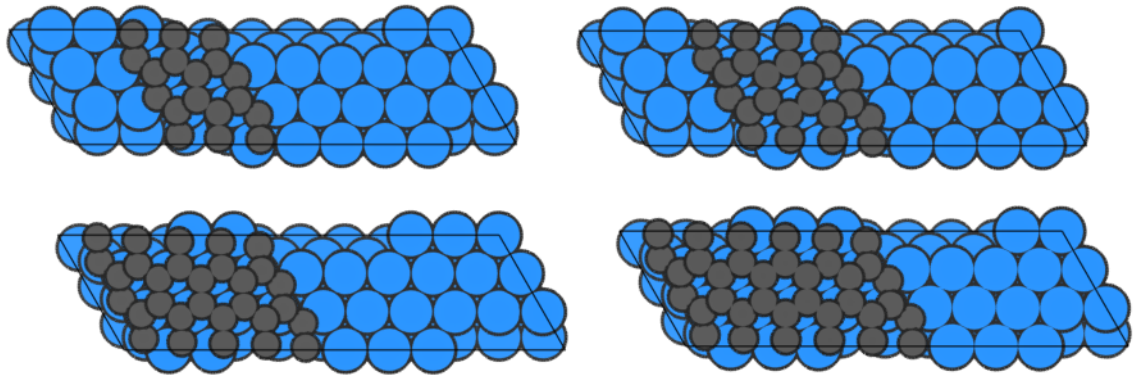


Abbildung 3.11: Verschiedene Modelle für Graphen auf der Cu(111) Oberfläche bei denen die Breite variiert wurde. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.

Tabelle 3.3: Reaktionsbarrieren [eV] für die Reaktion von C_2 mit Graphen sowie die entsprechende Rückreaktion. Alle Barrieren wurden mit BEEF-vdW berechnet. Bei den Additionsbarrieren sind im Anfangszustand beide Spezies in einer Zelle auf Kupfer adsorbiert.

Breite	Additionsbarriere	Zerfallsbarriere
2-ring	1.21	2.40
3-ring	1.32	2.38
4-ring	1.25	2.28
5-ring	1.21	2.31

Aus der Tabelle geht hervor, dass eine größere Breite des Graphens die Barrieren kaum beeinflusst und damit nicht den Unterschied erklären kann. Letztlich ist der Unterschied auf den Abstand zwischen C_2 und dem Graphen in der nächsten benachbarten Zelle im Anfangszustand zurückzuführen. Der Anfangszustand von Li et al. ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Durch den zu geringen Abstand kommt es zu repulsiven Wechselwirkungen des C_2 und dem Graphen in der Nachbarzelle und die Energie des Anfangszustands wird überschätzt. Dieser Fehler wird als Coadsorptionsfehler bezeichnet.

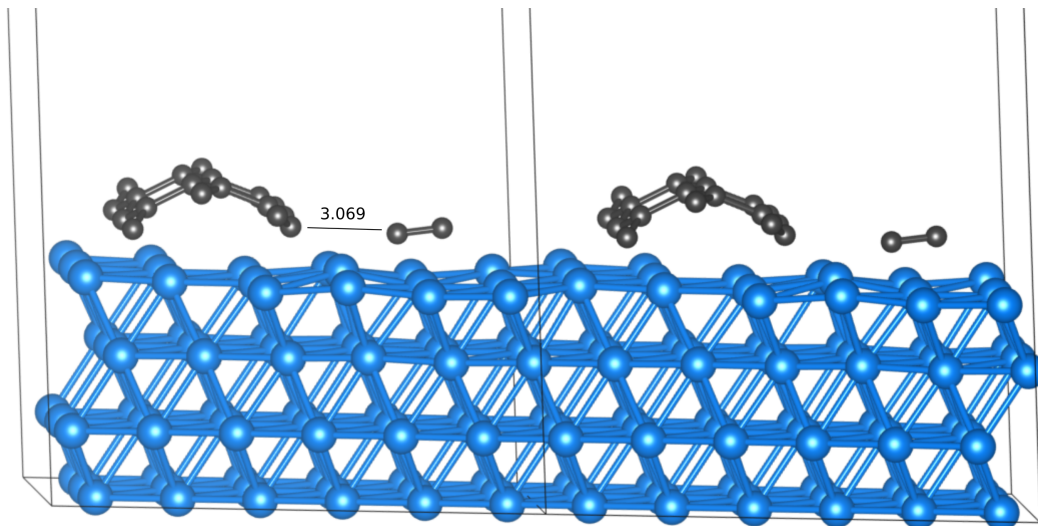


Abbildung 3.12: Anfangszustand von Li et al. bei der Berechnung der Additionsbarriere von C_2 mit Graphen.

Um diesen zu beheben, kann die Reaktionsbarriere auf Basis individueller Spezies, nach Gleichung 4.1, berechnet werden. Wiederholt man die Rechnungen von Li et al. auf Basis der individuellen Spezies (siehe Abbildung 3.13), so kann eine Additionsbarriere von 1.25 eV erhalten werden. Diese stimmt sehr gut mit den hier erhaltenen Resultaten überein. Auch wenn der Coadsorptionsfehler in den Rechnungen mit der 10×3 Einheitszelle niedrig ist, wurden trotzdem alle Barrieren in der Arbeit auf Basis der individuellen Spezies berechnet. Durch diese nun deutlich höhere Adsorptionsbarriere muss auch die Rolle von C_2 beim Graphenwachstum neu diskutiert werden.

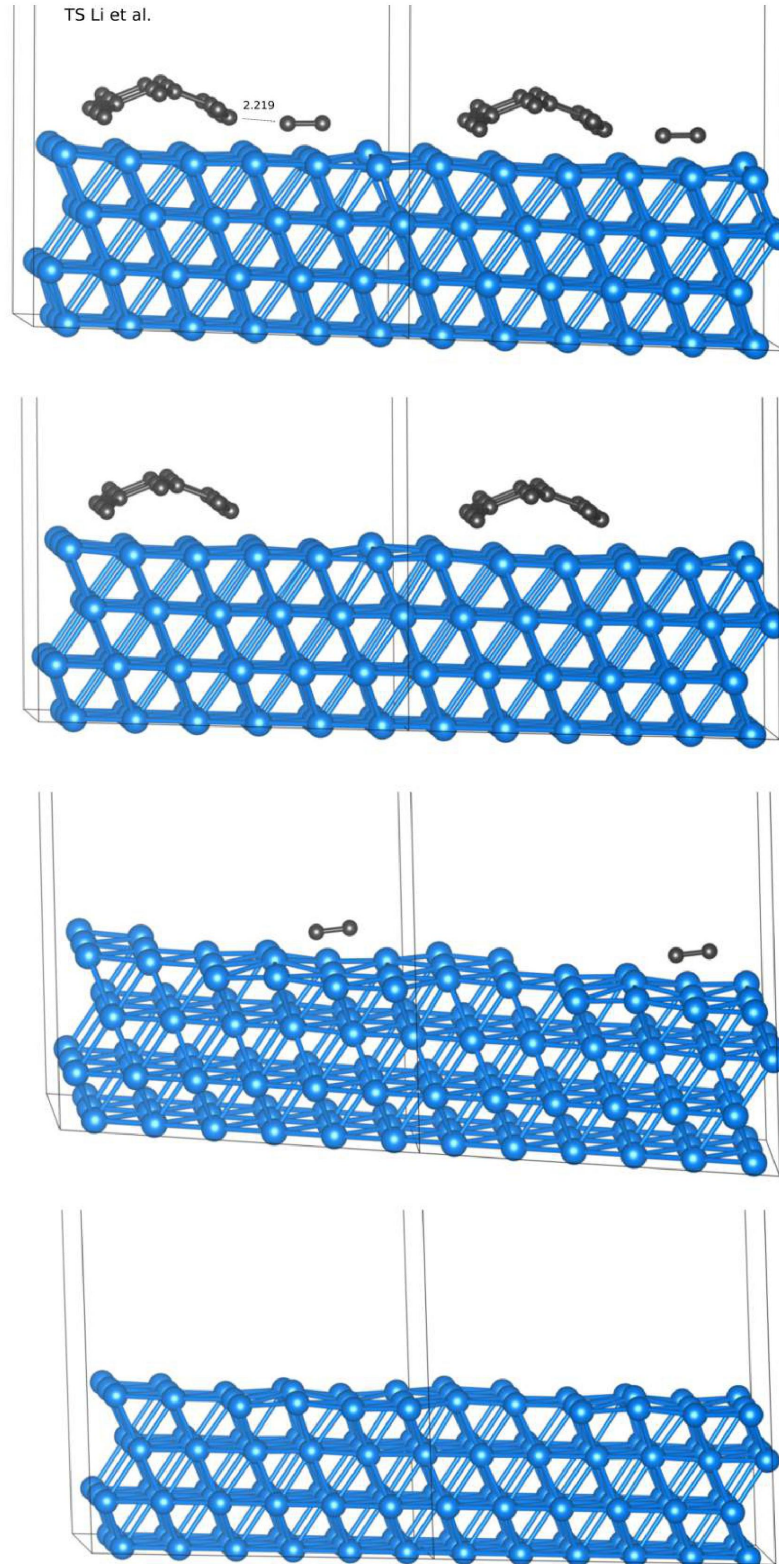


Abbildung 3.13: Additionsbarriere von C₂ an Graphen auf der Cu(111) Oberfläche auf Basis individueller Spezies. Alle involvierten Spezies, die zum Berechnen der Barriere nach Gleichung 4.1 benötigt werden, sind gezeigt. Es ergibt sich eine Barriere von 1.25 eV. Diese Berechnung wurde von Dmitry I. Sharapa durchgeführt.

Reaktionsbarrieren

Nachfolgend wurden auch die anderen Reaktionen kleiner Spezies mit Graphen untersucht und Reaktionsbarrieren für diese sowie die entsprechenden Rückreaktionen berechnet. Des Weiteren wurden auch [De]hydrogenierungsreaktionen von bereits addierten Kohlenwasserstoffspezies an Graphen untersucht. Die Reaktionsbarrieren, die wieder mit den Literaturwerten von Li et al. verglichen werden, sind in Abbildung 3.14 veranschaulicht, während die Zahlenwerte im Anhang A.1 zu finden sind.

Reaktionen an der ZickZack-Kante (ZZ*) von Graphen

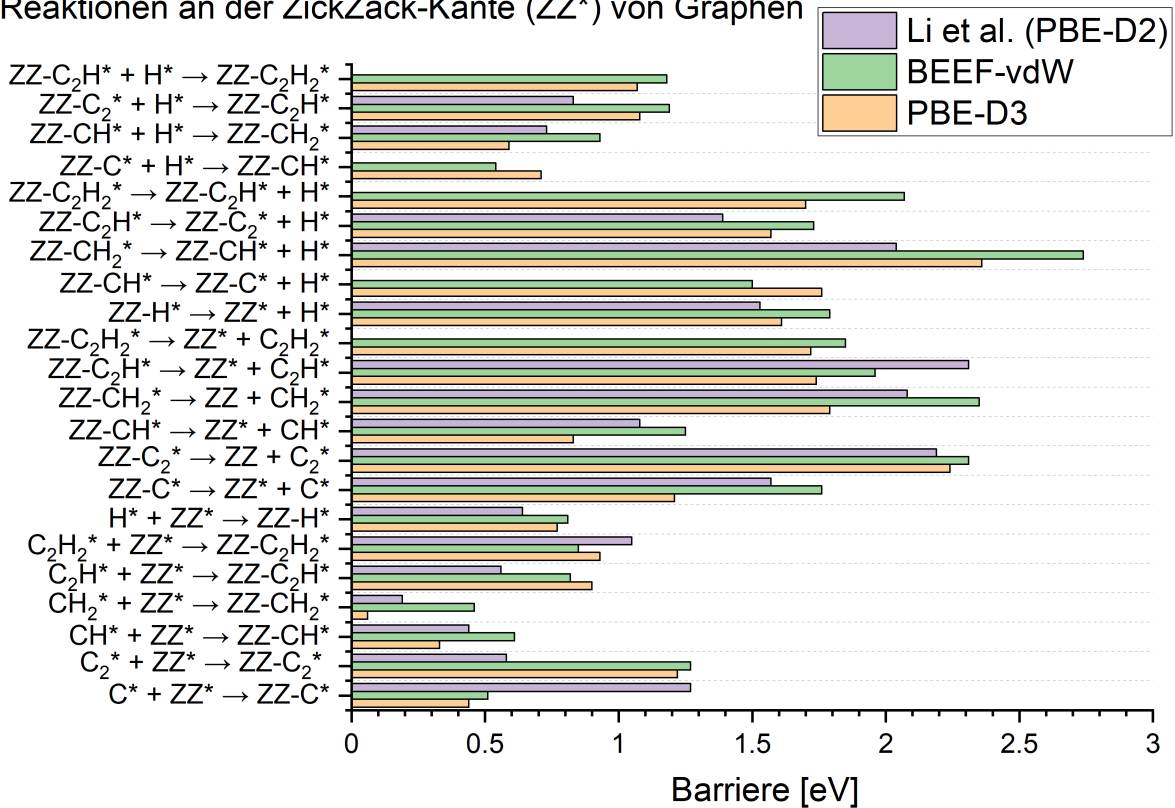


Abbildung 3.14: Reaktionsbarrieren für verschiedene Reaktionen auf der Cu(111) Oberfläche an Graphen (ZZ). Diese wurden mit dem PBE-D3 sowie dem BEEF-vdW Funktional berechnet und werden mit den von Li et al. berechneten Barrieren verglichen.

Zunächst lässt sich festhalten, dass ähnliche Trends wie bei den Reaktionen kleiner Spezies beobachtet werden können. So zeigen die Zerfallsreaktionen meist Barrieren von über 1.5 eV, das heißt, wenn sich die größere Spezies erst einmal gebildet hat, ist es eher unwahrscheinlich, dass diese wieder zurück reagiert. Währenddessen sind die Additionsbarrieren deutlich niedriger. Für die Spezies mit einem Kohlenstoff werden Barrieren unter 0.5 eV beobachtet, dies bedeutet, sobald sie zum Graphen diffundiert sind, werden sie auch sehr schnell mit diesem reagieren. Dahingegen sind die Additionsreaktionen von den Spezies mit zwei

Kohlenstoffen bzw. von dem Wasserstoffatom etwas langsamer. Die Barrieren sind hier im Bereich 0.5 - 1.2 eV. Des Weiteren sind die berechneten Barrieren mit dem BEEF-vdW Funktional oft etwas höher als mit PBE. Der Unterschied zu den in der Literatur berechneten Barrieren ist meistens etwa im Bereich der Genauigkeit von DFT (ca. 0.2 eV), der zumindest für die Additionsbarrieren wohl auf den Coadsorptionsfehler zurückzuführen ist. Im Anhang in den Abbildungen A.1 und A.2 ist der Unterschied aller bis hierhin berechneten Reaktionsbarrieren zwischen den unterschiedlichen Funktionalen bzw. zwischen den mit PBE-D3 berechneten Barrieren und den von Li et al. berechneten Barrieren dargestellt. Jedoch ergeben sich die größten Unterschiede für die wichtigsten Barrieren. Zum einen die Additionsbarriere von C_2 , die bereits ausführlich diskutiert wurde. Zum anderen aber auch für die Additionsbarriere von C an Graphen. Diese ist in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen deutlich kleiner (0.7 eV) als bei Li et al, weil hier nur Oberflächenreaktionen untersucht wurden, während Li et al. ausschließlich die Reaktionen von Kohlenstoff unter der Oberfläche berücksichtigt hat. Da die nachfolgenden KMC Simulationen auf diesen Barrieren basieren, müssen die Resultate, die Li et al erhalten hatte, nämlich das C_2 die dominante Spezies im Graphenwachstum sei, neu überprüft werden. Denn eine Änderung der Reaktionsbarriere von 0.7 eV entspricht einer Änderung der Reaktionsrate um zwei oder drei Größenordnungen. Alle in den bisherigen Kapiteln berechneten Reaktionsbarrieren wurden in den KMC Simulationen von Meysam Esmaeilpour [35] verwendet.

3.4 Weitere Reaktionen

Im nachfolgenden Kapitel werden weitere Reaktionen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, vorgestellt. Zunächst wurde erneut die Dehydrogenierung von Methan betrachtet. Wie bereits gezeigt, läuft diese aufgrund der hohen Barrieren sehr langsam ab und es dauert einige Zeit bis Spezies entstehen, die aktiv am Wachstum von Graphen beteiligt sind. In der Literatur [66] wurde spekuliert, dass Wasserstoffatome auf der Kupferoberfläche diese Reaktionen beschleunigen könnten. Deshalb wurden diese Reaktionen untersucht, wobei hier nur das PBE-D3 Funktional verwendet wurde. Die berechneten Reaktionsbarrieren sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Tabelle 3.4: Berechnete Barrieren [eV] für die Reaktionen von CH_x Spezies mit H auf der Cu(111) Oberfläche. Hier wurde nur das PBE-D3 Funktional verwendet.

