



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Hydrogen dissociation on metal surfaces: A semi-empirical approach

Nour Ghassemi, E.

Citation

Nour Ghassemi, E. (2019, September 19). *Hydrogen dissociation on metal surfaces: A semi-empirical approach*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/76855>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/76855>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The following handle holds various files of this Leiden University dissertation:
<http://hdl.handle.net/1887/76855>

Author: Nour Ghassemi, E.

Title: Hydrogen dissociation on metal surfaces: A semi-empirical approach

Issue Date: 2019-09-19

Samenvatting

Vele chemische en fysische processen, bijvoorbeeld in de industrie maar ook in het dagelijks leven, vinden plaats aan oppervlakken. In een van de meest belangrijke in de heterogene katalyse reagent een molecuul aan een oppervlak processen. Katalyse creëert een alternatief reactiepad dat de snelheid en opbrengst van een reactie vergroot. Katalytische reacties zijn zeer complex om te doorgronden. Het is bekend dat in het reactie mechanisme voor de synthese van ammoniak de snelheidsbepalende stap de dissociatie van stikstof op het katalytische oppervlak de snelheidsbepalende stap is. De beschikbaarheid van accurate barrières voor reacties van moleculen aan metaaloppervlakken is van vitaal belang voor het doorgronden en nauwkeurig berekenen van reactiesnelheden van heterogeen gekatalyseerde reacties.

Implementaties van *ab initio* methoden maken het mogelijk om chemisch nauwkeurige barrières te berekenen voor gasfase reacties. Dit in tegenstelling tot de beschrijving van reacties van moleculen aan metaaloppervlakken, daar is nog zeer veel ruimte voor verbetering. Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) waarin functionalen gebruikt worden op het niveau van de gegeneraliseerde gradiënt benadering (GGB) of meta-GGB, welke gebruikt kan worden om potentiële energie oppervlakken (PEO'en) voor de interactie van moleculen met metaaloppervlakken uit te rekenen, is nog niet in staat om reactiebarrières van gasfase reacties te voorspellen met chemische nauwkeurigheid. Recent is de specifieke reactieparameter aanpak voor DFT (SRP–DFT) toegepast voor de beschrijving van de interactie tussen moleculen en oppervlakken. In de SRP–DFT aanpak is het gebruikelijk dat een enkele parameter in de dichtheidsfunctionaal op een empirische wijze wordt aangepast opdat een experiment gereproduceerd kan worden, waarbij dat experiment zeer gevoelig is voor de hoogte van de reactiebarrière van het specifieke systeem dat beschouwd wordt. De kwaliteit van de

SRP-dichtheidsfunctionaal (SRP-DF) wordt geverifieerd door te toetsen of de kandidaat SRP-DF voor een systeem ook andere experimenten aan hetzelfde systeem kan reproduceren dan slechts het experiment waaraan de SRP-DF was ontworpen. Deze aanpak heeft vooralsnog nauwkeurige barrièrehogtes opgeleverd voor de dissociatieve chemisorptie van H_2 op Cu(111) en Cu(100), alsook voor de dissociatieve chemisorptie van CH_4 op Ni(111), Pt(111) en Pt(211). Hoewel de SRP-DFT aanpak semi-empirisch en in afwachting van validatie is, is zij niet zonder haar problemen.

Het hoofdoel van dit proefschrift is een verbeterde beschrijving van dissociatieve chemisorptie van H_2 op metaaloppervlakken, gebaseerd op de SRP methode waarbij de nauwkeurigheid van de omwisselings-correlatie functionaal (OC) op semi-empirische en systeem specifieke wijze systematisch wordt verbeterd door vergelijking van experimentele data met theoretische uitkomsten. Hierbij is het doel om een database aan te leggen met chemisch nauwkeurige reactiebarrières voor de reactie van H_2 aan metaal oppervlakken.

