

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/39935> holds various files of this Leiden University dissertation

**Author:** Wijzenbroek, Mark

**Title:** Hydrogen dissociation on metal surfaces

**Issue Date:** 2016-06-02

# Samenvatting

Veel chemische en fysische processen, zowel in industriële en alledaagse toepassingen, gebeuren aan een oppervlak. Een belangrijke toepassing van reacties van moleculen op oppervlakken is katalyse: het oppervlak verlaagt de barrière tot reactie, zodat moleculen door te adsorberen op het oppervlak kunnen reageren. Omdat dergelijke processen vaak erg complex zijn, mede doordat bijvoorbeeld het oppervlak niet goed gekarakteriseerd is, of doordat het oppervlak vervuild is met al aanwezige atomen of moleculen, is het vaak niet duidelijk waarom een bepaald proces wel of niet plaatsvindt. Vaak worden bij studies aan molecuul–oppervlak reacties daarom dus schone, goed gedefiniëerde oppervlakken gebruikt.

Voordat chemie kan plaatsvinden op het oppervlak, moet het oppervlak eerst bedekt worden met een reactant, wat bereikt wordt door adsorptie. Een bekend adsorptiemechanisme is dissociatieve chemisorptie. Bij dit mechanisme wordt een chemische binding in een aankomend molecuul gebroken, waarna beide fragmenten van het molecuul een nieuwe binding vorming met het oppervlak. Dit type reactie is in veel molecuul–oppervlak reacties een elementaire reactiestap en kan ook de snelheidsbepalende stap zijn, zoals bijvoorbeeld het geval is bij het Haber–Bosch proces, waarin ammonia gemaakt wordt. Hierin is de dissociatieve chemisorptie van  $N_2$  de snelheidsbepalende stap. Dissociatieve chemisorptie is daarom een interessant proces om te bestuderen.

Een bijzonder interessante molecuul–oppervlak reactie om te bestuderen is de dissociatieve chemisorptie van waterstof op een metaaloppervlak. Omdat waterstof een homonucleair tweeatomig molecuul is en H het lichtste atoom is, is het het simpelste systeem waarin dissociatieve chemisorptie kan plaatsvinden. Ook speelt de beweging van op-

pervlakteatomen door de excitatie van fononen en electron–gat-paren waarschijnlijk geen belangrijke rol bij de dissociatieve chemisorptie van waterstof. Door deze effecten te verwaarlozen is het potentiële energieoppervlak slechts zes-dimensionaal, waardoor het mogelijk is om zowel (quasi-)klassieke dynamica als quantumdynamica te doen.

Er worden in berekeningen aan waterstofdissociatie op metaaloppervlakken vaak een aantal benaderingen gemaakt. Ten eerste wordt aangenomen dat de oppervlakteatomen vast staan op hun ideale roosterposities. Ten tweede worden electron–gat-paar excitaties verwaarloosd. Als laatste wordt voor het uitrekenen van het potentiële energieoppervlak vaak dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) gebruikt met een benaderende uitdrukking voor de exchange–correlatie energie.

Het hoofddoel van dit proefschrift is om een verbeterde beschrijving van  $H_2$  dissociatie op metaaloppervlakken te leveren, en om beter te begrijpen wanneer en waarom gemaakte benaderingen in deze berekeningen falen. In dit proefschrift worden berekeningen aan waterstofdissociatie op metaaloppervlakken besproken, waarbij voornamelijk het effect van de gekozen exchange–correlatie functionaal op dynamische eigenschappen wordt beschouwd, maar ook oppervlaktetemperatureffecten worden besproken.

Zo wordt in **hoofdstuk 3** een model ontwikkeld om oppervlaktetemperatureffecten te beschrijven voor de dissociatie van  $H_2$  en  $D_2$  op  $Cu(111)$ . In dit model is, in tegenstelling tot eerder ontwikkelde modellen zoals de (aangepaste) *surface oscillator* modellen, het doel niet om energieoverdracht te beschrijven, waarvan verwacht wordt dat het maar een kleine bijdrage aan de dynamica levert door het grote verschil in massa tussen  $H_2$  en  $Cu$ , maar om te beschrijven hoe het oppervlak meer “gerimpeld” raakt door de verplaatsing van  $Cu$  atomen ten opzichte van hun ideale roosterposities bij een bepaalde oppervlaktetemperatuur  $T_s$ . In het ontwikkelde statische corrugatiemodel wordt een paar-potentiaal gebruikt om de potentiaal te corrigeren voor de verplaatsing van oppervlakteatomen. In een dergelijk model is het niet mogelijk om energie uit te wisselen tussen het waterstof en het oppervlak. De verbreiding die gevonden is in experimenten van de reactiewaarschijnlijkheid als een functie van de invalenergie, wordt primair toegeschreven aan de verplaatsing van oppervlakteatomen en kan in ieder geval semi-

---

kwantitatief worden beschreven. De *rotational quadrupole alignment parameter* wordt verlaagd, waardoor een betere overeenstemming met experimenten ontstaat. Bij lage oppervlaktetemperaturen, zoals  $T_s = 120$  K, welke gebruikt is in moleculaire bundel-experimenten, worden geen grote verschillen gevonden met berekeningen waarbij een ideaal statisch oppervlak gebruikt is.