Reaktion	Dehydrogenierungsbarriere	Hydrogenierungsbarriere
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	1.70	0.57
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2$	1.89	0.54
$\text{CH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$	1.65	0.67
$\text{CH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$	2.22	0.46

Jedoch zeigen die quantenchemischen Rechnungen, dass Wasserstoffatome keinesfalls die Dehydrogenierung von Methan zu Kohlenstoff auf der Cu(111) Oberfläche beschleunigen. Stattdessen werden die Dehydrogenierungen verlangsamt. Ausnahmslos jede Reaktion mit einem Wasserstoffatom zeigt eine höhere Barriere als ohne. Teilweise ist der Energieunterschied sogar größer als 0.6 eV. Einzig die Rückreaktionen zeigen etwas niedrigere Reaktionsbarrieren. Aufgrund dieser Resultate wurden die Reaktionen nicht weiter berücksichtigt. Anschließend wurden noch die Bildung von C₃, C₄ sowie C₅ untersucht. Um Wechselwirkungen zwischen periodischen Bildern zu minimieren, wurden für die Berechnung der Reaktionsbarrieren von C₄ sowie C₅ größere Modelle für die Kupferoberfläche verwendet. So wird für C₄ eine 4 × 4 Einheitszelle verwendet, wobei die untersten beiden Schichten wieder festgehalten werden, wohingegen für C₅ eine 4 × 6 Einheitszelle benutzt wurde. Auch hier wurden die Kupferatome der untersten beiden Schichten wieder fixiert. Quantenchemische Rechnungen von Gao et al. [67, 68] zeigten bereits, dass diese Kohlenstoffcluster linear auf der Nickeloberfläche vorliegen. Dies wird hier auch auf der Cu(111) Oberfläche beobachtet. Dabei sind die Kohlenstoffatome entweder in hcp oder fcc Position adsorbiert. Bei ungerader Kohlenstoffanzahl ist das zusätzliche Kohlenstoffatom bevorzugt in fcc Position adsorbiert. So ist bei C₅ die Adsorption mit 3 Kohlenstoffen in fcc Position und 2 in hcp Position um 0.08 eV günstiger als beim umgekehrten Fall. Beim C₃ beträgt der Unterschied 0.04 eV. Zudem ist hier auch eine hcp-top-fcc Position möglich, welche aber auch um 0.08 eV ungünstiger als die stabilste Position ist. In Tabelle 3.5 sind die mit PBE-D3 berechneten Reaktionsbarrieren aufgeführt.

Tabelle 3.5: Berechnete Barrieren [eV] für die Reaktionen von C_3 , C_4 und C_5 . Hier wurde nur das PBE-D3 Funktional verwendet. C_3 weist zwei unterschiedliche Diffusionswege auf. Diese sind im Anhang A.3 (diffusion 1) sowie A.4 (diffusion 2) gezeigt. Für die Bildung und den Zerfall von C_3 existiert ein Literaturwert von Li et al.[30], wobei PBE-D2 verwendet wurde. Dieser ist in Klammern angegeben.

Reaktion	Additionsbarriere	Zerfallsbarriere
$C_4 + C \rightleftharpoons C_5$	0.90	2.75
$C_2 + C_2 \rightleftharpoons C_4$	1.43	2.31
$C_3 + C \rightleftharpoons C_4$	0.84	3.48
$C_2 + C \rightleftharpoons C_3$	0.85 (1.14)	2.24 (2.32)
Reaktion	Diffusionsbarriere	
C_3 – diffusion1	0.27	
C_3 – diffusion2	0.19	
C_4 – diffusion	0.39	

Dabei zeigen sich wieder die selben Trends, die auch schon in den beiden vorangegangenen Kapiteln beobachtet wurden. Die Zerfallsbarrieren sind erneut sehr groß. Für alle hier betrachteten Reaktionen wird eine Barriere von mehr als 2 eV gefunden. Das bedeutet, dass, sobald sich eine größere Kohlenstoffspezies gebildet hat, diese nur sehr langsam wieder zerfällt. Im Vergleich dazu sind die Additionsbarrieren wieder deutlich geringer. Für Reaktionen bei denen ein Kohlenstoff addiert wird, sind alle Barrieren unter 1 eV, wohingegen die Reaktion von zwei C_2 mit einer Barriere von 1.43 eV eher unwahrscheinlich ist. Bei den Diffusionsbarrieren von C_3 und C_4 zeigt sich, dass beide schneller als C_2 sind. Vor allem C_3 diffundiert schnell über die Oberfläche und zeigt auch zwei unterschiedliche Diffusionswege, siehe Anhang A.3 und A.4. Zum einen kann es entlang einer Linie von einer fcc-hcp-fcc Position zu einer hcp-fcc-hcp Position diffundieren. Zum anderen ist aber auch die Diffusion über eine top Position möglich. Trotz der schnellen Diffusion und den nicht allzu hohen Additionsbarrieren zeigt sich in kinetischen Monte-Carlo Simulationen [30], dass die Konzentration von C_3 und C_3H , abhängig vom Methan- und Wasserstoffdruck, mehrere Größenordnungen unter der Konzentration von anderen Spezies wie C_2 und C liegen. Da schon die Konzentration von C_3 im Vergleich zu anderen Spezies äußerst gering ist, wird die Konzentration von C_4 bzw. C_5 vermutlich noch deutlich geringer sein, wodurch sie im aktiven Wachstum von Graphen auf Cu(111) keine Rolle spielen werden. Deshalb wurden diese Reaktionen auch nicht in kinetischen Simulationen berücksichtigt.

Zuletzt wurden noch weitere Reaktionen an der Zickzack-Kante von Graphen untersucht. Dabei sollte die Bildung eines "Knicks" (*Kink*), also die Bildung eines neuen Hexagon, an der Graphenkante modelliert werden. Die Reaktionen sind schematisch in Abbildung 3.15 gezeigt. Für diese Reaktionen wurde ein etwas größeres Modell als für die anderen Reaktionen

von Graphen verwendet. So wurde eine 10×4 Einheitszelle mit 3 Schichten für die Kupferoberfläche verwendet. Auch hier wurden die untersten beiden Schichten wieder festgehalten. Ansonsten wurden die gleichen Einstellungen wie in Kapitel 3.3 verwendet. Während in Abbildung 3.15 nur die mit PBE-D3 berechnete Reaktionsbarrieren für die Hinreaktion gegeben sind, sind im Anhang 3.15 auch die Barrieren für die Rückreaktion mit angegeben.

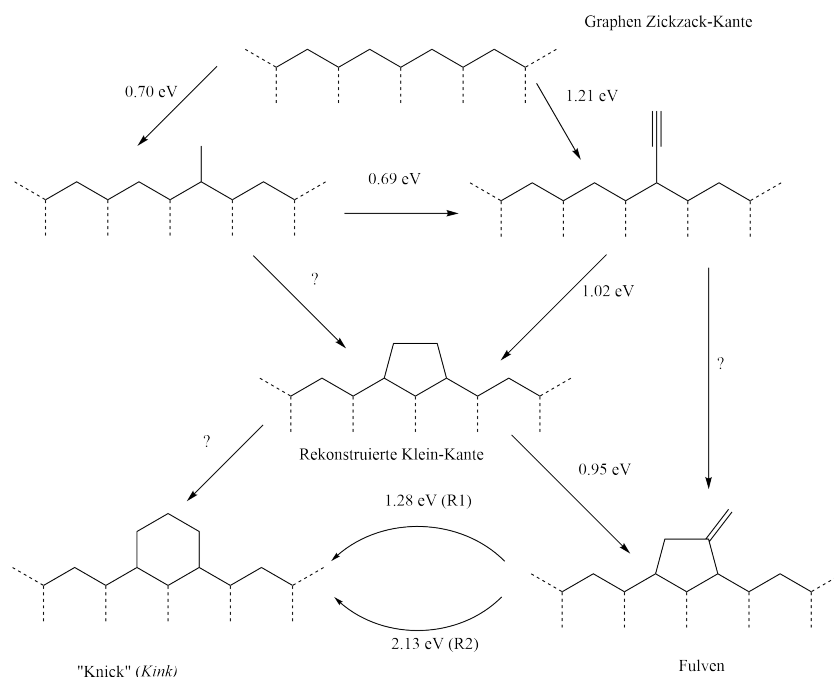


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der untersuchten Reaktionen auf der Cu(111) Oberfläche. Die Reaktionsbarriere für die Hinreaktion ist angegeben. Diese wurde mit dem PBE-D3 Funktional berechnet.

Dabei sind die ersten beiden Reaktionen mit dem kleineren Modell bereits in Kapitel 3.3 berechnet worden. Der Unterschied in den Barrieren zwischen den verschiedenen Modellen für die Kupferoberfläche ist dabei im Bereich der Genauigkeit von DFT und nicht größer als 0.24 eV. Die erste zusätzliche Reaktion ist die Addition eines weiteren Kohlenstoffatoms an ein bereits an Graphen addiertes Kohlenstoffatom. Für diese Reaktion wird in etwa die gleiche Barriere erhalten wie für die Addition eines Kohlenstoffatoms direkt an Graphen. Durch Rotation der C₂ Gruppe kann eine rekonstruierte Klein-Kante (Rklein) ausgebildet werden. Dabei muss zunächst eine moderate Barriere von 1.02 eV überwunden werden, damit sich anschließend ein Pentagon bilden kann. Prinzipiell sollte auch durch eine Addition eines weiteren Kohlenstoffatoms an C – ZZ ein Pentagon gebildet werden können, jedoch stellte sich die Berechnung des Übergangszustandes als sehr schwierig heraus und es gelang nicht diesen zu bestimmen. Auch für die Addition eines Kohlenstoffatoms an C₂ – ZZ bzw. Rklein, sodass ein Hexagon gebildet wird, konnten keine Übergangszustände berechnet werden. Durch Anlagerung eines Kohlenstoffs an die rekonstruierte Klein-Kante kann sich eine fulvenartige

Struktur bilden. Diese kann sich anschließend auf zwei unterschiedlichen Wegen (R1 bzw. R2) so umlagern, dass ein Hexagon entsteht. Im Anhang A.5 sind die Strukturen der Übergangszustände dargestellt. Hier ist der Weg über Übergangszustand R1 kinetisch um etwa 0.9 eV bevorzugt. Aufgrund dessen, dass die Übergangszustände für drei Reaktionen nicht berechnet werden konnten, wurden diese Reaktionen nicht in den kinetischen Simulationen verwendet.

3.5 Skalierungsbeziehungen

Skalierungsbeziehungen sind ein wichtiges Konzept in der heterogenen Katalyse [69–72]. Dabei wird die Kinetik einer Reaktion mit der Thermodynamik in Beziehung gesetzt. Nach Brønsted-Evans-Polanyi [73] besteht eine lineare Relation zwischen der Aktivierungsenergie und der Reaktionsenergie einer Reaktion. Dies wurde ursprünglich in der homogenen Katalyse verwendet, findet jedoch seit einigen Jahren auch Anwendung in der heterogenen Katalyse. Zudem werden auch die sogenannten Übergangszustands Skalierungsbeziehungen [74] verwendet, wobei hier anstelle der Aktivierungsenergie die Übergangszustandsenergie benutzt wird. Die Übergangszustandsenergie wird im Bezug auf die Gasphasenspezies, hier Methan und Wasserstoff, berechnet (siehe Gleichung 3.5). Allgemein sind diese Beziehungen äußerst nützlich, weil durch diese der Übergangszustand nicht explizit berechnet werden muss. Dadurch sinkt der Rechenaufwand enorm, denn die Übergangszustandssuche ist sehr aufwändig und kann bei komplexen Reaktionen auch erfolglos bleiben, während die Berechnung eines Minimums in der Regel sehr einfach ist. Nachfolgend wurde versucht für die in den vorangegangenen Kapiteln berechneten Reaktionsbarrieren Skalierungsbeziehungen zu finden. Zunächst wurde die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms von einer linearen Kohlenstoffspezies untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass die Aktivierungsenergien für die Abspaltung eines Kohlenstoffs mit den Adsorptionsenergien der Kohlenstoffcluster linear skalieren. Diese Beziehung ist in Abbildung 3.16 veranschaulicht.

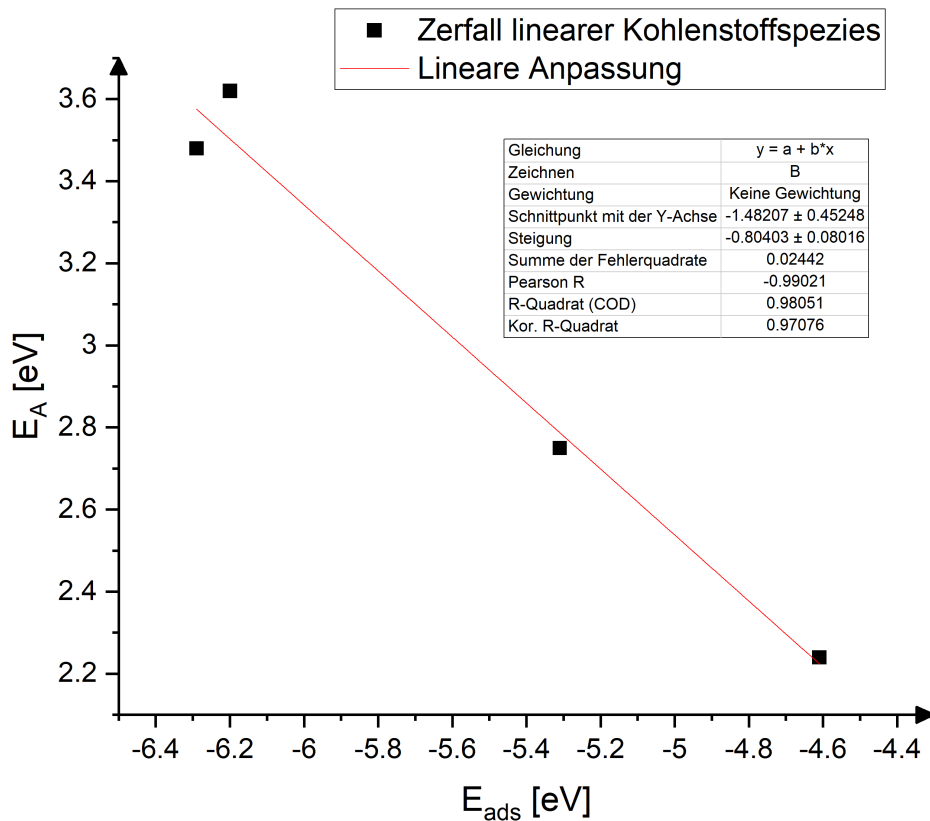
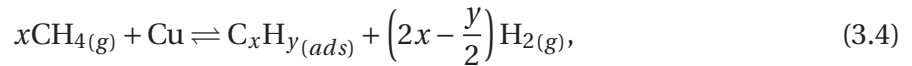


Abbildung 3.16: Die Adsorptionsenergien der linearen Kohlenstoffcluster C_2 (-6.20 eV), C_3 (-4.61 eV), C_4 (-6.29 eV), sowie C_5 (-5.31 eV) sind gegen die Aktivierungsenergie aufgetragen.

Wie in Abbildung 3.16 zu sehen ist, ist die Skalierung der Aktivierungsenergie mit der Adsorptionsenergie sehr gut, denn der Korrelationskoeffizient nach Pearson nimmt einen Wert von -0.99 an. Dieser ist ein Maß für die Stärke der Korrelation und kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen, wobei 1 bzw. -1 eine starke positive lineare bzw. eine starke negative lineare Skalierung bedeutet. Aufgrund dessen können weitere Barrieren für die Reaktionen von linearen Kohlenstoffclustern mit einem Kohlenstoffatom auf der Kupferoberfläche bestimmt werden. Gao et al. [67, 68] zeigten, dass auf Ni(111) die lineare Konformation bis C_{11} energetisch bevorzugt ist. Da man für die Berechnung größerer linearer Kohlenstoffcluster, die Zelle vergrößern muss, damit der Abstand der Adsorbate zwischen den periodischen Bildern groß genug ist, sodass diese nicht miteinander wechselwirken, würde sich ein sehr großer Rechenaufwand ergeben. Durch die Skalierungsbeziehung verringert sich dieser aber erheblich, da der aufwändigste Schritt, die Übergangszustandssuche sowie anschließende Frequenzberechnung, nicht ausgeführt werden muss. Anschließend wurde auch versucht für die Abspaltung kleiner Spezies von der Graphen Zickzack-Kante Skalierungsbeziehungen zu finden. Es wurden die entsprechenden Reaktionen aus Kapitel 3.3 berücksichtigt. Hierfür wurde jedoch nicht die

Brøndsted-Evans-Polanyi, sondern die Übergangszustands Skalierungsbeziehungen verwendet. Dabei wird anstelle der Aktivierungsenergie die Energie des Übergangszustands ΔE_{TS} sowie anstelle der Adsorptionsenergie die Reaktionsenergie bzw. Energie des Endzustands ΔE_{FS} benutzt. Die Energie des Endzustands ist hier die Energie der addierten Spezies. Diese berechnen sich für die hier betrachteten Reaktionen:



wie folgt

$$\Delta E_{FS/TS} = E_{FS/TS} + \left(2x - \frac{y}{2}\right) E_{\text{H}_2} - E_{\text{Cu}} - xE_{\text{CH}_4}. \quad (3.5)$$

In Abbildung 3.17 ist die Skalierungsbeziehung gezeigt. Das gleiche Vorgehen wurde auch noch für die Dehydrogenierungsreaktionen, die in Kapitel 3.3 behandelt wurden, angewandt. In Abbildung 3.18 sind die Reaktionsenergien gegen die Übergangszustandsenergien aufgetragen, wobei die Energie des Endzustands sich in diesem Fall auf das hydrogenierte Graphen bzw. auf die hydrogenierten an Graphen addierten Spezies bezieht. Die hohen Reaktionsenergien lassen sich damit erklären, dass bereits die Bildung von einem Kohlenstoffatom aus Methan auf der Cu(111) Oberfläche mit etwa 4 eV stark endotherm ist. Für das hier verwendete Modell von Graphen müssen mindestens 36 Kohlenstoffatome auf der Oberfläche generiert werden. Durch die Anordnung der Kohlenstoffatome in der Graphenstruktur verringert sich die Reaktionsenergie zwar deutlich, ist mit etwa 50 eV aber immer noch sehr groß, siehe auch Kapitel 4.