Het doel van hoofdstuk 3 is om de ontwikkeling van SRP dichtheidsfunctionalen een stap verder te brengen, alsmede de database, met resultaten voor zwak geactiveerde, dissociatieve chemisorptie reacties van H_2 aan overgangsmetaaloppervlakken. Voor dit doel is er een SRP-DF ontwikkeld, waarin voor het gedeelte dat de correlatie beschrijft de gereviseerde vdW-DF genaamd vdW-DF2 is toegepast, voor de dissociatie van H_2 op Pt(111). Dit onderzoek is uitgevoerd met behulp van semi-empirische DFT en de quasi-klassieke baan (QKB) methode. De validiteit van de QKB methode wordt onderzocht door te laten zien dat QKB berekeningen aan de reactie van D_2 met Pt(111) sterk overeen komen met kwantumdynamica (KD) resultaten voor de reactie van D_2 in zijn rovibrationele grondtoestand. Het doel is tot een chemisch nauwkeurige beschrijving te komen van de dissociatie van D_2 op Pt(111) met moleculaire bundel simulaties, en tegelijkertijd experimentele resultaten voor loodrechte en niet-loodrechte invallen te reproduceren. In dit hoofdstuk is een SRP-DF verkregen voor H_2 reagerend op Pt(111) door de parameter in de PBE α -vdW2-DF2 dichtheidsfunctionaal aan te passen totdat de reactiewaarschijnlijkheden berekend met de QKB methode experimentele reactiewaarschijnlijkheden voor loodrecht inkomend D_2 reproduceerden met chemische nauwkeurigheid. Het reproduceren van experimentele data met behulp van de SRP-DF samen met QKB berekeningen voor niet loodrechte inval voor $\theta_i = 30$ and 45° , waarvoor de berekende reactiewaarschijnlijkheden geen afhankelijkheid vertonen met het vlak

van inval, bevestigt de kwaliteit van de SRP dichtheidsfunctionaal. We rapporteren dat de minimumhoogte van de verkregen barrière voor de reactie -8 meV is, overeenkomende met de experimentele observatie van geen of slechts een kleine energetische drempel voor reactie. Deze waarde kan worden toegevoegd aan een kleine, maar groeiende, database van barrières van reacties van moleculen aan metaaloppervlakken voor welke chemische nauwkeurigheid wordt geclaimd.

In hoofdstuk 4 ligt de focus op de overdraagbaarheid van een SRP dichtheidsfunctionaal naar andere gerelateerde chemische systemen. De SRP dichtheidsfunctionaal die oorspronkelijk is ontwikkeld om chemisorptie van H_2 op Cu(111) te beschrijven (namelijk de SRP48 dichtheidsfunctionaal) wordt hier getest voor dissociatie van hetzelfde molecuul op Ag(111), waarbij Cu en Ag tot dezelfde groep van het periodiek systeem behoren. In dit hoofdstuk gebruiken we de QKB methode om moleculaire bundel reactiewaarschijnlijkheden uit te rekenen en initiële-toestand-specifieke reactiewaarschijnlijkheden. Om de toepasbaarheid van de QKB methode vast te stellen hebben we KD berekeningen uitgevoerd voor verschillende ro vibrationele toestanden en die vergeleken met QKB resultaten. We tonen aan dat de QKB methode de KD resultaten zeer goed kan reproduceren. Verder laten we zien dat de barrièrehoogtes van het SRP48 PEO hoger zijn dan die verkregen met de PBE dichtheidsfunctionaal. Tevens rekenen we moleculaire bundel reactiewaarschijnlijkheden uit en vergelijken die met experimentele resultaten. De energie verschillen tussen de berekende data en de spline geïnterpoleerde curve lagen in het interval 2–2.3 kcal/mol. Dientengevolge hebben we geen chemische nauwkeurigheid bereikt in onze theoretische resultaten. Onze resultaten laten zien dat de SRP48 dichtheidsfunctionaal niet overdraagbaar is naar de dissociatie van H_2 op het Ag(111) systeem, hoewel Cu en Ag tot dezelfde hoofdgroep behoren.

In hoofdstuk 5 wordt de vraag gesteld of de SRP–DF ontworpen voor dissociatieve chemisorptie van H_2 op Pt(111) overdraagbaar is naar H_2 reagerend op Pt(211), wat relevant is voor heterogene katalyse. We gebruiken de SRP–DF die oorspronkelijk is ontworpen voor het $\text{H}_2 + \text{Pt}(111)$ systeem en dit systeem met chemische nauwkeurigheid kan beschrijven voor het modelleren van de reactie van H_2 op het gestapte Pt(211) oppervlak. We hebben moleculaire bundel simulaties uitgevoerd met de QKB methode gebruikmakend van het BOSS model. De nauwkeurigheid van de QKB methode is vastgesteld door te vergelijken met KD resultaten voor de ro vibrationele grondtoestand van H_2 . Dit onderzoek laat zien dat de theoret-

