



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Semi-empirical approach to the simulation of molecule-surface reaction dynamics

Migliorini, D.

Citation

Migliorini, D. (2019, March 14). *Semi-empirical approach to the simulation of molecule-surface reaction dynamics*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/69724>

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/1887/69724>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/69724> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Migliorini, D.

Title: Semi-empirical approach to the simulation of molecule-surface reaction dynamics

Issue Date: 2019-03-14

Samenvatting

Chemische reacties spelen een fundamentele rol in vele aspecten van ons leven en, zowel in de natuur als in industriële processen, kunnen zij versneld en gecontroleerd worden door katalysatoren. Een katalysator is een substantie die de energie barrière voor de chemische conversie verlaagt door te zorgen voor een ander mechanisme voor de reactie. Verder wordt de katalysator niet geconsumeerd tijdens het proces en kan die gebruikt worden voor vele katalytische cycli. Onder de vele klassen van katalysatoren zijn metaal oppervlakken zeer relevant vanwege hun industriële toepassingen. Processen zoals de stoomreforming en de water-gas-verschuivingsreactie voor de productie van moleculaire waterstof en de Haber-Bosch synthese van ammoniak worden uitgevoerd op industriële schaal door gebruik te maken van op overgangsmetaal gebaseerde katalysatoren.

Momenteel is het ontwerpen van experimenten die heterogeen gekatalyseerde processen in zijn geheel onderzoeken uiterst uitdagend en tegelijkertijd zijn de computationele kosten te hoog om zulke systemen te benaderen met theoretische simulaties. Door de jaren heen is het begrip van deze fundamentele processen verbeterd dankzij een oppervlakte wetenschap aanpak. Dit bestaat uit het opbreken van een heterogeen gekatalyseerd proces in fundamentele reactie stappen en aanpakken van de meest belangrijke van deze (oftewel degene die de snelheid van het gehele proces bepalen) door gebruik te maken van een model systeem waarbij een enkel molecuul reageert op een schoon en ideaal monokristallijn metaal oppervlak.

Ondanks de fundamentele rol van oppervlakte wetenschap, moeten vele uitdagin-

gen nog aangegaan worden voordat een compleet begrip van heterogeen gekatalyseerde processen bereikt wordt. Een van de hoofdproblemen is dat de industriële condities aanzienlijk anders zijn vergeleken met degene waaronder oppervlakte wetenschap experimenten gehouden worden. Ten eerste refereert de zogenaamde “drukkloof” naar het feit dat doorgaans industriële processen uitgevoerd worden bij hoge temperatuur en druk, terwijl oppervlakte wetenschap experimenten meestal uitgevoerd worden in ultrahoog vacuüm. Ten tweede zijn industriële katalysatoren onregelmatig en overgangsmetaal gebaseerde deeltjes van verschillende groottes verspreid op een ondersteuning, terwijl oppervlakte wetenschap zich richt op ideale monokristallijn overgangsmetaal oppervlakken. Dit verschil is bekend als de “materiaal kloof”.

Een van de meest efficiënte strategieën om heterogeen gekatalyseerde processen te begrijpen, is door experimenten en nauwkeurige theoretische simulaties te vergelijken. Helaas maakt de grote hoeveelheid aan vrijheidsgraden betrokken bij dit soort reacties het onmogelijk om volledig-dimensionale dynamische simulaties uit te voeren met een zeer nauwkeurige methode zoals kwantumdynamica. Verder steunt het grootste deel van oppervlakte wetenschap studies op dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) om de elektronische energie en de krachten die werken op de ionen te berekenen. Helaas vereist de DFT methode de keuze van een benaderende uitwisselings-correlatiefunctieaal (E_{UC}) om de elektronische energie te berekenen en de doorgaans gebruikte benadering, de zogenaamde generaliseerde gradiënt benadering (GGB), is niet accuraat genoeg voor molecuul-oppervlak systemen.

Om deze hindernis te overwinnen, is het mogelijk om een semi-empirische en systeem-specifieke dichtheidsfunctionaal te ontwikkelen met behulp van de specifieke reactieparameter (SRP) aanpak voor DFT. Als men begint met twee GGB dichtheidsfunctionalen welke, gekoppeld met *ab initio* moleculaire dynamica (AIMD), respectievelijk de resultaten van moleculaire bundel experimenten onder- en overschatten, dan is het mogelijk een SRP functionaal te ontwerpen met een gewogen gemiddelde van deze functionalen die afgestemd kan worden om de experimentele resultaten te reproduceren binnen chemische nauwkeurigheid (of-

tewel met fouten kleiner dan 1 kcal/mol).