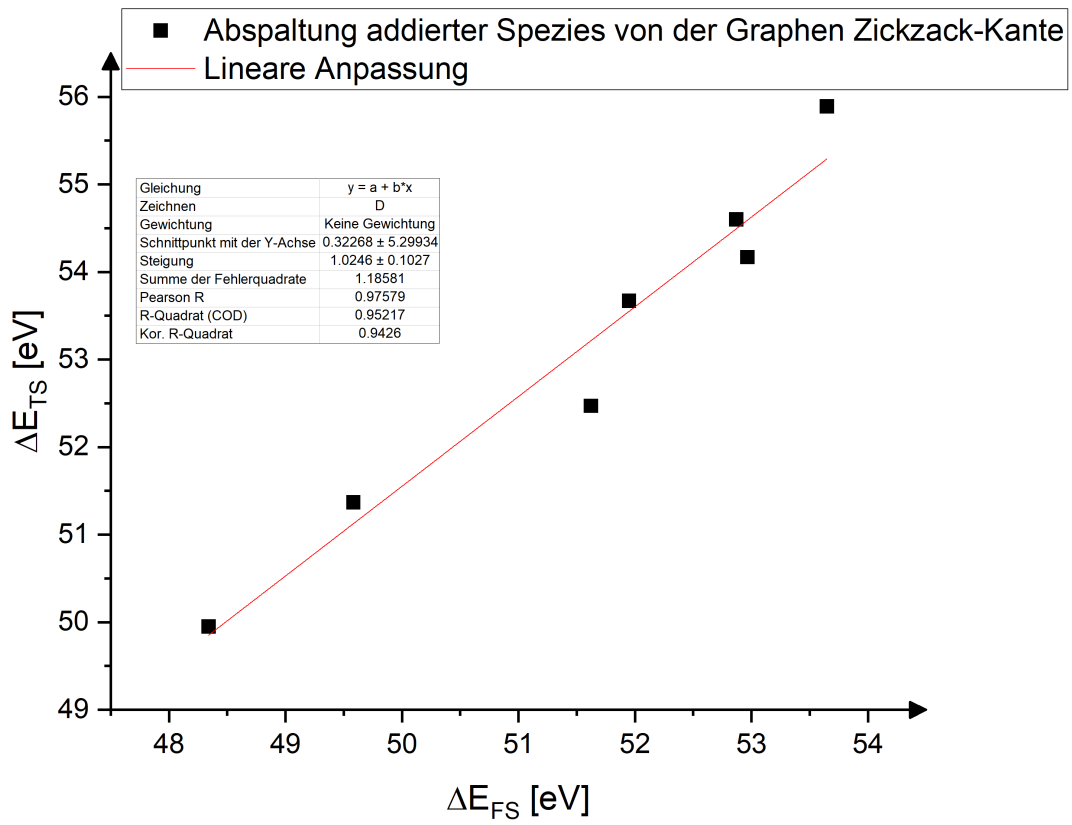


Abbildung 3.17: Die Reaktionsenergien bzw. Energien der Endzustände von an Graphen addierte Spezies wurden gegen die zugehörigen Übergangszustandsenergien aufgetragen. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.

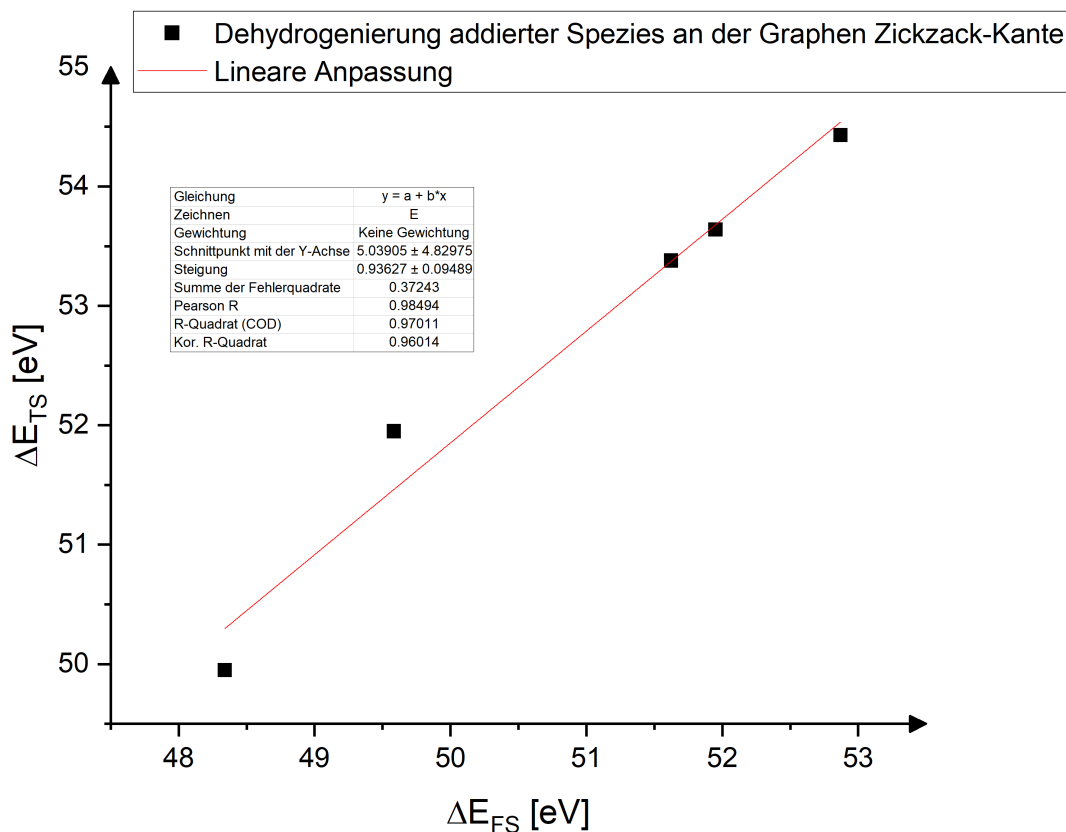


Abbildung 3.18: Die Reaktionsenergien bzw. Energien der Endzustände sind gegen die zugehörigen Übergangszustandsenergien aufgetragen. Endzustand ist hier das hydrogenierte Graphen bzw. die hydrogenierten an Graphen addierten Spezies. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.

Bei beiden Reaktionstypen wird für die Skalierung der Übergangszustandsenergie mit der Reaktionsenergie ein Wert von > 0.97 für den Pearson Korrelationskoeffizienten erhalten. Dementsprechend skaliert für diese Reaktionen die Übergangszustandsenergie sehr gut mit der Reaktionsenergie. Dadurch sollte es möglich sein für ähnliche Reaktionen an Graphen mit den beiden Skalierungsbeziehungen die Reaktionsbarrieren abzuschätzen.

3.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde in den vorangegangenen Kapiteln die Barriere für 73 Reaktionen und 11 Diffusionen berechnet. Dabei wurden sowohl die Bildung kleiner Spezies als auch die Reaktionen dieser mit der Graphen Zickzack-Kante untersucht und mit Literaturwerten verglichen. Zunächst zeigte sich, dass alle kleinen Spezies sehr schnell über die Cu(111) Oberfläche diffundieren können, da die berechneten Diffusionsbarrieren alle kleiner als 0.5

eV sind. Bezüglich der Reaktionen stellte sich heraus, dass für alle Kohlenwasserstoffe die beobachteten Barrieren der Zerfallsreaktionen deutlich höher sind als der zugehörigen Additionsreaktionen. Dies trifft insbesondere auf den Zerfall einer größeren Kohlenwasserstoffspezies in zwei kleinere Kohlenwasserstoffspezies zu. Hat sich hier erstmal eine größere Spezies gebildet, ist der Zerfall nur sehr langsam. Bei der Untersuchung von Reaktionen an der Zickzack-Kante von Graphen zeigte sich, dass durch die Verwendung einer zu kleinen Zelle in der Literatur, die Additionsbarriere von C_2 , welche als dominante Spezies beim Graphenwachstum identifiziert worden war, an Graphen deutlich unterschätzt wurde. Zudem ist die Additionsbarriere von C auf der Oberfläche an Graphen deutlich niedriger als der in der Literatur angegebene Wert für C im Untergrund, wobei für Kupfer aufgrund der niedrigen Löslichkeit von Kohlenstoff nur Prozesse auf der Oberfläche relevant sind. Durch diese starke Änderung in den Reaktionsbarrieren musste die Rolle von C sowie C_2 erneut untersucht werden. Des Weiteren wurden noch weitere Reaktionen, die sich aber für kinetische Simulationen als irrelevant, untersucht. Zudem konnte gezeigt werden, dass für manche Reaktionen Skalierungsbeziehungen gelten, wodurch Reaktionsbarrieren für weitere Reaktionen einfach abgeschätzt werden könnten, ohne dass der Übergangszustand explizit berechnet werden muss.

4 Thermodynamik des Graphenwachstums auf der Cu(111) Oberfläche

In diesem Kapitel werden thermodynamische Korrekturen, siehe Kapitel 2.3, für die innere Energie U und die Entropie S verwendet um die Dehydrogenierung von Methan sowie die Bildung von Graphen zu untersuchen und mit experimentellen Resultaten zu vergleichen. Dies ist notwendig um das mikroskopische System, also die Energien der einzelnen Moleküle aus den DFT Rechnungen, mit dem makroskopischen System, dem Experiment, zu verknüpfen. Kim et al. [75] konnten experimentell zeigen, dass die Aktivierungsenergie im Graphenwachstum 2.6 ± 0.5 eV beträgt. Hierfür wurden die Wachstumsraten von Graphen-nuklei bei verschiedenen Temperaturen gemessen und anschließend logarithmisch gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Nachfolgend konnte aus der Steigung die Aktivierungsenergie mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmt werden:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

Der Arrheniusgraph ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

Zunächst wird dieses Resultat mit den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ohne Berücksichtigung von thermodynamischen Korrekturen verglichen. Die Reaktionsenergien werden hier jedoch anders als in Gleichung 3.5 auf ein Kohlenstoffatom normiert:

$$\Delta E = \frac{E_{\text{Cu+ads}} - E_{\text{Cu}}}{x} - \left(\frac{y}{2x} - 2\right) E_{\text{H}_2} - E_{\text{CH}_4}. \quad (4.2)$$

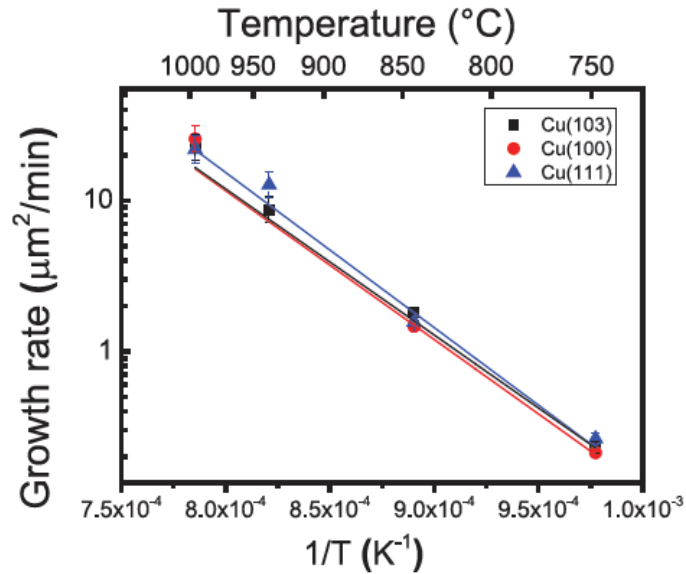


Abbildung 4.1: Arrheniusgraph für das Wachstum von Graphen auf unterschiedlichen Kupferoberflächen. Die Wachstumsrate ist gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [75]. Copyright 2012 American Chemical Society.

In Abbildung 4.2 ist das zugehörige Energiediagramm veranschaulicht. Dabei bezeichnet ZZ^* das in Kapitel 3.3 verwendete Modell für die Zickzack-Kante von Graphen, während sich Graphen auf eine periodische einlagige Schicht auf der Cu(111) Oberfläche bezieht. Hierfür wurde eine 1×1 Oberflächeneinheit mit 4 Schichten Kupfer benutzt, wobei die unteren beiden Schichten festgehalten wurden. Zudem wurde ein $11 \times 11 \times 1$ k-Punkte Gitter nach Monkhorst und Pack verwendet.

Auffällig ist, dass alle adsorbierten Spezies, bis auf Methan, welches eine Adsorptionsenergie von -0.29 eV zeigt, einen positiven ΔE Wert aufweisen. Das bedeutet, dass alle Spezies instabil gegenüber der Bildung von Methan sind. Selbst für die sehr stabile Struktur von Graphen wird eine Reaktionsenergie von 1.18 eV erhalten. Die Aktivierungsenergie für die Bildung von Graphen beträgt 4.40 eV und ist deutlich größer als die von Kim et al. bestimmte Aktivierungsenergie. Auch wenn die hier berechnete Barriere vermutlich zu groß ist, da die im Experiment verwendeten Kupferoberflächen Defekte, wie zum Beispiel herausgelöste Atome oder Stufen, aufweisen und üblicherweise die Reaktionsbarrieren an diesen Defekten niedriger sind als an einer Oberfläche frei von Defekten, welche hier in den Rechnungen verwendet wurde, kann der Unterschied von fast 2 eV nicht erklärt werden.

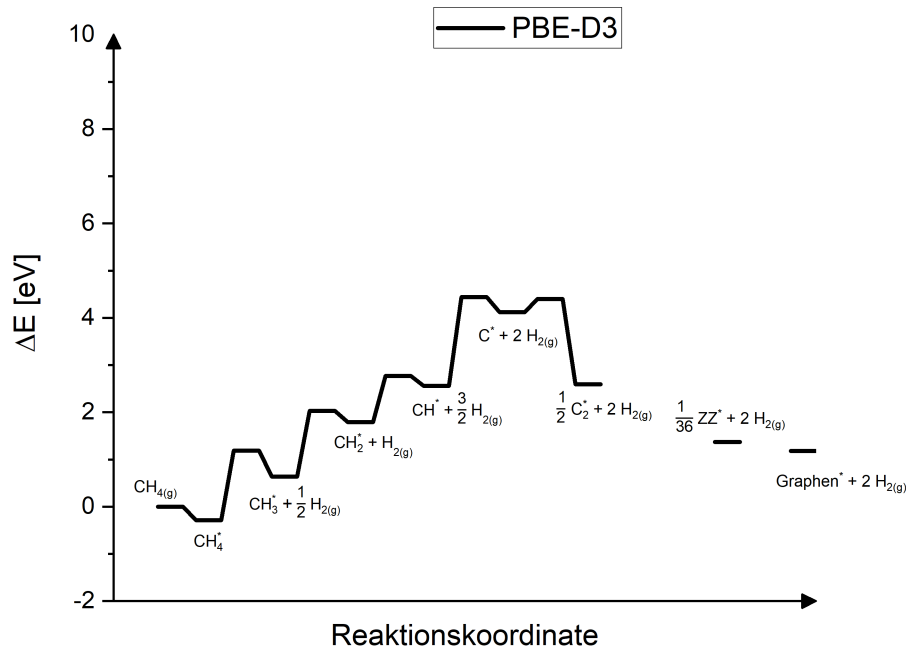


Abbildung 4.2: Energiediagramm für die Dehydrogenierung von Methan und die Bildung von Graphen auf der Cu(111) Oberfläche.

Um das Resultat zu verbessern, müssen, wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, thermodynamische Korrekturen, zum Beispiel die Partialdrücke der Gase, die Temperatur sowie Schwingungskorrekturen, berücksichtigt werden. Statt der Reaktionsenergie muss nun die Gibbs-Reaktionsenergie berechnet werden. Diese berechnet sich analog zu Gleichung 4.2:

$$\Delta G = \frac{G_{\text{Cu+ads}}(T) - G_{\text{Cu}}(T)}{x} - \left(\frac{y}{2x} - 2 \right) E_{\text{H}_2}(T, p) - E_{\text{CH}_4}(T, p). \quad (4.3)$$

Um die Gibbs-Energien zu berechnen, wurde ASE benutzt. Im Falle der Gase Methan und Wasserstoff wurde die ideale Gas-Näherung, welche im Modul *Thermochemistry* in der Klasse *IdealGasThermo* in ASE implementiert sind, zusammen mit experimentellen Schwingungsfrequenzen [76] verwendet. Für den Fall der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle wurde angenommen, dass alle Freiheitsgrade als harmonische Schwingungen angenähert werden können. Dies ist im Modul *Thermochemistry* in der Klasse *HarmonicThermo* von ASE implementiert. Zudem wurde angenommen, dass sich die Beiträge der Oberfläche in $G_{\text{Cu+ads}}(T)$ sowie $G_{\text{Cu}}(T)$, weil diese in etwa gleich groß sind, aufheben und wurden nicht explizit berücksichtigt. Anschließend wurden für verschiedene Temperaturen und Partialdrücke Gibbs-Energie Diagramme erstellt. Diese sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

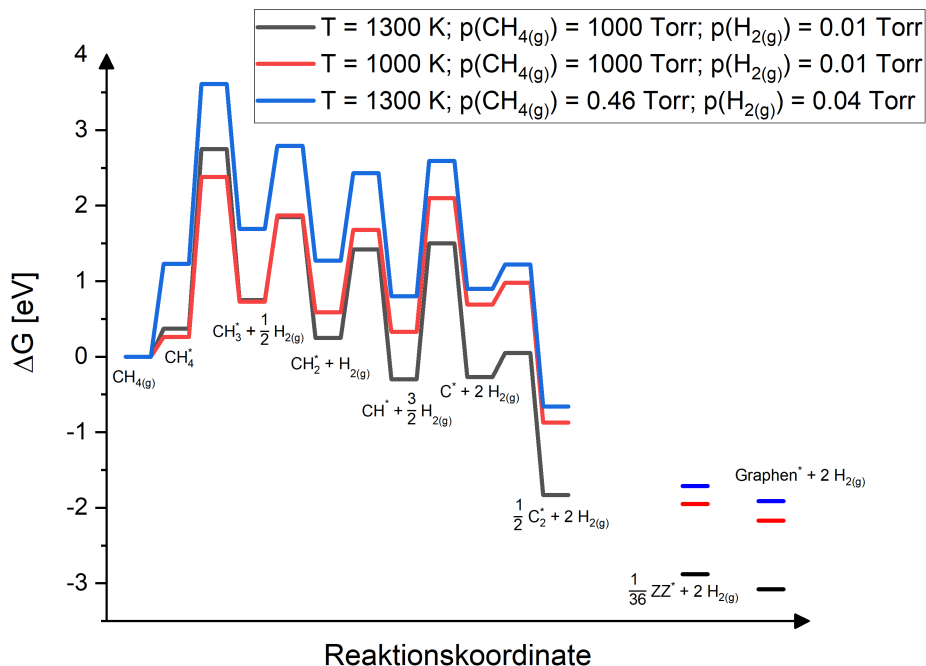


Abbildung 4.3: Gibbs-Energie Diagramm für die Dehydrogenierung von Methan und die Bildung von Graphen auf der Cu(111) Oberfläche.