In **hoofdstuk 4** worden verscheidene exchange–correlatie functionalen getest voor toepasbaarheid op de dissociatie van waterstof op Ru(0001), om te zien of een functionaal gevonden kan worden die zowel de afhankelijkheid van reactie van de invalsenergie als de diffractiekansen goed beschrijft. Het is voor dit systeem bekend dat de energetische corrugatie sterk afhangt van welke exchange–correlatie functionaal gebruikt wordt. Als een exchange–correlatie functionaal gebruikt wordt waarin vdW-DF of vdW-DF2 correlatie van de Rutgers–Chalmers groep gebruikt wordt, heeft het potentiële energieoppervlak een hogere energetische corrugatie voor een bepaalde laagste barrièrehogte dan de puur semi-lokale exchange–correlatie functionalen die zijn getest. Door deze hogere energetische corrugatie zijn de reactiewaarschijnlijkheidscurves breder voor deze functionalen en dus in betere overeenstemming met de breedte van de experimentele reactiewaarschijnlijkheidscurve. De revTPSS meta-GGA functionaal geeft geen grote verbetering ten opzichte van de “standaard” GGA functionalen, bijvoorbeeld die met PBE correlatie, maar de meta-GGA geeft wel roosterconstanten die goed in overeenstemming zijn met experimenten, in tegenstelling tot de standaard GGA functionalen. De PBE-vdW-DF2 functionaal, waarin PBE exchange gecombineerd is met vdW-DF2 correlatie, en de PBE:RPBE(50:50)-vdW-DF functionaal, waarin 50% PBE en 50% RPBE exchange gecombineerd zijn met vdW-DF correlatie, geven allebei een goede overeenstemming met de experimentele reactiewaarschijnheden. Deze functionalen geven echter geen goede overeenstemming voor diffractie, omdat de berekende diffractiewaarschijnheden te groot zijn in vergelijking met de experimentele waarden. Waarom dit het geval is is niet duidelijk. Het kan gerelateerd zijn aan de Debye–Waller extrapolatie, welke gedaan wordt door experimentatoren om de diffractiewaarschijnheden in te schatten voor een 0 K oppervlak. Het is niet duidelijk of deze extrapolatie goed werkt voor dit systeem.

In **hoofdstuk 5** worden vier exchange–correlatie functionalen getest op het beschrijven van de dissociatie van  $H_2$  op  $Pd(111)$ , om te bepalen of een specifieke reactie parameter (SRP) functionaal gevonden kan worden voor dit systeem. Een vergelijking met experimentele data wordt bemoeilijkt door de hoeveelheid beschikbare experimentele data, omdat drie verschillende moleculaire bundel experimenten zijn uitgevoerd en alle drie een ander resultaat laten zien. Er wordt aangenomen dat het laatste experiment in tijd het meest betrouwbaar is. De PBE-vdW-DF functionaal geeft een goede overeenstemming met de experimenteel vastgestelde reactiewaarschijnlijkheden bij invalsenegieën groter dan 125 meV. Bij lagere energieën kan noch quantum noch quasi-klassieke dynamica de experimentele reactiewaarschijnlijkheden reproduceren, omdat de omslag van reactiewaarschijnlijkheden bij lage invalsenegieën niet optreedt. De overeenstemming met de experimentele toestandsopgeloste reactiewaarschijnlijkheden, welke zijn gemeten voor invalsenegieën kleiner dan 125 meV, is ook niet goed omdat ook hier geen omslag gevonden wordt. De overeenstemming tussen quantum and quasi-klassieke dynamica is echter in het algemeen wel goed. Een reden voor het ontbreken van de omslag in de reactiewaarschijnlijkheden kan zijn dat er te weinig paden zijn waarbij dissociatie zonder barrière kan optreden. Het is ook mogelijk dat het niet meenemen van energieoverdracht tussen het molecuul en het oppervlak in het dynamische model verantwoordelijk is voor de slechte overeenstemming met experiment. Berekeningen elders in de literatuur aan het  $H_2/Pd(111)$  systeem suggereren dat bij lage botsingsenergieën energieoverdracht naar het oppervlak kan leiden tot *trapping*, wat op zijn beurt weer leidt tot meer reactie.