Het doel van dit proefschrift is om te onderzoeken wat het effect van de keuze van E_{UC} is op de molecuul-oppervlakte interactie, en hoe deze beschrijving verbeterd kan worden door een SRP functionaal te ontwikkelen. Wanneer de SRP functionaal ontwikkeld en getest is, kan het gebruikt worden om waardevolle informatie te verkrijgen over het systeem dat onderzocht wordt zoals bijvoorbeeld chemische nauwkeurige barrière hoogtes en dynamische inzichten in het reactie mechanisme.

In hoofdstuk 3 wordt een verslag gegeven van een typische molecuul-oppervlakte reactie: de dissociatie van N_2 op $W(110)$. Deze reactie is belangrijk vanwege de relevantie van het verbreken van de moleculaire binding voor het Haber-Bosch proces, dat gebruikt wordt in de productie van ammonia. Daarnaast is kwantitatieve overeenstemming tussen theorie en experimenten voor de dissociatie van N_2 op $W(110)$ nog niet bereikt. De studie beschreven in hoofdstuk 3 richt zich op het testen van de vdW-DF2 dichtheidsfunctionaal, welke, in tegenstelling tot standaard GGB functionalen, de lange-afstand van der Waals (vdW) interactie modelleert. Het modelleren van de attractieve vdW contributie verbetert de beschrijving van de molecuul-oppervlakte interactie, geeft doorgaans ondiepere adsorptie putten, en de barrières zijn in betere overeenstemming met experiment in vergelijking met standaard GGB functionalen zoals PW91, PBE en RPBE, welke gebruikt zijn in eerder werk aan dit systeem. Ondanks deze verbetering, falen AIMD berekeningen die gebruik maken van de vdW-DF2 functionaal in het kwantitatief reproduceren van experimentele resultaten. Ook al vermindert de indirecte reactiekans door het gebruik van de vdW-DF2 functionaal, de barrières voor de directe dissociatie zijn mogelijk nog steeds te hoog om accuraat moleculaire bundel experimenten te kunnen modelleren en om de afhankelijkheid van hun resultaten van de botsingsenergie te reproduceren.

Om de overeenstemming tussen experiment en theorie voor dit systeem te verbeteren, is zowel theoretische als experimentele inspanning nodig. Een SRP functionaal ontwikkeld van meta-GGB functionalen kan wellicht de beschrijving van dit systeem verbeteren, terwijl nieuwe en betere gekarakteriseerde experimenten

zullen helpen met het opzetten en uitvoeren van nauwkeurige berekeningen voor een meer betekenisvolle vergelijking.

Hoofdstuk 4 geeft verslag van een studie aan de dissociatie van een methaan isotopoloog (oftewel CHD_3) op verschillende platina oppervlakken. Van de SRP functionaal ontwikkeld in eerder werk voor CHD_3 op Ni(111) (genaamd SRP32-vdW), verkregen door het mengen van de RPBE en PBE uitwisselingsfunctionalen met een lange-afstandscorrelatiefunctie die de vdW interactie modelleert, is aangetoond dat die de dissociatie van hetzelfde molecuul op Pt(111) kan modelleren met chemische nauwkeurigheid. Naast de overdraagbaarheid tussen de dissociatie op het (111) oppervlak van nikkel en platina, is de SRP32-vdW functionaal ook met succes overgedragen naar het verbreken van CHD_3 op het gestapte Pt(211) oppervlak.

De overdraagbaarheid van een SRP functionaal tussen verschillende facetten van hetzelfde metaal maakt een aanpak te definiëren, welke we “reactiebarriometrie” noemen, die kan helpen de materiaal kloof in heterogene katalyse te overbruggen. Deze strategie bevat het uitvoeren van goed gedefinieerde moleculaire bundel experimenten waarbij een molecuul dissocieert op een laag-index facet van een overgangsmetaal. Vervolgens is het mogelijk om twee dichtheidsfunctionalen te kiezen die, wanneer gecombineerd met AIMD, de experimentele resultaten onder- en overschatten, respectievelijk. Een kandidaatsfunctionaal is dan gedefinieerd als een gewogen gemiddelde van deze twee dichtheidsfunctionalen die afgestemd kan worden door een parameter te wijzigen totdat, met behulp van een “gissen en missen” procedure, deze functionaal de experimentele resultaten reproduceert met chemische nauwkeurigheid. Ten slotte is de SRP functionaal getest op een ander experiment om zijn nauwkeurigheid te valideren. Wanneer de SRP functionaal gedefinieerd en getest is, is het mogelijk om de overdraagbaarheid tussen verschillende facetten te gebruiken om chemische nauwkeurige barrières te verkrijgen op alle posities en defecten die mogelijk belangrijk zijn in echte katalytische condities.