In allen drei Fällen ist die höchste Barriere die Dehydrogenierung von Methan. Dies ist vermutlich auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es sind zwar nicht alle Barrieren bis zur Bildung von ZZ bzw. einer einlagigen Schicht Graphen bekannt, jedoch weisen beide bereits eine negative Gibbs-Reaktionsenergie (<1 eV) unter allen betrachteten Bedingungen auf. Auch für C_2 wird hier immer eine negative Gibbs-Reaktionsenergie beobachtet. Deshalb ist es eher unwahrscheinlich, dass bei der Bildung eines Graphennuklei bzw. der Bildung einer einlagigen Graphenschicht eine noch höhere Barriere als bei der Dehydrogenierung von Methan beobachtet wird. Für das Graphenwachstum unter hohem Methandruck stimmen die berechneten Aktivierungsenergien (2.75 eV für 1300 K sowie 2.38 eV für 1000 K) sehr gut mit dem Experiment überein. Dahingegen wird bei sehr niedrigem Methandruck, wie er zum Beispiel von Li et al. [77] verwendet wurde, die Aktivierungsenergie mit 3.61 eV überschätzt. Aufgrund fehlender Defekte an der Oberfläche bei den Rechnungen wird die Barriere für die Dehydrogenierung jedoch etwas überschätzt. Somit ist die Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie von 2.6 ± 0.5 eV mit den hier durchgeführten Rechnungen angemessen.

5 Berechnung von Reaktionsbarrieren kleiner Spezies mit Cluster-Modellen

In diesem Kapitel werden die bereits untersuchten Reaktionen kleiner Spezies, siehe Kapitel 3.2, mit Hilfe kleiner Modellcluster erneut berechnet. Bei Rechnungen mit einem kleinen Modellsystem können teilweise große systematische Fehler auftreten, da nicht das ganze System modelliert wurde. Dies wird auch als *finite size effect* bezeichnet. Im Vergleich zu den Rechnungen aus Kapitel 3 werden hier keine periodischen Randbedingungen verwendet, wodurch keine Wechselwirkung von Adsorbaten benachbarter Zellen auftreten. Zudem werden anstelle von ebenen Wellen als Basissatz Gauß-Funktionen benutzt. Ziel ist es zu überprüfen, ob die Resultate, die aus den Rechnungen mit ebenen Wellen hervorgehen, mit systematischer Vergrößerung der Cluster reproduziert werden können. Da hierfür viele Rechnungen mit unterschiedlicher Clustergröße erforderlich sind, ist es ein weiteres Ziel gewesen, das Vorgehen zu automatisieren. Hierfür wurde das *workflow management system* Fireworks [78] sowie die *atomic simulation environment* (ASE) [79] zum Erstellen der Strukturen sowie als Schnittstelle für die quantenchemischen Berechnungen verwendet.

5.1 Workflow management system FireWorks

Fireworks ist ein *open-source workflow management system*, welches in der Python Programmiersprache geschrieben ist. Es ist dabei speziell für Workflows mit hohem Datendurchsatz ausgelegt. Entwickelt wurde es für das *Materials Project* [80]. Das Ziel dieses Projekts ist die Entdeckung neuer Materialien. Hierfür sollen mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen Eigenschaften für alle bekannten anorganischen Materialien berechnet werden um damit eine große Datenbank zu erstellen. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen nicht nur enorm viele Rechnungen, teilweise auf unterschiedlichen Computerclustern, gestartet und verwaltet werden, sondern es muss auch möglich sein, Fehler automatisch zu entdecken und diese zu beheben. FireWorks kann zu diesem Zweck für viele verschiedene *queueing* Systeme, wie zum

Beispiel Slurm, verwendet werden. Zudem können automatisch Fehler entdeckt werden, wobei anschließend die Rechnung einfach neugestartet werden kann. Außerdem werden auch Duplikate automatisch erkannt, wodurch für diese keine neuen Rechnungen gestartet werden. Neben einigen weiteren Features verfügt FireWorks zudem noch über eine Datenbank, hier wird MongoDB benutzt, in der die Workflows gespeichert und verwaltet werden können. Die Infrastruktur von FireWorks kann grob in zwei Teile geteilt werden, siehe Abbildung 5.1.

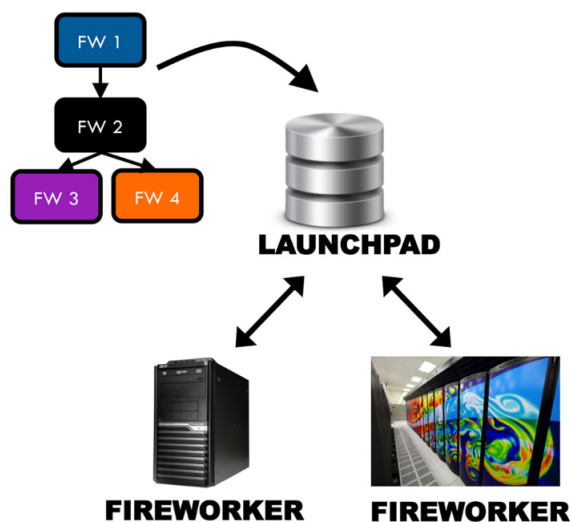


Abbildung 5.1: Die Infrastruktur von FireWorks. Workflows, die aus mehreren Jobs (Fireworks (FW)) bestehen, können zu dem Launchpad hinzugefügt werden und anschließend kann diese auf einem Computer(cluster) (Fireworker) ausgeführt werden. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [78]. Copyright 2015 John Wiley & Sons.

Zum einen besteht sie aus einem Mongo-DB-Server (Launchpad) auf dem die Workflows verwaltet und analysiert werden können, zum anderen aus dem Computer(cluster) (Fireworker). Dabei kann der Fireworker den Status der Workflows von dem Launchpad abfragen. Wenn Workflows gestartet werden können, werden diese auf dem Fireworker ausgeführt und Informationen zu diesem an das Launchpad zurückgesendet. Die Workflows selbst, siehe Abbildung 5.2, sind direkte azyklische Graphen (*direct acyclic graphs* DAG) aus unterschiedlichen Jobs (Fireworks). Die Fireworks enthalten ein JSON Document, *spec*, mit einer Sequenz unterschiedlicher Firetasks sowie Input für diese Firetasks, wobei die Firetasks selbst eine einzelne Handlung ausführen wie zum Beispiel das Aufrufen einer Funktion oder das Kopieren von Dateien. Zudem können diese auch ein Output Objekt (FWaction) zurückgeben, um Daten zu speichern oder das Workflow zu modifizieren. Das Workflow kann mit Hilfe von Python, JSON oder YAML definiert werden.

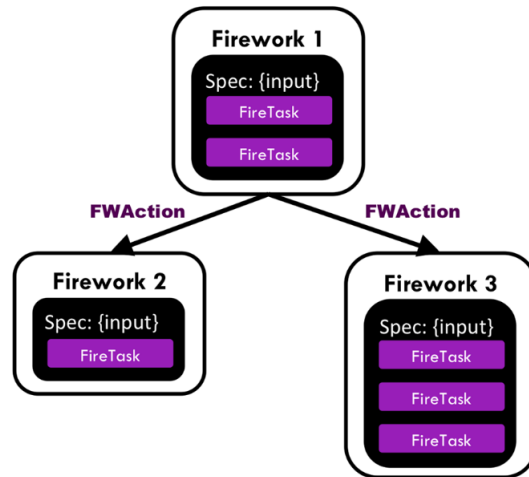


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Workflows in FireWorks. Diese bestehen aus unterschiedlichen Fireworks, die wiederum aus einer Sequenz unterschiedlichen Firetasks bestehen. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [78]. Copyright 2015 John Wiley & Sons.

5.2 Details der Rechnungen und der verwendeten Workflows

Alle Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit TURBOMOLE durchgeführt [81]. Es wurden das PBE-D3 Funktional sowie die Karlsruher Basissätze def2-SVP sowie def2-TZVP [82] mit der RI-J Näherung [83] verwendet. Die Kupferoberfläche wurde mit drei verschiedenen Clustern, Cu_{43} , Cu_{72} sowie Cu_{91} modelliert. Diese werden in Abbildung 5.3 dargestellt.

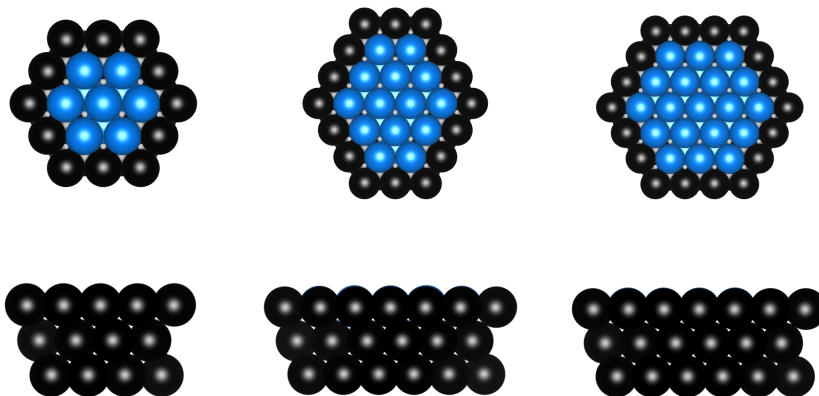


Abbildung 5.3: Verwendete Cluster-Modelle. Alle Cluster bestehen aus drei Schichten. Die unterste Schicht sowie alle äußeren Atome der ersten beiden Schichten werden so festgehalten, dass sie äquivalent zu der optimierten Struktur der Kupferoberfläche der VASP-Rechnung sind. Die festgehaltenen Atome sind schwarz dargestellt. Unten sind die jeweiligen Cluster von der Seite gezeigt.

Für die Automatisierung wurde FireWorks benutzt. Dazu wurden zwei verschiedene Workflows, je eins für Minima und eins für Übergangszustände, erstellt. Diese sind in Abbildung 5.4 schematisch dargestellt, während in Anhang 1 ein Ausschnitt des für Minima verwendeten Workflows gezeigt wird.

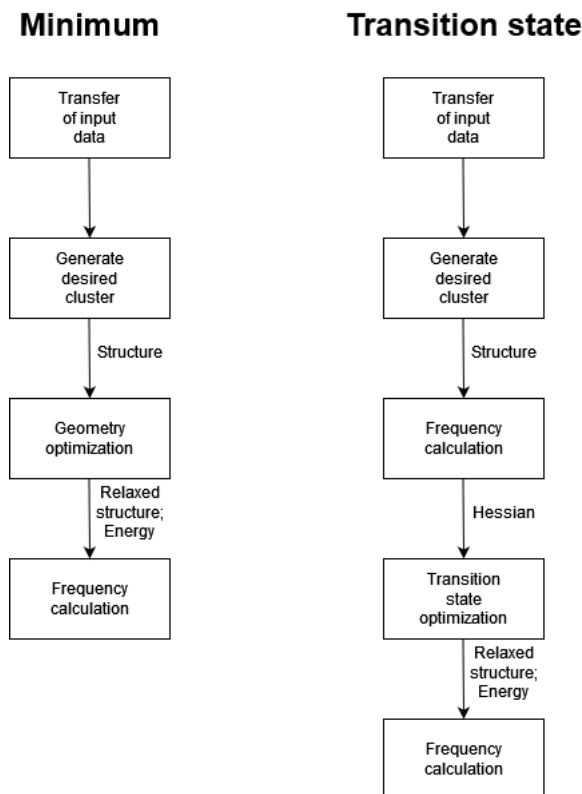


Abbildung 5.4: Verwendete Workflows. Im Falle eines Übergangszustands muss vor dem Relaxieren der Struktur eine Frequenzrechnung durchgeführt werden, während im Falle eines Minimum direkt die Struktur optimiert werden kann.

Die ersten beiden Schritte sind in den zwei Workflows identisch. Zunächst werden die für die Generierung des Clusters erforderlichen Dateien in den Ordner kopiert, von dem aus später die Rechnungen gestartet werden. Dabei basieren die in Abbildung 5.3 gezeigten Cluster jeweils auf den Strukturen, die mit VASP berechnet wurden.

Die Erstellung der Cluster wird nachfolgend am Beispiel von Methan, welches auf Cu_{43} adsorbiert ist, diskutiert. Der Cluster besteht dabei aus drei Schichten, welche aus Reihen von Kupferatomen aufgebaut sind. Dabei setzt sich die obere Schicht aus fünf Reihen mit einmal fünf sowie je zweimal vier bzw. drei Kupferatomen zusammen. Hierbei ist die Struktur, die mit VASP berechnet wurde, welche in der Datei *CONTCAR* gegeben ist, bereits in Abbildung 3.5 und die optimierte Kupferoberfläche, Datei *surf.vasp*, in Abbildung 3.4 gezeigt. Die anderen benötigten Dateien sind wie folgt aufgebaut:

$$c_{make} = \begin{pmatrix} MP \\ MProW \\ layer \\ zmaxd \\ ymaxx \\ rx \\ ry \\ shift \\ period \end{pmatrix},$$

$$r_{mat} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix},$$

$$s_{mat} = \begin{pmatrix} 4 & 4 & 3 \\ 3 & 3 & 2 \\ 4 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 3 \end{pmatrix}.$$

Hier gibt *MP* das Kupferatom, welches später in der obersten Schicht in der Mitte liegen soll, *MProW* die Anzahl der Kupferatome in der selben Reihe (hier 5), *layers* die Anzahl der Schichten im Cluster (hier 3) an. Zudem bestimmen *zmaxd* und *ymaxx* die Schwellenwerte, bei welchen ein Kupferatom noch zur selben Schicht (*zmaxd*) bzw. zur selben Reihe (*ymaxx*) zugeordnet wird. Dabei wurde für beide ein Wert von 0.7 pm gewählt. Des Weiteren gibt *rx* und *ry* einen Schwellenwert in x oder y Richtung an. Atome, die weiter vom Mittelpunkt entfernt sind, werden zu Beginn entfernt und nicht weiter berücksichtigt. Das Adsorbat selbst sollte möglichst in der Mitte des Clusters adsorbiert sein, da nur die Kupferatome in der Mitte des Clusters relaxiert werden und alle äußeren Atome in den oberen beiden Schichten, sowie die unterste Schicht anhand der optimierten Oberflächenstruktur festgehalten werden. Durch diese Fixierung soll sichergestellt werden, dass die Struktur der Cu(111) Oberfläche erhalten bleibt. Mit den letzten beiden Parameter kann nur der Kupfercluster ohne das Adsorbat in x-Richtung verschoben werden, falls eine Adsorption in der Mitte des Clusters andernfalls nicht möglich sein sollte. Hierbei gibt *period* die Größe der Oberflächeneinheit in x-Richtung an, dies entspricht hier 3, da es sich um eine 3 × 3 Oberflächeneinheit handelt. Der Zellvektor in x-Richtung wird anschließend durch *period* geteilt und der Cluster um ein

Vielfaches dieses Vektors in negativer oder positiver x-Richtung verschoben. Dabei werden die Richtung und um welches Vielfache des Vektors der Cluster verschoben wird durch den Parameter *shift* bestimmt. Die Datei *rmat* legt fest wie viele Reihen oberhalb bzw. unterhalb der *MProW* in jeder Schicht vorhanden sein sollen. Jede Spalte gibt hier eine Schicht an, wobei die erste Zeile die Reihen über dem Mittelpunkt bestimmt. In *smat* werden die Atome pro Reihe festgelegt. Auch hier gibt jede Spalte eine Schicht an. Des Weiteren gibt die erste Zeile jeweils die Anzahl der Atome in der Reihe direkt über dem Mittelpunkt an. Anschließend werden zunächst alle weiteren Reihen oberhalb behandelt und danach wird zunächst die Anzahl der Atome in der Reihe direkt unter der *MProW* angegeben.

Als Erstes wird die Datei *CONTCAR* eingelesen und überprüft wie viele Schichten diese enthält und wie viele der Cluster enthalten soll. Dabei wird die Differenz der z-Koordinaten der Kupferatome berechnet, ist der Betrag größer als *zmaxd* sind die Atome nicht in der gleichen Schicht. Da die Oberflächeneinheit zelle hier aus vier Schichten besteht, wird zunächst die unterste Schicht verworfen. Anschließend wird die Zelle in x- sowie y-Richtung vervielfältigt, siehe Abbildung 5.5.

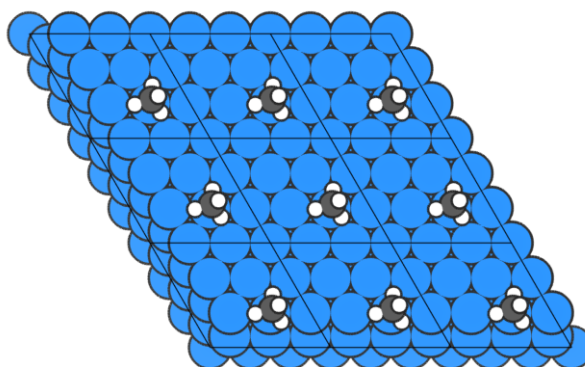


Abbildung 5.5: Vervielfältigte Oberflächeneinheit zelle.