In **hoofdstuk 6** worden de optPBE-vdW-DF en SRP48 functionalen vergeleken met elkaar voor wat betreft de toepassing op de dissociatie van  $H_2$  en  $D_2$  op  $Cu(111)$ ,  $Cu(100)$ ,  $Pt(111)$  en  $Ru(0001)$ , om te kijken of functionalen met vdW-DF correlatie in principe een verbeterde beschrijving van  $H_2$  dissociatie op metaaloppervlakken kunnen geven dan “gewone” GGA functionalen. De potentiële energieoppervlakken voor de verschillende systemen zijn kwalitatief gelijk voor de optPBE-vdW-DF functionaal en de SRP48 functionaal. De potentiaal als een functie van de molecuul–oppervlak afstand  $Z$  stijgt sneller voor de optPBE-vdW-DF

---

functionaal dan voor de SRP48 functionaal. Beide functionalen geven een goede beschrijving voor dynamische eigenschappen zoals reactiewaarschijnlijkheden, alhoewel de optPBE-vdW-DF functionaal een betere algemene beschrijving geeft. Reactiewaarschijnlijkheden voor  $D_2$  dissociatie op Ru(0001) en Pt(111) berekend met de optPBE-vdW-DF functionaal stijgen minder snel met de invalsenegie dan die berekend met de SRP48 functionaal, waardoor een betere overeenstemming met experiment ontstaat. De *vibrational efficacy* voor  $H_2$  dissociatie op Cu(111) is een beetje groter bij berekeningen met de optPBE-vdW-DF functionaal. De afhankelijkheid van reactie van het initiële rotationele quantumgetal  $J$  is verschillend voor de twee functionalen: de optPBE-vdW-DF functionaal voorspelt dat reactie niet of nauwelijks afhangt van  $J$  voor lage  $J$ , maar de SRP48 functionaal laat een grotere afhankelijkheid zien van  $J$  (reactie neemt toe met  $J$  ook bij kleine  $J$ , wat in tegenstelling is met experiment). De berekende *rotational quadrupole alignment parameters* zijn lager voor SRP48, wat overeenkomt met de hogere reactiewaarschijnlijkheden die met deze functionaal berekend zijn. De optPBE-vdW-DF functionaal geeft in het algemeen resultaten die beter in overeenstemming zijn met experiment dan de SRP48 functionaal.

In **hoofdstuk 7** wordt de dissociatie van  $D_2$  op een met CO moleculen bedekt Ru(0001) oppervlak bestudeerd. Voor dit systeem wordt de *ab initio* moleculaire dynamica (AIMD) methode gebruikt met de PBE-vdW-DF2 functionaal om de beweging van de CO moleculen en de ruthenium oppervlakteatomen mee te nemen in de dynamica. Twee verschillende formaten simulatiecel worden beschouwd: een  $3 \times 3$  cel en een kleinere  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  cel. De reactiewaarschijnlijkheid bij  $E_{\text{trans}} = 0.466$  eV is ongeveer 0.05 hoger voor de  $3 \times 3$  simulatiecel dan voor de kleinere cel. De berekende reactiewaarschijnlijkheden zijn niet in overeenstemming met de experimentele reactiewaarschijnlijkheden. Aangezien een functionaal is gebruikt die goed werkte voor  $H_2$  dissociatie op Ru(0001), suggereert dit dat een functionaal die voor een dergelijk systeem goed werkt niet noodzakelijkerwijs ook goed werkt voor  $H_2$  dissociatie op een CO-bedekt oppervlak van hetzelfde metaal. De reactiewaarschijnlijkheden verkregen met de PBE-vdW-DF2 functionaal zijn in goede overeenstemming met in het verleden berekende reactiewaarschijnlijkheden met de RPBE functionaal, waarbij geen beweging van het oppervlak

mee was genomen. Er worden geen grote verschillen gevonden voor de reactiewaarschijnlijkheid tussen een ideaal CO/Ru(0001) oppervlak en een 180 K oppervlak. Ondanks dat wordt er wel een grote hoeveelheid energie overgedragen aan de CO moleculen, en deze hoeveelheid hangt af van het formaat van de gekozen simulatiecel. Bij  $E_{\text{trans}} = 0.466 \text{ eV}$ , wordt  $0.105 \pm 0.002 \text{ eV}$  overgedragen voor een  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  simulatiecel, terwijl  $0.263 \pm 0.007 \text{ eV}$  wordt overgedragen aan de CO moleculen en het oppervlak voor een  $3 \times 3$  simulatiecel. Energieoverdracht gebeurt voornamelijk in de laterale vrijheidsgraden van het CO molecuul. Energieoverdracht waarbij beweging loodrecht op het oppervlak betrokken is, gebeurt vooral wanneer een  $\text{D}_2$  molecuul frontaal botst op een CO molecuul, en is niet afhankelijk van het formaat van de simulatiecel. Omdat het  $\text{D}_2$  molecuul zich kan begeven in de CO laag, wordt het verschil in energieoverdracht voor de laterale vrijheidsgraden veroorzaakt doordat het  $\text{D}_2$  molecuul tegen spiegelbeelden van het CO molecuul aandrukt op een zodanige wijze dat de krachten werkend op de CO moleculen gedeeltelijk opgeheven worden in kleinere simulatiecellen. Dit zorgt voor een verminderde hoeveelheid energieuitwisseling met het oppervlak en de CO moleculen. De energie die wordt uitgewisseld met de CO moleculen zorgt ervoor dat deze zich uit elkaar bewegen, waardoor het oppervlak lokaal "geopend" wordt, wat reactie van  $\text{D}_2$  bevordert.