In hoofdstuk 5 wordt de SRP32-vdW functionaal gebruikt om dynamische inzichten te krijgen in de dissociatie van CHD_3 op Pt(111) en Pt(211), waar-

bij vooral gekeken wordt naar het effect van de stap op de dissociatieve reactie. Hierbij wordt opgemerkt dat, ook al zijn de barrières op het Pt(211) oppervlak aanzienlijk lager dan degene op het Pt(111) oppervlak, het dissociatie mechanisme zeer vergelijkbaar is op de twee oppervlakken. Daarnaast is gevonden dat de energie overdracht naar de fononen groter is voor het gestapte oppervlak en dat dit, samen met de energie overdracht naar parallelle beweging veroorzaakt door het gestapte oppervlakgeometrie, er voor zorgt dat sommige moleculen op het oppervlak kunnen gevangen blijven, d.w.z., tijdelijk geadsorbeerd. Deze moleculen behouden een grote snelheid in de richting parallel aan het macroscopische oppervlak, wat suggereert dat, in experimenten, deze langere afstanden kunnen afleggen en een groter deel van het oppervlak verkennen, wat de kans vergroot om een hogere orde defect te vinden zoals een “*kink*” waarop zij eventueel kunnen dissociëren.

Hoofdstuk 6 rapporteert een vergelijking van dynamische resultaten van de dissociatie van CHD_3 op Pt(111) waarbij gebruikt gemaakt wordt van twee verschillende dichtheidsfunctionalen: de veel gebruikte PBE functionaal en de SRP32-vdW functionaal. Ondanks het feit dat de minimum barrière die berekend is met de twee functionalen opmerkelijk vergelijkbaar is in geometrie en energie, geven zij redelijk verschillende reactiekanscurven, waarbij de SRP32-vdW functionaal experimentele resultaten met chemische nauwkeurigheid kan reproduceren, en de PBE functionaal grotendeels de reactiekans overschat. Het grootste verschil in de beschrijving van de molecuul-oppervlak interactie is de aanwezigheid van een van der Waals put die gemodelleerd wordt door de SRP32-vdW functionaal en niet door de PBE functionaal. Er is waargenomen dat deze put de moleculen versnelt op hun weg naar het oppervlak waardoor zij minder tijd hebben om te verdraaien naar de overgangstoestandgeometrie, en dus wordt de kans om te dissociëren kleiner. Daarnaast, zoals beschreven door het aangepaste Baule model, vergroot de aanwezigheid van een attractieve interactie tussen het molecuul en oppervlak de energie overdracht naar de oppervlakfononen, waardoor minder energie beschikbaar is voor de dissociatie en dus de reactiviteit lager wordt. Onze waarnemingen kunnen gedeeltelijk het verschil verklaren tussen de

reactiviteit beschreven door de twee functionalen, maar verdere studie is nodig om potentiële andere dynamische effecten te ontwarren die de reactiviteit kunnen beïnvloeden van CHD_3 op $\text{Pt}(111)$ zoals beschreven door de PBE en SRP32-vdW functionalen.

In hoofdstuk 7 geven we verslag van een voorspellende studie over de dissociatie van enkel gedeutereerd water (HOD) op het $\text{Ni}(111)$ oppervlak, waarvoor nog geen experimentele resultaten beschikbaar zijn. Deze reactie is belangrijk voor de industriële “water-gas-shift-reactie” en, tot nu toe, is kwantitatieve overeenstemming tussen experiment en theorie nog niet bereikt. In dit hoofdstuk worden AIMD simulaties beschreven van plausibele HOD moleculaire bundel experimenten, uitgevoerd met de SRP32-vdW functionaal. We observeren dat rotationele sturing een belangrijke rol speelt in de reactiviteit omdat, anders dan wat voor CHD_3 geobserveerd is, de moleculen kunnen reageren onafhankelijk van hun initiële oriëntatie. De vergelijking van de resultaten van de simulaties met die van experimenten op een vergelijkbaar systeem (D_2O op $\text{Ni}(111)$) suggereert dat de SRP32-vdW functionaal de reactiviteit misschien overschat. Echter, zodra nieuwe experimenten beschikbaar komen, zal het mogelijk zijn om de onderliggende uitdrukking aan te passen om een kandidaats-SRP-functionaal te verkrijgen, zodat chemische nauwkeurigheid behaald wordt in de theoretische beschrijving van deze relevante reactie. Nadere studie is tevens nodig om volledig het effect van de pre-oriëntatie van het molecuul op de reactiekans te begrijpen.