In der Oberflächeneinheit zelle in der Mitte der neun Zellen, wird das zum Mittelpunkt äquivalente Atom bestimmt. Des Weiteren wird das Adsorbat, welches sich in dieser Zelle befindet, zusammen mit dem Mittelpunkt zum Cluster hinzugefügt. Anschließend wird mit Hilfe von *rx* und *ry* jedes Atom, welches sich weiter als einen bestimmten Schwellenwert entfernt vom neuen Mittelpunkt befindet, entfernt. Danach werden alle Atome, die sich in der gleichen Schicht sowie Reihe wie der Mittelpunkt befinden, identifiziert. Hierauf werden solange die Atome mit dem geringsten Abstand zum Mittelpunkt hinzugefügt, bis die benötigte Anzahl (*MProW*) an Atomen erreicht wurde, siehe hierzu Abbildung 5.6.

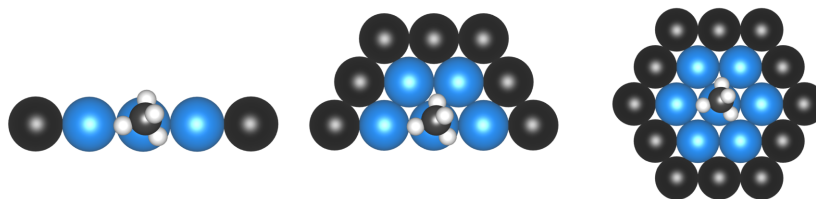


Abbildung 5.6: Vorgehensweise beim Ausschneiden des Clusters. Zunächst wird das Adsorbat zusammen mit der *MProw* ausgeschnitten (links). Anschließend werden die beiden Reihen oberhalb der *MProw* hinzugefügt (Mitte) und dann die beiden Reihen unterhalb (rechts). Nachdem nun die oberste Schicht ausgeschnitten wurde, wird dasselbe Vorgehen für die anderen Schichten wiederholt. Die schwarzen Kupferatome werden am Ende durch die Atome, der optimierten Cu(111) Oberfläche ersetzt.

Nun müssen die anderen Reihen in der gleichen Schicht zum Cluster hinzugefügt werden. Dabei werden zunächst die oberhalb der mittleren Reihe behandelt. Hierbei sollen zwei Reihen über dem Mittelpunkt, siehe erste Spalte und erste Zeile in *rmat*, vorhanden sein. Des Weiteren soll die erste Reihe vier und die zweite Reihe drei Atome, siehe erste Spalte sowie erste bzw. zweite Zeile in *smat*, enthalten. Das Vorgehen ist größtenteils identisch. Es wird wieder bestimmt welche Atome in der ersten Reihe oberhalb der mittleren Reihe liegen, indem der Unterschied in der *y*- bzw. *z*-Koordinate bestimmt wird. Dann werden die Atome mit dem geringsten Abstand zum Mittelpunkt hinzugefügt. Beim letzten Atom, welches hinzugefügt werden soll, muss zuvor überprüft werden, ob dieses oder das Atom mit dem nächst größeren Abstand zum Mittelpunkt besser geeignet ist. Dafür wird über die Abstände zu den bisherigen zum Cluster hinzugefügten Atomen gemittelt und das Atom mit dem geringeren Wert ausgewählt. Anschließend werden die unteren beiden Reihen mit vier bzw. drei Atomen fertig gestellt, siehe auch Abbildung 5.6. Selbiges Vorgehen wird für die anderen Schichten fortgeführt. Während dem Erstellen des Clusters werden jeweils alle Atome, die sich am Rand befinden, identifiziert und am Ende durch die Atome, der optimierten Cu(111) Oberfläche ersetzt, sodass die Abstände zwischen den festgehaltenen Atomen für alle Cluster der gleichen Größe mit unterschiedlichen Adsorbaten identisch ist. Zuletzt kann der Cluster, falls erforderlich, noch verschoben werden, sodass das Adsorbat in der Mitte des Clusters liegt. Die Erstellung des gewünschten Clusters erfolgt mit der Python Funktion *vasptoturbo*. Im Folgenden unterscheiden sich beide Workflows voneinander. Für die Optimierung des Übergangszustand mit der *trust region image minimization*, siehe Kapitel 2.1.4, müssen zunächst die Frequenzen berechnet werden, da die Richtung der tiefsten Eigenmode mit negativer Kraftkonstante benötigt wird. Prinzipiell kann hier auch nur diese Eigenmode berechnet werden, da nur diese für die Optimierung des Übergangszustands benötigt wird. Anschließend kann nach erfolgter Optimierung des Übergangszustands überprüft werden, ob es sich tatsächlich um den gesuchten Übergangszustand handelt, also nur eine imaginäre Frequenz, welche der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate entspricht, erhalten wird. Für Minima

entfällt der zusätzliche Schritt und es kann direkt die Struktur optimiert werden. Auch hier wird im letzten Schritt mit Hilfe einer Frequenzberechnung geprüft, ob ein Minimum erhalten wurde. Die Rechnungen werden dabei von den Python Funktionen *structure_relaxation* bzw. *calculate_vibrations* im Modul *compchem* ausgeführt. Zwischen den Rechnungen werden jeweils die für TURBOMOLE wichtigen Dateien, wie zum Beispiel *control*, an das nachfolgende Firework weitergegeben. FireWorks erlaubt es die vorhandenen Workflows noch weiter zu modifizieren, so kann beispielsweise, wenn kein Minimum gefunden wurde, eine erneute Strukturoptimierung durchgeführt werden. Dafür wird einfach ein Firework an das bestehende Workflow hinzugefügt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass im nachfolgenden vor allem bei den kleineren Clustern nicht immer alle zusätzlichen imaginären Schwingungsfrequenzen eliminiert werden konnten. Vermutlich treten diese auf, weil nur ein kleiner Ausschnitt einer Oberfläche optimiert wurde und zusätzlich auch nicht der ganze Cluster relaxiert wurde, sondern insbesondere bei den kleinen Clustern die meisten Kupferatome fixiert wurden. Da die jeweiligen Optimierungen alle konvergiert sind und zudem die Startstrukturen aus den VASP-Rechnungen generiert wurden, das heißt diese sind bereits äußerst gute Näherungen für Minimum bzw. Übergangszustand, wird davon ausgegangen, dass sich die Energie und Struktur nur unwesentlich ändern würde.

5.3 Resultate basierend auf den Cluster-Modellen

In diesem Kapitel wurden die Reaktionen kleiner Spezies aus Kapitel 3.2 und die Bildung bzw. der Zerfall von C_3 mit Hilfe der in Abbildung 5.3 gezeigten Cluster-Modelle untersucht. Dabei sollten zunächst die Adsorptionsenergien der Spezies berechnet werden, wobei hier nur die günstigste Position für die Adsorption berücksichtigt wurde. In Abbildung 5.7 werden die Adsorptionsenergien, welche mit VASP berechnet wurden, mit den Adsorptionsenergien der verschiedenen Cluster mit def2-SVP und def2-TZVP Basis verglichen. Außerdem sind in Tabelle 5.1 die Fehler im Vergleich zu den VASP-Berechnungen aufgeführt, während im Anhang A.3 die exakten Zahlenwerte angegeben sind.

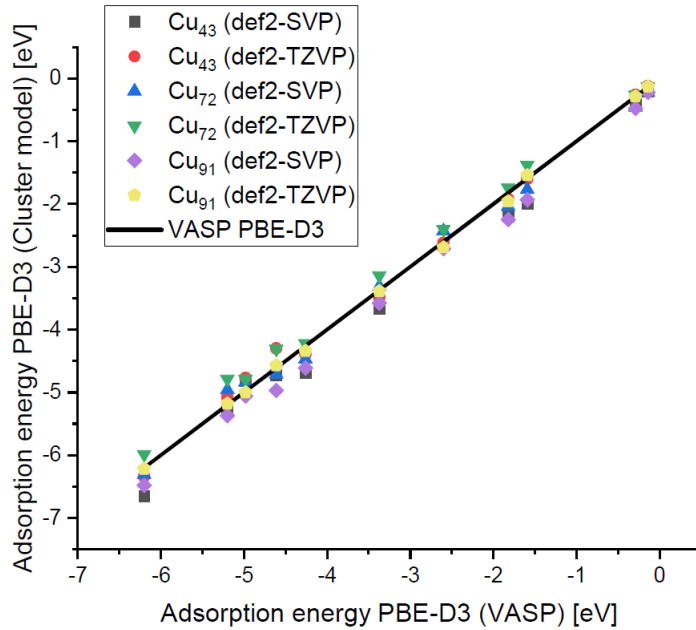


Abbildung 5.7: Vergleich der mit VASP berechneten Adsorptionsenergien kleiner Spezies mit den verschiedenen Cluster-Modellen.

Tabelle 5.1: Fehler der mit den Cluster-Modellen berechneten Adsorptionsenergien kleiner Spezies im Vergleich zu den VASP-Rechnungen. MAE gibt hier den mittleren absoluten Fehler (*mean absolute error*), MSE den mittleren vorzeichenbehafteten Fehler (*mean signed error*) und MAX den maximalen Fehler an.

	Cu ₄₁ (def2-SVP)	Cu ₄₁ (def2-TZVP)	Cu ₇₂ (def2-SVP)	Cu ₇₂ (def2-TZVP)	Cu ₉₁ (def2-SVP)	Cu ₉₁ (def2-TZVP)
MAE [eV]	0.22	0.10	0.15	0.18	0.23	0.04
MSE [eV]	-0.19	0.02	-0.04	0.18	-0.23	-0.02
MAX [eV]	0.46	0.31	0.24	0.41	0.36	0.09

Aus den Abbildungen und Tabellen ergibt sich, dass die Adsorptionsenergien insbesondere mit dem Cu₉₁ Cluster sowie dem größten Basissatz sehr gut reproduziert werden können. So ist der mittlere absolute Fehler nur 0.04 eV und auch die höchste beobachtbare Abweichung ist kleiner als 0.1 eV. Für die anderen Rechnungen werden deutliche größere Abweichungen beobachtet. Zwar liegt meist der mittlere absolute Fehler in etwa in der Genauigkeit von DFT, jedoch werden hier Abweichungen von bis zu 0.46 eV erhalten. Außerdem fällt auf, dass keine systematische Verbesserung der Adsorptionsenergien mit der Clustergröße erhalten wird. So sind beispielsweise die Ergebnisse mit dem Cu₄₁ und Cu₉₁, jeweils mit der def2-SVP Basis, von gleicher Qualität. Auch durch die Verwendung eines größeren Basissatzes kann nicht immer die Adsorptionsenergie verbessert werden. Vor allem beim Cu₇₂ Cluster wird

oft eine Verschlechterung beobachtet. Anschließend wurden die Reaktionsbarrieren mit den jeweiligen Cluster-Modellen berechnet. In Abbildung 5.8 sind diese wieder den Resultaten aus den VASP-Rechnungen gegenübergestellt. Des Weiteren sind in Tabelle 5.2 die Fehler im Vergleich zu den VASP-Rechnungen angegeben, während im Anhang die exakten Werte für die berechneten Reaktionsbarrieren aufgeführt sind.

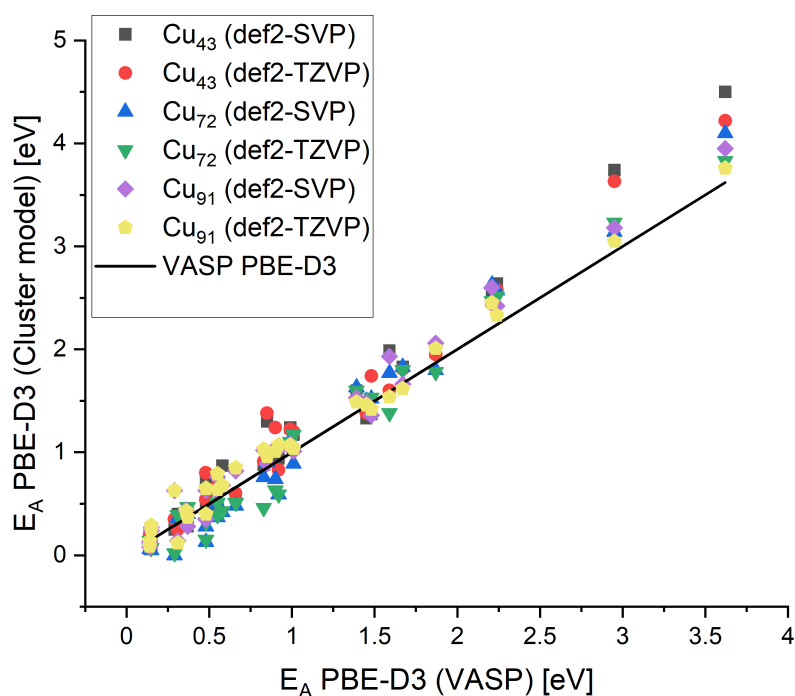


Abbildung 5.8: Vergleich der mit VASP berechneten Barrieren für Reaktionen kleiner Spezies mit den verschiedenen Cluster-Modellen.

Tabelle 5.2: Fehler der mit den Cluster-Modellen berechneten Barrieren für Reaktionen kleiner Spezies im Vergleich zu den VASP-Rechnungen. MAE gibt hier den mittleren absoluten Fehler (*mean absolute error*), MSE den mittleren vorzeichenbehafteten Fehler (*mean signed error*) und MAX den maximalen Fehler an.

	Cu ₄₁ (def2-SVP)	Cu ₄₁ (def2-TZVP)	Cu ₇₂ (def2-SVP)	Cu ₇₂ (def2-TZVP)	Cu ₉₁ (def2-SVP)	Cu ₉₁ (def2-TZVP)
MAE [eV]	0.19	0.17	0.16	0.16	0.14	0.11
MSE [eV]	0.15	0.13	-0.02	-0.04	0.11	0.09
MAX [eV]	0.88	0.68	0.48	0.37	0.39	0.34

Insgesamt werden zwar für alle Cluster mittlere absolute Fehler im Bereich von 0.2 eV erhalten. Jedoch zeigt sich, dass vor allem bei den kleineren Clustern die Reaktionsbarrieren

teilweise sehr große Abweichungen von den VASP-Resultaten aufweisen. Hauptsächlich gilt dies für Reaktionen, bei denen eine größere Kohlenwasserstoffspezies in zwei kleinere zerfällt. So wird bei dem Zerfall von C_2 in zwei Kohlenstoffatome für den Cu_{41} Cluster mit der def2-SVP Basis eine Barriere von 4.50 eV erhalten. Im Vergleich zur VASP-Rechnung entspricht dies einer Abweichung von 0.88 eV. Mit zunehmender Clustergröße können die erhaltenen Reaktionsbarrieren aber systematisch verbessert werden. Auch die Vergrößerung der Basis trägt meist dazu bei die Abweichung zu den VASP-Berechnungen zu reduzieren. Mit dem größten verwendeten Cluster mit der def2-TZVP Basis reduziert sich für den Zerfall von C_2 die Abweichung auf 0.14 eV. Allgemein werden mit dieser Cluster- und Basissatzgröße, wie auch bei den Berechnungen der Adsorptionsenergien, die besten Resultate erhalten. So beläuft sich der mittlere absolute Fehler auf 0.11 eV, während der maximale Fehler 0.34 eV beträgt. Nur für drei Barrieren wird ein Fehler von mehr als 0.2 eV beobachtet. Somit kann festgehalten werden, dass diese Clustergröße ausreichend ist, um die VASP-Rechnungen in der Genauigkeit von DFT zu reproduzieren. Gleichzeitig können damit auch die VASP-Rechnungen verifiziert werden, da für zwei unterschiedliche Modellen für die Kupferoberfläche, zum einen mit periodischen Oberflächeneinheitenzellen mit ebenen Wellen als Basissatz und zum anderen mit Cluster-Modellen mit Gauß-Funktionen als Basissatz, gute Übereinstimmung beobachtet werden konnte. Auch wenn erwartet wird, dass mit weiterer Vergrößerung der Cluster die Übereinstimmung mit den Rechnungen mit periodischen Randbedingungen noch besser wird, ist der Rechenaufwand bei Cu_{91} , besonders für die Berechnung der Frequenzen, bereits sehr hoch und eine erneute Vergrößerung durch den steigenden Rechenaufwand nicht möglich. Aus demselben Grund wurden auch keine Reaktionen kleiner Spezies an Graphen mit dem Cluster-Modell untersucht. Die verwendeten Cluster-Modelle sind für das in unseren VASP-Rechnungen verwendete Modell für Graphen, siehe Kapitel 3.3, zu klein. Damit das Graphen auf dem Cluster adsorbiert werden kann, würde ein Cluster mit mehr als 100 Kupferatomen benötigt werden, wofür die Berechnung der Frequenz zu aufwändig wäre, somit wären maximal *Single-point* Rechnungen möglich.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es mit Hilfe von quantenchemischen Methoden die wichtigsten Elementarreaktionen im Graphenwachstum mittels CVD auf der Cu(111) Oberfläche zu identifizieren und die zugehörigen Reaktionsbarrieren zu berechnen. Hierfür sollten sowohl das für Oberflächenreaktionen typischerweise verwendete Modell der Oberflächeneinheitenzellen mit periodischen Randbedingungen zusammen mit ebenen Wellen als Basissatz als auch Cluster-Modelle zusammen mit Basissätzen basierend auf Gauß-Funktionen verwendet werden. In Kapitel 3 wurden anfangs verschiedene Oberflächenreaktionen mithilfe von Oberflächeneinheitenzellen studiert. Dabei ist der erste Schritt im Graphenwachstum die Dehydrogenierung der am häufigsten verwendeten Kohlenstoffquelle Methan. Deshalb lag der Fokus zunächst auf der Diffusion und den Reaktionen kleiner Spezies bis zu C_2H_2 . Es zeigte sich hierbei, dass sich alle kleinen Spezies sehr schnell über die Cu(111) Oberfläche bewegen können, da die berechneten Diffusionsbarrieren sehr klein sind. Bezüglich der Reaktionen stellte sich heraus, dass für alle Kohlenwasserstoffe die beobachteten Barrieren der Zerfallsreaktionen deutlich höher sind als der zugehörigen Additionsreaktionen. Dies trifft insbesondere auf den Zerfall einer größeren Kohlenwasserstoffspezies in zwei kleinere Kohlenwasserstoffspezies zu. Hat sich hier erstmal eine größere Spezies gebildet, ist der Zerfall nur sehr langsam.