ische resultaten voor de reactie van H_2 en D_2 op Pt(211) goed overeenkomen met experimentele data, hoewel onzekerheden blijven bestaan door een gebrek aan nauwkeurigheid van de QKB berekeningen bij lage translatie energieën en mogelijke onnauwkeurigheden in de gerapporteerde experimentele invalenergiën voor hoge energien. We onderzoeken ook het niet-adiabatische effect van elektron-gat-paar excitaties op de reactiviteit door gebruik te maken van de moleculaire dynamica met elektronische frictie (MDEF) methode, die gebruik maakt van de lokale dichtheid frictiebenadering (LDFB). Slechts kleine effecten van elektron-gat parenexcitatie op de reactiewaarschijnlijkheid zijn waargenomen.

In hoofdstuk 6 ligt de focus op twee problemen aan de basis van de SRP–DFT methodologie. Het eerste probleem is dat reactiewaarschijnelijkheden (waaraan de SRP–DF’ en gewoonlijk aan geparametriseerd worden) verschillen kunnen vertonen tussen experimenten, waarvan de oorzaak niet altijd duidelijk is. Het tweede probleem is dat het moeilijk is gebleken experimenten aan verstrooiing van H_2 aan metaaloppervlakken te gebruiken als validatie omdat dynamica berekeningen die een SRP–DF gebruiken mogelijk een slechte beschrijving opleveren van de gemeten data, zeker wanneer de gebruikte potentiaal een Van der Waals put bevat.

Om het eerste probleem binnen de SRP–DFT methodologie aan te pakken simuleren we drie groepen van metingen aan de reactiewaarschijnelijkheden die beschikbaar zijn voor de reactie van D_2 aan Pt(111), hierbij gebruikmakend van vier verschillende groepen van moleculaire bundel parameters. We hebben deze experimenten op een één-op-één basis vergeleken. We rapporteren dat er substantiële verschillen bestaan tussen de drie reactiewaarschijnlijkheidscurves gemeten voor D_2 reagerend aan Pt(111). We bespreken de oorzaak van deze discrepanties tussen verschillende groepen experimentele data en rapporteren de gemiddelde absolute afwijkingen tussen de verschillende groepen experimentele data. We bespreken ook de vraag welke groep van bundel parameters het beste gebruikt kan worden om om een specifieke set van moleculaire bundel experimenten te simuleren. We beschrijven dat alle drie de groepen van experimenten met chemische nauwkeurigheid beschreven kunnen worden wanneer moleculaire bundel parameters worden gebruikt die verrijkte bundels die breed in energie zijn beschrijven. Het uitvoeren van simulaties met verschillende groepen van moleculaire bundel parameters biedt ook inzicht in onder welke omstandigheden de experimenten met elkaar overeen zouden moeten komen.

Om het tweede probleem van de SRP–DFT methodologie aan te pakken

hebben we verstrooiingsberekeningen uitgevoerd en die vergeleken met experimenten, gebruik makend van de SRP–DF. De theoretische resultaten worden getoond en vergeleken met experimentele resultaten voor niet-lood rechte inval voor twee invalhoeken. Onze resultaten tonen aan dat er zowel kwalitatieve als kwantitatieve discrepanties bestaan tussen het experiment en de theorie. Ons onderzoek suggereert dat de SRP–DF voor H_2 reagerend op Pt(111) misschien nog niet nauwkeurig genoeg is om verstrooiing in dit systeem te beschrijven. De Van der Waals put speelt een rol in de beschrijving van verstrooiing van H_2 van Pt(111), en met het gebruik van een PEO dat een Van der Waals put bezit zou een deel van de verstrooiing indirect moeten zijn. Een vergelijkbaar onderzoek naar H_2 verstrooiing van Ru(0001) heeft uitgewezen dat de overeenkomst tussen experiment en theorie, met inbegrip van de Van der Waals put in het PEO, verbeterd werd door uit te gaan van een statische oppervlakteverstoring. Daar staat tegenover dat onze resultaten vaststellen dat het maken van deze aanname de overeenkomsten tussen theorie en experiment niet verbeteren in het geval van H_2 verstrooiing aan Pt(111).