Anschließend wurde in Kapitel 3.3 die Addition bzw. der Zerfall dieser kleinen Spezies an die Zickzack-Kante von Graphen studiert. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Additionsbarriere von C_2 an Graphen in der Literatur aufgrund einer zu kleinen Oberflächeneinheit zelle und der infolgedessen auftretenden Wechselwirkung des C_2 mit dem Graphen des benachbarten periodischen Bildes deutlich unterschätzt wurde. Um diesen Coadsorptionsfehler zu korrigieren, kann bei Reaktionen bei denen zwei oder mehr Spezies beteiligt sind, die Reaktionsbarriere auf Basis individueller Spezies berechnet werden. Zudem wurde in der Literatur auch die Barriere für die Addition von Kohlenstoff an Graphen überschätzt, da dort Reaktionen von Kohlenstoff unter der Oberfläche berücksichtigt wurden, welche auf Kupfer aufgrund der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff keine Rolle spielen. Da in der Literatur insbesondere C_2 als dominante Spezies im Graphenwachstum identifiziert wurde, musste dies wegen der deutlich höheren Additionsbarriere und der deutlich niedrigeren Additionsbarriere von einem Kohlenstoffatom an Graphen noch einmal neu untersucht werden.

Ansonsten konnten ähnliche Trends wie für die Reaktionen kleiner Spezies, hohe Zerfallsbarrieren und vergleichsweise kleine Additionsbarrieren, beobachtet werden. In Kapitel 3.4 wurden noch weitere Reaktionen, die sich aber für kinetische Simulationen als irrelevant, untersucht, während in Kapitel 3.5 gezeigt werden konnte, dass für einige Reaktionen Skalierungsbeziehungen gelten. Dadurch können die Reaktionsbarrieren weiterer Reaktionen einfach abgeschätzt werden ohne dass explizit die Übergangszustände berechnet werden müssen.

In Kapitel 4 wurde die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie im Graphenwachstum mit den theoretisch bestimmten Aktivierungsenergien verglichen. Hier zeigte sich, dass thermodynamische Korrekturen für die DFT Resultate zwingend notwendig waren, weil ohne diese die Aktivierungsenergie stark überschätzt wurde. Zudem stellte sich heraus, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit die Dehydrogenierung von Methan den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Graphenwachstum darstellt.

Schließlich wurden die in Kapitel 3.2 behandelten Reaktionen kleiner Spezies mit Cluster-Modellen verschiedener Größe untersucht. Dabei wurde zunächst ein Workflow entwickelt um die Berechnungen zu automatisieren. Anschließend wurden sowohl die Adsorptionsenergien als auch die Reaktionsbarrieren berechnet. Für die Adsorptionsenergien konnte mit jeder Clustergröße eine angemessene Übereinstimmung mit den Rechnungen mit Oberflächeneinheitenzellen erzielt werden. Die kleinen Cluster sind jedoch nicht geeignet um die Reaktionsbarrieren akkurat zu bestimmen. Hier treten Abweichungen von mehr als 0.8 eV zu den Rechnungen mit Oberflächeneinheitenzellen auf. Eine Vergrößerung der Cluster verbessert systematisch die erhaltenen Reaktionsbarrieren, wobei, wie auch bei den Adsorptionsenergien, der Cu₉₁ Cluster mit der def2-TZVP-Basis die besten Ergebnisse liefert. Noch größere Cluster konnten aufgrund des steigenden Rechenaufwands insbesondere für die Berechnung der Frequenzen nicht getestet werden.

Alles in allem konnten viele Reaktionen, die im Graphenwachstum mittels CVD auf Cu(111) eine Rolle spielen, untersucht werden. Den geschwindigkeitbestimmenden Schritt stellt die Dehydrogenierung von Methan dar, durch welche aktive Spezies wie C und C₂ generiert werden. Die berechneten Reaktionsbarrieren können als Basis für kinetische Simulationen dienen. Dabei können die gewonnenen Erkenntnisse dazu beitragen das experimentelle Graphenwachstum über chemische Gasphasenabscheidung zu verbessern. Weitere Untersuchungen zu dem Graphenwachstum könnten sich dem Mechanismus zur Heilung verschiedener Defekte, weiteren Reaktionen an der Zickzack-Kante von Graphene oder dem Zusammenwachsen verschiedener Nukleationspunkte von Graphen widmen, um mit der gewonnen Einsicht über die Mechanismen das Graphenwachstum mittels CVD weiter zu optimieren.

A Anhang

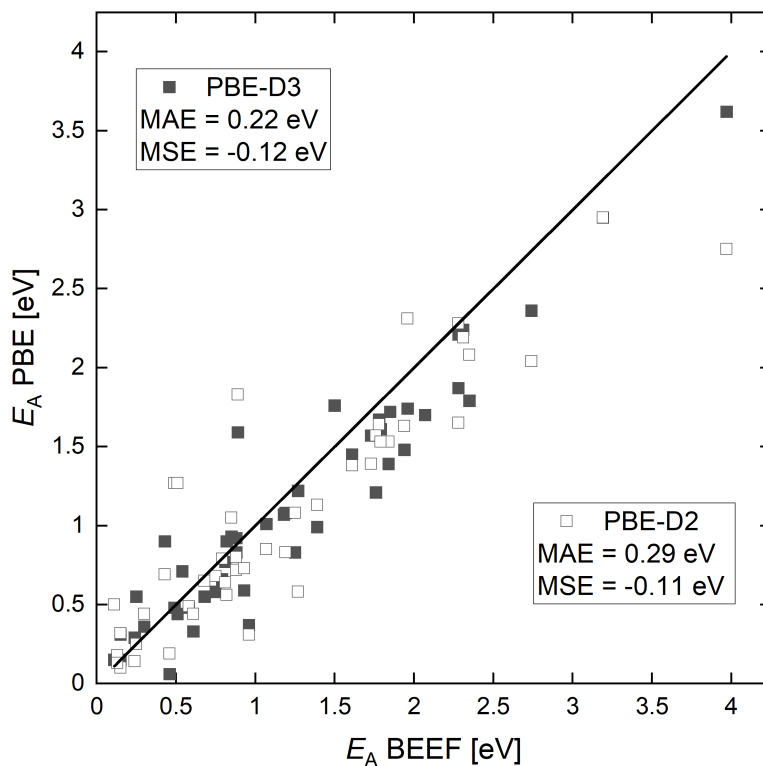


Abbildung A.1: Vergleich der Reaktionsbarrieren, die in den Kapiteln 3.2 sowie 3.3 berechnet wurden mit den Werten von Li et al. MAE gibt hier den mittleren absoluten Fehler an, während MSE der mittlere vorzeichenbehaftete Fehler ist. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.

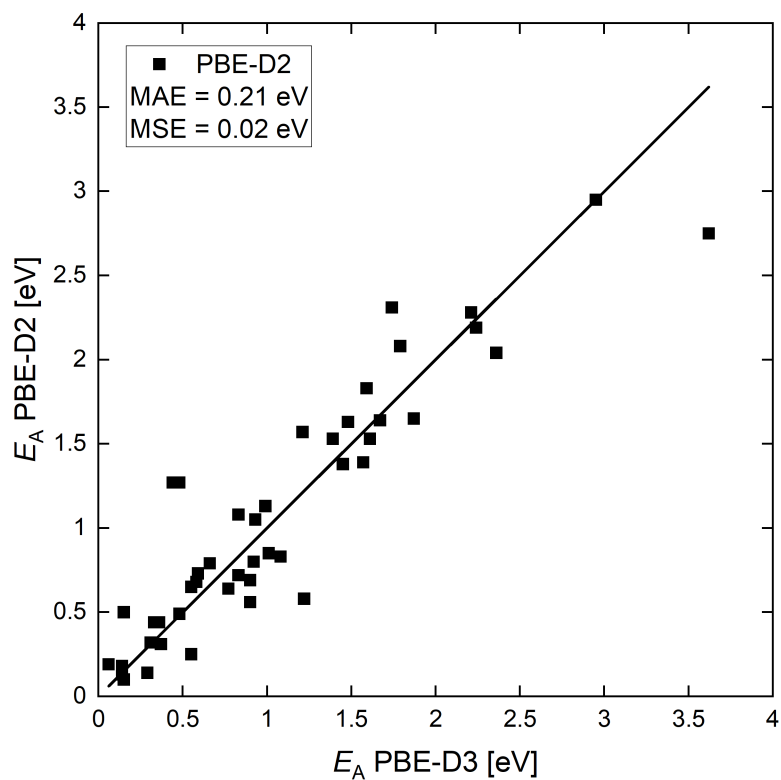


Abbildung A.2: Vergleich der Reaktionsbarrieren, die in den Kapiteln 3.2 sowie 3.3 mit PBE-D3 berechnet wurden mit den Werten von Li et al. MAE gibt hier den mittleren absoluten Fehler an, während MSE der mittlere vorzeichenbehaftete Fehler ist. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.

Tabelle A.1: Berechnete Barrieren [eV] für die in Kapitel 3 vorgestellten Reaktionen. In dieser Tabelle sind die exakten Zahlenwerte zu den Abbildungen 3.7, 3.8 sowie 3.14 aufgeführt.

Reaktion	Barriere(PBE-D3)	Barriere(BEEF-vdW)	Barriere (Li et al., PBE-D2)
C_2H_2 – desorption	1.59	0.89	1.83
C – diffusion	0.15	0.11	0.50
CH – diffusion	0.15	0.15	0.15
CH_2 – diffusion	0.14	0.13	0.18
C_2 – diffusion	0.48	0.58	0.49
C_2H – diffusion	0.31	0.15	0.32
C_2H_2 – diffusion	0.36	0.30	0.44
H – diffusion	0.14	0.13	0.13
$H_2 \rightleftharpoons H + H$	0.37/0.92	0.96/0.88	0.31/0.80
$CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H$	1.48/0.90	1.94/0.43	1.63/0.69
$CH_3 \rightleftharpoons CH_2 + H$	1.39/0.58	1.84/0.75	1.39/0.68
$CH_2 \rightleftharpoons CH + H$	0.99/0.55	1.39/0.69	1.13/0.65
$CH \rightleftharpoons C + H$	1.87/0.66	2.28/0.79	1.65/0.69
$C + C \rightleftharpoons C_2$	0.55/3.62	0.25/3.97	0.25/2.75
$C + CH \rightleftharpoons C_2H$	0.48/2.95	0.49/3.19	1.27/2.95
$CH + CH \rightleftharpoons C_2H_2$	0.29/2.21	0.24/2.28	0.14/2.28
$C_2 + H \rightleftharpoons C_2H$	0.83/1.45	0.88/1.61	0.72/1.38
$C_2H + H \rightleftharpoons C_2H_2$	1.01/1.67	1.07/1.68	0.85/1.64
$C + ZZ \rightleftharpoons C - ZZ$	0.44/1.21	0.57/1.76	1.27/1.57
$CH + ZZ \rightleftharpoons CH - ZZ$	0.33/0.83	0.61/1.25	0.44/1.08
$CH_2 + ZZ \rightleftharpoons CH_2 - ZZ$	0.06/1.79	0.46/2.35	0.19/2.08
$C_2 + ZZ \rightleftharpoons C_2 - ZZ$	1.22/2.24	1.21/2.31	0.58/2.19
$C_2H + ZZ \rightleftharpoons C_2H - ZZ$	0.9/1.74	0.82/1.96	0.56/2.31
$C_2H_2 + ZZ \rightleftharpoons C_2H_2 - ZZ$	0.93/1.72	0.85/1.85	1.05/-
$H + ZZ \rightleftharpoons H - ZZ$	0.77/1.61	0.81/1.79	0.64/1.53
$CH - ZZ \rightleftharpoons C - ZZ + H$	1.76/0.71	1.5/0.54	-/-
$CH_2 - ZZ \rightleftharpoons CH - ZZ + H$	2.36/0.59	2.74/0.93	2.04/0.73
$C_2H - ZZ \rightleftharpoons C_2 - ZZ + H$	1.57/1.08	1.73/1.19	1.39/0.83
$C_2H_2 - ZZ \rightleftharpoons C_2H - ZZ + H$	1.7/1.07	2.07/1.18	-/-

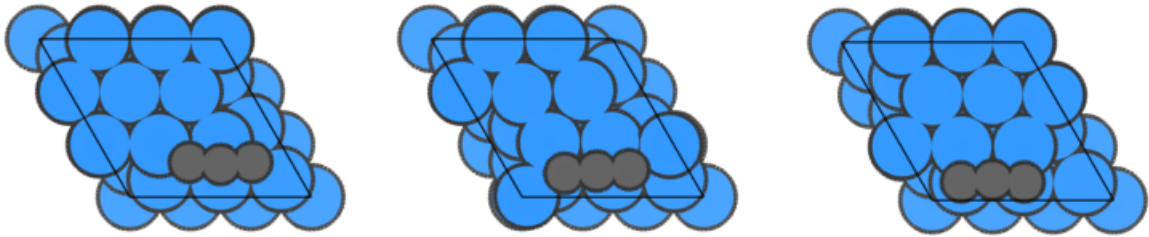


Abbildung A.3: Diffusion von C_3 entlang einer Linie von einer fcc-hcp-fcc Position (links) zu einer hcp-fcc-hcp Position (rechts). In der Mitte ist der zugehörige Übergangszustand dargestellt.

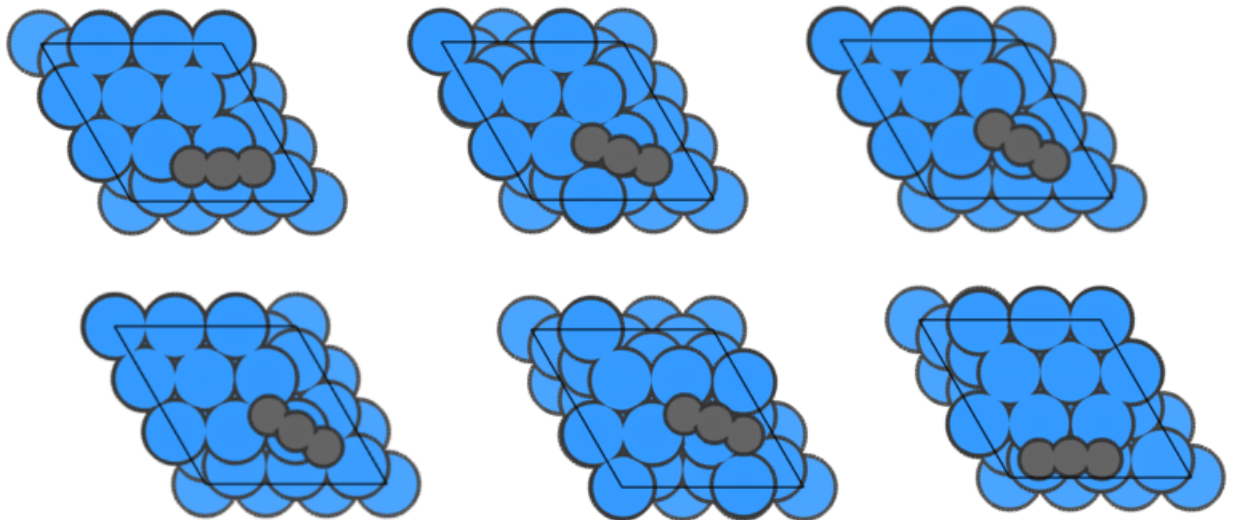


Abbildung A.4: Diffusion von C_3 von einer fcc-hcp-fcc Position (links oben) zu einer hcp-top-fcc Position (rechts oben) und anschließend von dieser Position in die hcp-fcc-hcp Position (rechts unten). Die dazugehörigen Übergangszustände sind in der Mitte gezeigt. Für den ersten Schritt beträgt die Barriere 0.17 eV, während sie für den zweiten Schritt 0.10 eV ist. Insgesamt muss, vom energetisch niedrigsten Minimum zum energetisch höchsten Übergangszustand, eine Barriere von 0.19 eV überwunden werden.

Tabelle A.2: Berechnete Barrieren [eV] für die in Kapitel 3.4 vorgestellten Reaktionen. In dieser Tabelle sind die exakten Zahlenwerte zu der Abbildung 3.7, aufgeführt. Alle Barrieren wurden mit PBE-D3 berechnet. Die rekonstruierte Klein-Kante wird als Rklein bezeichnet.

Reaktion	Barriere (Hinreaktion)	Barriere (Rückreaktion)
$C + ZZ \rightleftharpoons C - ZZ$	0.70	1.31
$C_2 + ZZ \rightleftharpoons C_2 - ZZ$	1.21	2.25
$C - ZZ + C \rightleftharpoons C_2 - ZZ$	0.69	4.29
$C_2 - ZZ \rightleftharpoons \text{Rklein}$	1.02	0.78
$\text{Rklein} + C \rightleftharpoons \text{Fulven}$	0.95	3.31
$\text{Fulven} \rightleftharpoons \text{Knick (R1)}$	1.28	1.08
$\text{Fulven} \rightleftharpoons \text{Knick (R2)}$	2.13	1.93

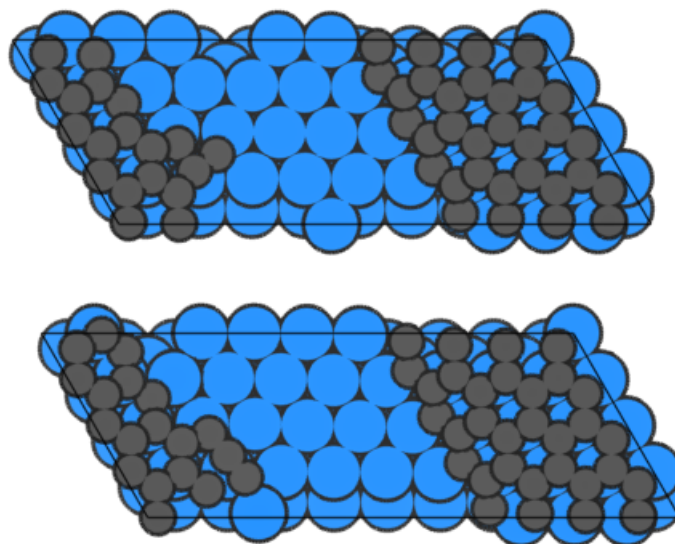


Abbildung A.5: Übergangszustände von Fulven zu Kink. Oben ist der energetisch günstigere Übergangszustand (R1) dargestellt, während unten der energetisch ungünstigere Übergangszustand (R2) gezeigt ist.

Algorithmus A.1 : Ausschnitt aus dem für Minima verwendeten Workflow.

```
links:
  1: [2]
  2: [3]
  3: [4]
  4: []
fws:
- fw_id: 1
  name: File transfer
  spec:
    _tasks:
    - _fw_name: FileTransferTask
      dest: .
      files: [cmake, rmat, smat, CONTCAR, surf.vasp]
      mode: copy
- fw_id: 2
  name: Build cluster
  spec:
    _tasks:
    - _fw_name: PyTask
      func: vasptoturbo.vasptoturbo
      outputs:
      - structure
- fw_id: 3
  name: Relax structure
  spec:
    _files_out:
      mos: mos
      control: control
      coord: coord
      alpha: alpha
      beta: beta
      energy: energy
      gradient: gradient
      hessian: hessian
      auxbasis: auxbasis
      basis: basis
    _tasks:
    - _fw_name: PyTask
```

```
func: compchem.structure_relaxation
inputs:
- structure
- constraints
- calculator
outputs:
- relaxed structure
- energy
- forces
- dipole
constraints: []
calculator:
  name: turbomole
  parameters:
    task: optimize
    use dft: true
    density functional: pbe
- fw_id: 4
name: Normal mode analysis
spec:
  _files_in:
    mos: mos
    control: control
    coord: coord
    alpha: alpha
    beta: beta
    energy: energy
    gradient: gradient
    hessian: hessian
    auxbasis: auxbasis
    basis: basis
  _files_out:
    mos: mos
    control: control
    coord: coord
    alpha: alpha
    beta: beta
    energy: energy
    gradient: gradient
    hessian: hessian
```

```

    auxbasis: auxbasis
    basis: basis
_tasks:
- _fw_name: PyTask
  func: compchem.calculate_vibrations
  inputs:
  - relaxed structure
  - constraints
  - calculator
  outputs:
  - relaxed structure
  - vibrational energies
  - zero-point energy
  - transition state
  - energy minimum
constraints: []
calculator:
  name: turbomole
  parameters:
    task: frequencies
    restart: true

```

Tabelle A.3: Adsorptionsenergien [eV] verschiedener kleiner Spezies auf den jeweiligen Clustern.

	Cu ₄₁ (def2-SVP)	Cu ₄₁ (def2-TZVP)	Cu ₇₂ (def2-SVP)	Cu ₇₂ (def2-TZVP)	Cu ₉₁ (def2-SVP)	Cu ₉₁ (def2-TZVP)	VASP PBE-D3
CH ₄	-0.42	-0.26	-0.46	-0.26	-0.48	-0.29	-0.29
CH ₃	-2.09	-1.82	-1.99	-1.70	-2.17	-1.88	-1.81
CH ₂	-3.67	-3.49	-3.31	-3.14	-3.58	-3.39	-3.37
CH	-5.25	-5.08	-4.96	-4.79	-5.37	-5.18	-5.20
C	-4.82	-4.77	-4.84	-4.79	-5.06	-5.00	-4.98
C ₂	-6.66	-6.34	-6.31	-5.99	-6.48	-6.22	-6.20
C ₂ H	-4.69	-4.40	-4.47	-4.22	-4.61	-4.34	-4.26
C ₂ H ₂	-1.99	-1.60	-1.77	-1.38	-1.93	-1.54	-1.59
C ₃	-4.73	-4.30	-4.71	-4.31	-4.97	-4.57	-4.61
H	-2.65	-2.62	-2.43	-2.40	-2.71	-2.69	-2.60
H ₂	-0.20	-0.12	-0.22	-0.13	-0.22	-0.13	-0.14

Tabelle A.4: Berechnete Barrieren [eV] für die in Kapitel 3 vorgestellten Reaktionen. In dieser Tabelle sind die exakten Zahlenwerte zu den Abbildungen 3.7, 3.8 sowie 3.14 aufgeführt.

Reaktion	Cu ₄₁ (def2-SVP)	Cu ₄₁ (def2-TZVP)	Cu ₇₂ (def2-SVP)	Cu ₇₂ (def2-TZVP)	Cu ₉₁ (def2-SVP)	Cu ₉₁ (def2-TZVP)	VASP (PBE-D3)
C ₂ H ₂ – desorption	1.99	1.60	1.77	1.38	1.93	1.54	1.59
C – diffusion	0.11	0.11	0.05	0.07	0.27	0.29	0.15
CH – diffusion	0.09	0.10	0.05	0.07	0.24	0.25	0.15
CH ₂ – diffusion	0.16	0.19	0.06	0.08	0.08	0.09	0.14
C ₂ – diffusion	0.49	0.54	0.28	0.32	0.35	0.40	0.48
C ₂ H – diffusion	0.40	0.25	0.36	0.39	0.14	0.12	0.31
C ₂ H ₂ – diffusion	0.38	0.37	0.41	0.42	0.44	0.43	0.36
H – diffusion	0.20	0.20	0.15	0.14	0.13	0.14	0.14
H ₂ ⇌ H + H	0.28/0.94	0.37/0.95	0.40/0.59	0.47/0.59	0.28/1.03	0.37/1.07	0.37/0.92
CH ₄ ⇌ CH ₃ + H	1.38/1.01	1.74/1.24	1.52/ 0.74	1.53/0.63	1.36/1.04	1.42/1.01	1.48/0.90
CH ₃ ⇌ CH ₂ + H	1.60/0.87	1.44/0.73	1.63/0.42	1.60/0.43	1.53/0.68	1.49/0.68	1.39/0.58
CH ₂ ⇌ CH + H	1.24/0.63	1.22/0.67	1.12/0.37	1.10/0.39	1.08/ 0.76	1.07/0.79	0.99/0.55
CH ⇌ C + H	1.97/0.56	1.95/0.60	1.80/0.48	1.78/0.51	2.06/0.82	2.01/0.85	1.87/0.66
C + C ⇌ C ₂	0.50/4.50	0.51/4.22	0.50/4.10	0.51/3.83	0.63/3.95	0.64/3.76	0.55/3.62
C + CH ⇌ C ₂ H	0.71/3.74	0.80/3.63	0.13/3.15	0.15/3.23	0.63/3.18	0.65/3.05	0.48/2.95
CH + CH ⇌ C ₂ H ₂	0.25/2.53	0.35/2.44	0.00/2.63	0.02/2.47	0.63/2.60	0.63/2.45	0.29/2.21
C ₂ + H ⇌ C ₂ H	0.88/1.33	0.91/1.38	0.76/1.50	0.46/1.48	1.02/1.48	1.03/1.46	0.83/1.45
C ₂ H + H ⇌ C ₂ H ₂	1.17/1.83	1.20/1.81	0.89/1.83	1.17/1.80	1.01/1.66	1.04/1.62	1.01/1.67

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der vorliegenden Mechanismen beim Graphenwachstum mittels CVD. Unter a) ist der <i>precipitated growth</i> und unter b) der <i>diffusive growth</i> Mechanismus veranschaulicht. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [20]. Copyright 2017 IntechOpen.	2
2.1	Vergleich zwischen NEB und CI-NEB. Die ursprüngliche NEB Methode zeigt nur eine schlechte Auflösung am Übergangszustand und die Barriere wird im Vergleich zur CI-NEB Rechnung unterschätzt. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [40]. Copyright 2000 AIP Publishing.	8
2.2	Vorgehen bei der ANEBA Methode. Durch wiederholte NEB-Rechnungen mit 3 Bildern kann die Auflösung um den Übergangszustand immer weiter verbessert werden. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [41]. Copyright 2002 AIP Publishing.	9
2.3	Schematische Darstellung der in der Dimer Methode verwendeten Größen, nachempfunden nach Referenz [44].	10
3.1	Konvergenz der Energie mit dem kinetischen Energie Schwellenwert für das kubisch flächenzentrierte Gitter von Kupfer. Die Energiedifferenz berechnet sich wie folgt: $\Delta E = E(x) - E(x = 600)$, wobei x hier den gewählten Energie Schwellenwert angibt.	28
3.2	Konvergenz der Energie in Abhängigkeit der Anzahl der verwendeten k-Punkte für das kubisch flächenzentrierte Gitter von Kupfer. Die Energiedifferenz berechnet sich wie folgt: $\Delta E = E(x) - E(x = 3375)$, wobei x hier die Anzahl der k-Punkte angibt.	29
3.3	Energie des kubisch flächenzentrierten Gitters von Kupfer in Abhängigkeit der Zellkonstante für das PBE-D3 Funktional.	30
3.4	Die für die Reaktionen kleiner Spezies verwendete Oberflächeneinheit zelle. Hier sind die Kupferatome blau dargestellt. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.	31
3.5	Die Strukturen von CH ₄ , CH ₃ und C ₂ H auf der Cu(111) Oberfläche. In dieser Abbildung sind die Kupferatome blau, die Kohlenstoffatome grau und die Wasserstoffatome weiß dargestellt. Dies wird in weiteren Abbildungen beibehalten.	32
3.6	Die Diffusion von CH von der fcc Position über die bridge Position zur hcp-Position.	35
3.7	Diffusionsbarrieren kleiner Spezies auf der Cu(111) Oberfläche. Die Resultate, die mit dem PBE-D3 sowie BEEF-vdW Funktional erhalten wurden, werden mit Literaturwerten verglichen, wobei Li et al. PBE-D2 als Funktional verwendete.	35

3.8	Reaktionsbarrieren für verschiedene Reaktionen auf der Cu(111) Oberfläche. Diese wurden mit dem PBE-D3 sowie dem BEEF-vdW Funktional berechnet und werden mit den von Li et al. berechneten Barrieren verglichen.	37
3.9	Schematische Darstellung der verwendeten Einheitszellen zur Modellierung der Reaktionen an Graphen. Unter a) ist die hier verwendete Zelle dargestellt, während b) die in der Literatur verwendete Zelle zeigt.	38
3.10	Übergangszustände für die Reaktion von C ₂ mit Graphen. Oben ist der von Li et al. berechnete Übergangszustand gezeigt, wohingegen der Übergangszustand unten mit BEEF-vdW berechnet worden ist.	39
3.11	Verschiedene Modelle für Graphen auf der Cu(111) Oberfläche bei denen die Breite variiert wurde. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.	40
3.12	Anfangszustand von Li et al. bei der Berechnung der Additionsbarriere von C ₂ mit Graphen.	41
3.13	Additionsbarriere von C ₂ an Graphen auf der Cu(111) Oberfläche auf Basis individueller Spezies. Alle involvierten Spezies, die zum Berechnen der Barriere nach Gleichung 4.1 benötigt werden, sind gezeigt. Es ergibt sich eine Barriere von 1.25 eV. Diese Berechnung wurde von Dmitry I. Sharapa durchgeführt.	42
3.14	Reaktionsbarrieren für verschiedene Reaktionen auf der Cu(111) Oberfläche an Graphen (ZZ). Diese wurden mit dem PBE-D3 sowie dem BEEF-vdW Funktional berechnet und werden mit den von Li et al. berechneten Barrieren verglichen.	43
3.15	Schematische Darstellung der untersuchten Reaktionen auf der Cu(111) Oberfläche. Die Reaktionsbarriere für die Hinreaktion ist angegeben. Diese wurde mit dem PBE-D3 Funktional berechnet.	47
3.16	Die Adsorptionsenergien der linearen Kohlenstoffcluster C ₂ (-6.20 eV), C ₃ (-4.61 eV), C ₄ (-6.29 eV), sowie C ₅ (-5.31 eV) sind gegen die Aktivierungsenergie aufgetragen.	49
3.17	Die Reaktionsenergien bzw. Energien der Endzustände von an Graphen addierte Spezies wurden gegen die zugehörigen Übergangszustandsenergien aufgetragen. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.	51
3.18	Die Reaktionsenergien bzw. Energien der Endzustände sind gegen die zugehörigen Übergangszustandsenergien aufgetragen. Endzustand ist hier das hydrogenierte Graphen bzw. die hydrogenierten an Graphen addierten Spezies. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.	52
4.1	Arrheniusgraph für das Wachstum von Graphen auf unterschiedlichen Kupferoberflächen. Die Wachstumsrate ist gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [75]. Copyright 2012 American Chemical Society.	56
4.2	Energiediagramm für die Dehydrogenierung von Methan und die Bildung von Graphen auf der Cu(111) Oberfläche.	57
4.3	Gibbs-Energie Diagramm für die Dehydrogenierung von Methan und die Bildung von Graphen auf der Cu(111) Oberfläche.	58

5.1	Die Infrastruktur von FireWorks. Workflows, die aus mehreren Jobs (Fireworks (FW)) bestehen, können zu dem Launchpad hinzugefügt werden und anschließend kann diese auf einem Computer(cluster) (Fireworker) ausgeführt werden. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [78]. Copyright 2015 John Wiley & Sons.	60
5.2	Schematische Darstellung der Workflows in FireWorks. Diese bestehen aus unterschiedlichen Fireworks, die wiederum aus einer Sequenz unterschiedlichen Firetasks bestehen. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [78]. Copyright 2015 John Wiley & Sons.	61
5.3	Verwendete Cluster-Modelle. Alle Cluster bestehen aus drei Schichten. Die unterste Schicht sowie alle äußeren Atome der ersten beiden Schichten werden so festgehalten, dass sie äquivalent zu der optimierten Struktur der Kupferoberfläche der VASP-Rechnung sind. Die festgehaltenen Atome sind schwarz dargestellt. Unten sind die jeweiligen Cluster von der Seite gezeigt.	61
5.4	Verwendete Workflows. Im Falle eines Übergangszustands muss vor dem Relaxieren der Struktur eine Frequenzrechnung durchgeführt werden, während im Falle eines Minimum direkt die Struktur optimiert werden kann.	62
5.5	Vervielfältigte Oberflächeneinheitszelle.	64
5.6	Vorgehensweise beim Ausschneiden des Clusters. Zunächst wird das Adsorbat zusammen mit der <i>MProw</i> ausgeschnitten (links). Anschließend werden die beiden Reihen oberhalb der <i>MProw</i> hinzugefügt (Mitte) und dann die beiden Reihen unterhalb (rechts). Nachdem nun die oberste Schicht ausgeschnitten wurde, wird dasselbe Vorgehen für die anderen Schichten wiederholt. Die schwarzen Kupferatome werden am Ende durch die Atome, der optimierten Cu(111) Oberfläche ersetzt.	65
5.7	Vergleich der mit VASP berechneten Adsorptionsenergien kleiner Spezies mit den verschiedenen Cluster-Modellen.	67
5.8	Vergleich der mit VASP berechneten Barrieren für Reaktionen kleiner Spezies mit den verschiedenen Cluster-Modellen.	68
A.1	Vergleich der Reaktionsbarrieren, die in den Kapiteln 3.2 sowie 3.3 berechnet wurden mit den Werten von Li et al. MAE gibt hier den mittleren absoluten Fehler an, während MSE der mittlere vorzeichenbehaftete Fehler ist. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.	73
A.2	Vergleich der Reaktionsbarrieren, die in den Kapiteln 3.2 sowie 3.3 mit PBE-D3 berechnet wurden mit den Werten von Li et al. MAE gibt hier den mittleren absoluten Fehler an, während MSE der mittlere vorzeichenbehaftete Fehler ist. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [35]. Copyright 2023 MDPI.	74
A.3	Diffusion von C ₃ entlang einer Linie von einer fcc-hcp-fcc Position (links) zu einer hcp-fcc-hcp Position (rechts). In der Mitte ist der zugehörige Übergangszustand dargestellt.	76

- A.4 Diffusion von C_3 von einer fcc-hcp-fcc Position (links oben) zu einer hcp-top-fcc Position (rechts oben) und anschließend von dieser Position in die hcp-fcc-hcp Position (rechts unten). Die dazugehörigen Übergangszustände sind in der Mitte gezeigt. Für den ersten Schritt beträgt die Barriere 0.17 eV, während sie für den zweiten Schritt 0.10 eV ist. Insgesamt muss, vom energetisch niedrigsten Minimum zum energetisch höchsten Übergangszustand, eine Barriere von 0.19 eV überwunden werden. 76
- A.5 Übergangszustände von Fulven zu Kink. Oben ist der energetisch günstigere Übergangszustand (R1) dargestellt, während unten der energetisch ungünstigere Übergangszustand (R2) gezeigt ist. 77

Tabellenverzeichnis

3.1	Adsorptionsenergien [eV] verschiedener kleiner Spezies auf Cu(111) in Abhängigkeit der Adsorptionsposition, die mit dem PBE-D3 Funktional berechnet wurden. Wenn für eine Position keine Adsorptionsenergie angegeben wurde, so wurde mindestens eine imaginäre Frequenz gefunden. Es handelt sich also folglich nicht um ein Minimum.	33
3.2	Lebensdauer τ [s] verschiedener kleiner Spezies auf der Kupferoberfläche bei Temperaturen von 1000 K bzw. 1300 K.	34
3.3	Reaktionsbarrieren [eV] für die Reaktion von C_2 mit Graphen sowie die entsprechende Rückreaktion. Alle Barrieren wurden mit BEEF-vdW berechnet. Bei den Additionsbarrieren sind im Anfangszustand beide Spezies in einer Zelle auf Kupfer adsorbiert.	40
3.4	Berechnete Barrieren [eV] für die Reaktionen von CH_x Spezies mit H auf der Cu(111) Oberfläche. Hier wurde nur das PBE-D3 Funktional verwendet.	45
3.5	Berechnete Barrieren [eV] für die Reaktionen von C_3 , C_4 und C_5 . Hier wurde nur das PBE-D3 Funktional verwendet. C_3 weist zwei unterschiedliche Diffusionswege auf. Diese sind im Anhang A.3 (diffusion 1) sowie A.4 (diffusion 2) gezeigt. Für die Bildung und den Zerfall von C_3 existiert ein Literaturwert von Li et al.[30], wobei PBE-D2 verwendet wurde. Dieser ist in Klammern angegeben.	46
5.1	Fehler der mit den Cluster-Modellen berechneten Adsorptionsenergien kleiner Spezies im Vergleich zu den VASP-Rechnungen. MAE gibt hier den mittleren absoluten Fehler (<i>mean absolute error</i>), MSE den mittleren vorzeichenbehafteten Fehler (<i>mean signed error</i>) und MAX den maximalen Fehler an.	67
5.2	Fehler der mit den Cluster-Modellen berechneten Barrieren für Reaktionen kleiner Spezies im Vergleich zu den VASP-Rechnungen. MAE gibt hier den mittleren absoluten Fehler (<i>mean absolute error</i>), MSE den mittleren vorzeichenbehafteten Fehler (<i>mean signed error</i>) und MAX den maximalen Fehler an.	68
A.1	Berechnete Barrieren [eV] für die in Kapitel 3 vorgestellten Reaktionen. In dieser Tabelle sind die exakten Zahlenwerte zu den Abbildungen 3.7, 3.8 sowie 3.14 aufgeführt.	75
A.2	Berechnete Barrieren [eV] für die in Kapitel 3.4 vorgestellten Reaktionen. In dieser Tabelle sind die exakten Zahlenwerte zu der Abbildung 3.7, aufgeführt. Alle Barrieren wurden mit PBE-D3 berechnet. Die rekonstruierte Klein-Kante wird als Rklein bezeichnet.	77
A.3	Adsorptionsenergien [eV] verschiedener kleiner Spezies auf den jeweiligen Clustern.	80

A.4 Berechnete Barrieren [eV] für die in Kapitel 3 vorgestellten Reaktionen. In dieser Tabelle sind die exakten Zahlenwerte zu den Abbildungen 3.7, 3.8 sowie 3.14 aufgeführt. 81

Eigene Veröffentlichungen

- [1] Eulenstein, A. R.; Franzke, Y. J.; Bügel, P.; Massa, W.; Weigend, F.; Dehnen, S. Stabilizing a metalloid {Zn₁₂} unit within a polymetallide environment in [K₂Zn₂₀Bi₁₆]⁶⁻. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5122.
- [2] Chakraborty, U.; Bügel, P.; Fritsch, L.; Weigend, F.; Bauer, M.; Jacobi von Wangelin, A. Planar Iron Hydride Nanoclusters: Combined Spectroscopic and Theoretical Insights into Structures and Building Principles. *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 265–271.
- [3] Popov, I.; Bügel, P.; Kozłowska, M.; Fink, K.; Studt, F.; Sharapa, D. I. Analytical Model of CVD Growth of Graphene on Cu(111) Surface. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 2963.
- [4] Bügel, P.; Krummenacher, I.; Weigend, F.; Eichhöfer, A. Experimental and theoretical evidence for low-lying excited states in [Cr₆E₈(PEt₃)₆] (E = S, Se, Te) cluster molecules. *Dalton Trans.* **2022**,
- [5] Schneider, S.; Bytyqi, K.; Kohaut, S.; Bügel, P.; Weinschenk, B.; Marz, M.; Kimouche, A.; Fink, K.; Hoffmann-Vogel, R. Molecular self-assembly of DBBA on Au(111) at room temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, *24*, 28371–28380, Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [6] Esmailpour, M.; Bügel, P.; Fink, K.; Studt, F.; Wenzel, W.; Kozłowska, M. Multiscale Model of CVD Growth of Graphene on Cu(111) Surface. *International Journal of Molecular Sciences* **2023**, *24*, 8563.

Literaturverzeichnis

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [2] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- [3] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907.
- [4] Saito, K.; Nakamura, J.; Natori, A. Ballistic thermal conductance of a graphene sheet. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 115409.
- [5] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
- [6] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Mater* **2007**, *6*, 183–191.
- [7] Akturk, A.; Goldsman, N. Electron transport and full-band electron-phonon interactions in graphene. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 053702.
- [8] Zhao, X.; Hayner, C. M.; Kung, M. C.; Kung, H. H. In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si–Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 1079–1084.
- [9] Eda, G.; Lin, Y.-Y.; Miller, S.; Chen, C.-W.; Su, W.-F.; Chhowalla, M. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 233305.
- [10] Thekkekara, L. V.; Gu, M. Bioinspired fractal electrodes for solar energy storages. *Sci Rep* **2017**, *7*, 45585.
- [11] Bhattacharjee, S.; Joshi, R.; Chughtai, A. A.; Macintyre, C. R. Graphene Modified Multifunctional Personal Protective Clothing. *Advanced Materials Interfaces* **2019**, *6*, 1900622.

- [12] Wang, Y.; He, Z.; Gupta, K. M.; Shi, Q.; Lu, R. Molecular dynamics study on water desalination through functionalized nanoporous graphene. *Carbon* **2017**, *116*, 120–127.
- [13] Mena, F.; Fatemeh, Y.; Vashist, S. K.; Iqbal, H.; Sharts, O. N.; Mena, B. Graphene, an Interesting Nanocarbon Allotrope for Biosensing Applications: Advances, Insights, and Prospects. *Biomed Eng Comput Biol* **2021**, *12*, 1179597220983821.
- [14] Feng, H.; Cheng, R.; Zhao, X.; Duan, X.; Li, J. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1539.
- [15] Obraztsov, A. N. Making graphene on a large scale. *Nature Nanotech* **2009**, *4*, 212–213.
- [16] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
- [17] Liu, W.; Li, H.; Xu, C.; Khatami, Y.; Banerjee, K. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon* **2011**, *49*, 4122–4130.
- [18] Mertens, R. General Graphene launched its new high-capacity CVD graphene roll-to-roll production line. 2021; <https://www.graphene-info.com/general-graphene-launched-its-new-high-capacity-cvd-graphene-roll-roll>, Zuletzt besucht: 31.08.2022.
- [19] Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4268–4272.
- [20] Kalita, G.; Tanemura, M. In *Graphene Materials - Advanced Applications*; Kyzas, G. Z., Mitropoulos, A. C., Eds.; IntechOpen: London, 2017.
- [21] Yu, Q.; Lian, J.; Siriponglert, S.; Li, H.; Chen, Y. P.; Pei, S.-S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 113103.
- [22] Wang, X.; You, H.; Liu, F.; Li, M.; Wan, L.; Li, S.; Li, Q.; Xu, Y.; Tian, R.; Yu, Z.; Xiang, D.; Cheng, J. Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD. *Chemical Vapor Deposition* **2009**, *15*, 53–56.
- [23] Marchini, S.; Günther, S.; Wintterlin, J. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 075429.
- [24] Wang, B.; Caffio, M.; Bromley, C.; Früchtl, H.; Schaub, R. Coupling Epitaxy, Chemical Bonding, and Work Function at the Local Scale in Transition Metal-Supported Graphene. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5773–5782.

- [25] Ayhan, M. E.; Kalita, G.; Sharma, S.; Tanemura, M. Chemical vapor deposition of graphene on silver foil as a tarnish-resistant coating. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2013**, *7*, 1076–1079.
- [26] Oznuluer, T.; Pince, E.; Polat, E. O.; Balci, O.; Salihoglu, O.; Kocabas, C. Synthesis of graphene on gold. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 183101.
- [27] Sung, C.-M.; Tai, M.-F. Reactivities of transition metals with carbon: Implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **1997**, *15*, 237–256.
- [28] Zhao, L.; Rim, K. T.; Zhou, H.; He, R.; Heinz, T. F.; Pinczuk, A.; Flynn, G. W.; Pasupathy, A. N. Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. *Solid State Communications* **2011**, *151*, 509–513.
- [29] Lyding, J.; Wood, J.; Pop, E. Growing better graphene by finding the best copper surface. *SPIE Newsroom* **2012**,
- [30] Li, P.; Li, Z.; Yang, J. Dominant Kinetic Pathways of Graphene Growth in Chemical Vapor Deposition: The Role of Hydrogen. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25949–25955.
- [31] Gaillard, P.; Chanier, T.; Henrard, L.; Moskovkin, P.; Lucas, S. Multiscale simulations of the early stages of the growth of graphene on copper. *Surface Science* **2015**, *637-638*, 11–18.
- [32] Chen, S.; Gao, J.; Srinivasan, B. M.; Zhang, G.; Sorkin, V.; Hariharaputran, R.; Zhang, Y.-W. An all-atom kinetic Monte Carlo model for chemical vapor deposition growth of graphene on Cu(111) substrate. *J. Phys.: Condens. Matter* **2020**, *32*, 155401.
- [33] Qiu, Z.; Li, P.; Li, Z.; Yang, J. Atomistic Simulations of Graphene Growth: From Kinetics to Mechanism. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 728–735.
- [34] Wu, P.; Zhang, Y.; Cui, P.; Li, Z.; Yang, J.; Zhang, Z. Carbon Dimers as the Dominant Feeding Species in Epitaxial Growth and Morphological Phase Transition of Graphene on Different Cu Substrates. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 216102.
- [35] Esmaeilpour, M.; Bügel, P.; Fink, K.; Studt, F.; Wenzel, W.; Kozłowska, M. Multiscale Model of CVD Growth of Graphene on Cu(111) Surface. *International Journal of Molecular Sciences* **2023**, *24*, 8563.
- [36] Popov, I.; Bügel, P.; Kozłowska, M.; Fink, K.; Studt, F.; Sharapa, D. I. Analytical Model of CVD Growth of Graphene on Cu(111) Surface. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 2963.

- [37] Heyden, A.; Bell, A. T.; Keil, F. J. Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: Comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 224101.
- [38] Helgaker, T. Transition-state optimizations by trust-region image minimization. *Chemical Physics Letters* **1991**, *182*, 503–510.
- [39] Jónsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*; Berne, G., Bruce J. Ciccotti, Coker, D. F., Eds.; WORLD SCIENTIFIC, 1998; pp 385–404.
- [40] Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 9901–9904.
- [41] Maragakis, P.; Andreev, S. A.; Brumer, Y.; Reichman, D. R.; Kaxiras, E. Adaptive nudged elastic band approach for transition state calculation. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 4651–4658.
- [42] Smidstrup, S.; Pedersen, A.; Stokbro, K.; Jónsson, H. Improved initial guess for minimum energy path calculations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214106.
- [43] Ásgeirsson, V.; Birgisson, B. O.; Bjornsson, R.; Becker, U.; Neese, F.; Riplinger, C.; Jónsson, H. Nudged Elastic Band Method for Molecular Reactions Using Energy-Weighted Springs Combined with Eigenvector Following. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4929–4945.
- [44] Henkelman, G.; Jónsson, H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 7010–7022.
- [45] Bylaska, E. J. In *Annual Reports in Computational Chemistry*; Dixon, D. A., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; Vol. 13; pp 185–228.
- [46] Reinhold, J. *Quantentheorie der Moleküle*, 5th ed.; Springer Spektrum Wiesbaden: Wiesbaden, 2015.
- [47] Zülicke, L. *Molekulare Theoretische Chemie*, 1st ed.; Springer Spektrum Wiesbaden: Wiesbaden, 2015.
- [48] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.

- [49] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892–7895.
- [50] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [51] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd Edition* | Wiley, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: The Atrium Southern Gate, Terminus Road, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, 2004.
- [52] Reuter, K.; Scheffler, M. Composition, structure, and stability of RuO₂ (110) as a function of oxygen pressure. *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 035406.
- [53] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15–50.
- [54] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [55] Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390.
- [56] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [57] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [58] Dirac, P. A. M.; Fowler, R. H. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1929**, *123*, 714–733.
- [59] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [60] Davey, W. P. Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 753–761.
- [61] Wellendorff, J.; Lundgaard, K. T.; Møgelhøj, A.; Petzold, V.; Landis, D. D.; Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Jacobsen, K. W. Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with Bayesian error estimation. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 235149.

- [62] Abild-Pedersen, F.; Greeley, J.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Munter, T. R.; Moses, P. G.; Skúlason, E.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. Scaling Properties of Adsorption Energies for Hydrogen-Containing Molecules on Transition-Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 016105.
- [63] Frenkel, J. Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen. *Z. Physik* **1924**, *26*, 117–138.
- [64] Mallikarjun Sharada, S.; Bligaard, T.; Luntz, A. C.; Kroes, G.-J.; Nørskov, J. K. SBH10: A Benchmark Database of Barrier Heights on Transition Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19807–19815.
- [65] Gao, J.; Zhao, J.; Ding, F. Transition Metal Surface Passivation Induced Graphene Edge Reconstruction. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6204–6209.
- [66] Vlassioux, I.; Regmi, M.; Fulvio, P.; Dai, S.; Datskos, P.; Eres, G.; Smirnov, S. Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6069–6076.
- [67] Gao, J.; Yuan, Q.; Hu, H.; Zhao, J.; Ding, F. Formation of carbon clusters in the initial stage of chemical vapor deposition graphene growth on Ni (111) surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 17695–17703.
- [68] Gao, J.; Yip, J.; Zhao, J.; Yakobson, B. I.; Ding, F. Graphene Nucleation on Transition Metal Surface: Structure Transformation and Role of the Metal Step Edge. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5009–5015.
- [69] Wang, S.; Vorotnikov, V.; Sutton, J. E.; Vlachos, D. G. Brønsted–Evans–Polanyi and Transition State Scaling Relations of Furan Derivatives on Pd(111) and Their Relation to Those of Small Molecules. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 604–612.
- [70] Falsig, H.; Shen, J.; Khan, T. S.; Guo, W.; Jones, G.; Dahl, S.; Bligaard, T. On the Structure Sensitivity of Direct NO Decomposition over Low-Index Transition Metal Facets. *Top Catal* **2014**, *57*, 80–88.
- [71] Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Hvolbæk, B.; Abild-Pedersen, F.; Chorkendorff, I.; Christensen, C. H. The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2163–2171.
- [72] Garcia-Pintos, D.; Voss, J.; Jensen, A. D.; Studt, F. Hydrodeoxygenation of Phenol to Benzene and Cyclohexane on Rh(111) and Rh(211) Surfaces: Insights from Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 18529–18537.

- [73] Evans, M. G.; Polanyi, M. Inertia and driving force of chemical reactions. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11–24.
- [74] Wang, S. et al. Universal transition state scaling relations for (de)hydrogenation over transition metals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20760–20765.
- [75] Kim, H.; Mattevi, C.; Calvo, M. R.; Oberg, J. C.; Artiglia, L.; Agnoli, S.; Hirjibehedin, C. F.; Chhowalla, M.; Saiz, E. Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3614–3623.
- [76] Shimanouchi, T. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; Linstrom, P., Mallard, W., Eds.; 20899; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 2022.
- [77] Li, X.; Magnuson, C. W.; Venugopal, A.; An, J.; Suk, J. W.; Han, B.; Borysiak, M.; Cai, W.; Velamakanni, A.; Zhu, Y.; Fu, L.; Vogel, E. M.; Voelkl, E.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4328–4334.
- [78] Jain, A.; Ong, S. P.; Chen, W.; Medasani, B.; Qu, X.; Kocher, M.; Brafman, M.; Petretto, G.; Rignanese, G.-M.; Hautier, G.; Gunter, D.; Persson, K. A. FireWorks: a dynamic workflow system designed for high-throughput applications. *Concurrency and Computation: Practice and Experience* **2015**, *27*, 5037–5059.
- [79] Larsen, A. H. et al. The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*, 273002.
- [80] Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials* **2013**, *1*, 011002.
- [81] TURBOMOLE V7.4.1 2019, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [82] Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [83] Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Karin Fink für die intensive Betreuung, wertvollen Ratschläge und Unterstützung während der gesamten Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Zudem bedanke ich mich herzlich bei Prof. Dr. Felix Studt für die Übernahme des Korreferats und die Diskussionen im Rahmen des Projekts. Insbesondere Dmitry I. Sharapa möchte ich für die Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen danken. Außerdem gilt auch meinen beiden Kollegen Ilya Popov, welcher einige Berechnungen mit dem BEEF-vdW Funktional durchgeführt hat, sowie Meysam Esmaeilpour meinen Dank für die kinetischen Simulationen, die die beiden im Rahmen des Projekts durchführten. Weiterer Dank gilt auch Dr. Mariana Kozłowska, sowie Prof. Dr. Wolfgang Wenzel für die Zusammenarbeit. Des Weiteren möchte ich auch Dr. Ivan Kondov und Dr.-Ing. Mehdi Roozmeh für die Unterstützung beim Erstellen der Workflows danken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Arbeitskreises am Institut für physikalische Chemie in der Abteilung für theoretische Chemie sowie den Kolleginnen und Kollegen am Institut für Nanotechnologie möchte ich meinen Dank aussprechen. Insbesondere hervorheben möchte ich Dr. Ansgar Pausch für die Durchsicht der Arbeit und für das gemeinsame Kröckeln.

Zu großem Dank bin ich auch dem Graduiertenkolleg 2450 "Maßgeschneiderte Multiskalenmethoden für Computersimulationen von nanoskaligen Materialien" der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit verpflichtet. An dieser Stelle möchte ich auch noch einmal allen, die am GRK 2450 beteiligt sind danken.

Mein besonderer Dank gilt nicht zuletzt allen Freunden und Familienmitgliedern für ihre Unterstützung. Dabei sind insbesondere Robert Treß und Lucas Spiske für die Diskussionen über die Arbeit sowie Adrian Bügel für die Überprüfung der Arbeit hinsichtlich Rechtschreibung und Grammatik zu würdigen.