Universiteit
Leiden
The Netherlands

Beyond the Born-Oppenheimer static surface model for molecule-surface reactions

Spiering, P.

Citation

Spiering, P. (2019, December 16). *Beyond the Born-Oppenheimer static surface model for molecule-surface reactions*. Retrieved from https://hdl.handle.net/1887/81817

Version:	Publisher's Version
License:	Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden
Downloaded from:	https://hdl.handle.net/1887/81817

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

Cover Page

Universiteit Leiden

The handle http://hdl.handle.net/1887/81817 holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Spiering, P.
Title: Beyond the Born-Oppenheimer static surface model for molecule-surface reactions
Issue Date: 2019-12-16

Samenvatting

Reacties van moleculen op metaaloppervlakken zijn van levensbelang voor de samenleving in het hedendaagse tijdsgewricht. Zo is er bijvoorbeeld het Haber-Bosch proces, waarbij een mengsel van stikstofgas en waterstofgas omgezet wordt in ammonia door middel van een katalysator met metaaloppervlakken. Ongeveer de helft van de wereldbevolking wordt gevoedt door gewassen die bemest zijn met kunstmest vervaardigd uit, onder andere, ammonia geproduceerd middels het Haber-Bosch proces. Zeker één procent van het jaarlijks verbruik van primaire energie in de wereld is ten gunste van dit proces. Het is daarom ook niet verwonderlijk dat er meerdere Nobel-prijzen gewonnen zijn voor het verkrijgen van fundamentele kennis over reacties van moleculen op metaal oppervlakken.

Het hoofdonderwerp van dit proefschrift is de theoretische beschrijving van de reactieve verstrooiing van kleine moleculen aan overgangsmetaaloppervlakken, waarbij het Born-Oppenheimer statische oppervlaktemodel (BOSO) model niet langer gebruikt wordt. Reactieve verstrooiing vindt plaats bij een experiment waarbij een bundel van moleculen, in een specifieke quantummechanische toestandsverdeling, wordt afgeschoten op een metaal oppervlak. Deze moleculen kunnen dan óf reageren, waarbij één of meerdere chemische bindingen worden gevormd of verbroken, óf verstrooien, waarna de verstrooide moleculen zich in een andere quantummechanische toestanden kunnen bevinden, afhankelijk van het metaal oppervlak. Een belangrijk doel is het verkrijgen van fundamenteel begrip van de processen die de uitwisseling van energie tussen moleculen en metaaloppervlakken bepalen door simulaties op verschillende niveaus van theorie

zowel met elkaar als met experimentele resultaten te vergelijken. In het bijzonder wordt energie-uitwisseling waarbij de Born-Oppenheimer-benadering niet langer wordt gebruikt vanwege electronisch niet adiabatische excitaties die veroorzaakt worden door het ontbreken van een verboden zone in de bandstructuur van het metaaloppervlak. op het niveau van moleculaire dynamica met electronische wrijving (MDEW) vergeleken met experimenten.

In hoofdstuk 3 is het doel om een eerder ontwikkeld statischverruwingsmodel (SVM) te verbeteren om reactieve verstrooiing bij verhoogde oppervlaktetemperaturen te beschrijven. Een grote database van energieën van oppervlakteatoomverplaatsingen van een oppervlakte-adsorbaatsysteem is noodzakelijk voor het construeren en valideren van het verbeterde SVM. Het SVM, dat reactieve verstrooiing bij verhoogde temperaturen beschrijft en gebaseerd is op de "sudden" (plotselinge verandering) benadering, werd verbeterd door drie-lichaam interacties toe te voegen voor H_2 op Cu(111). De verbetering werd bereikt door de parameters van een eerder gepubliceerd model lineair afhankelijk te maken van de H_2 bindingsafstand en dus effectief drie-lichaamseffecten mee te nemen. Het drielichaams-SVM werd opgesteld met behulp van 15,113 configuraties met één of twee oppervlakatoomverplaatsingen. Bij verhoogde oppervlaktetemperaturen van 900K worden nauwkeurig gemeten experimentele reactiekansen van associatieve desorptie accuraat nagebootst door 6-dimensionale dynamische berekeningen met de specifiekereactieparameter-48-dichtheidsfunctionaal in combinatie met het SVM, alsmede met volledig dimensionale dynamica (d.w.z. ab initio moleculaire dynamica).

Theorie en experiment zijn niet in overeenstemming voor moleculen in de rovibrationele grondtoestand. Dit wordt toegeschreven aan de intrinsieke, en niet de extrinsieke, kromming van het potentiele-energieoppervlak langs het minimale energiepad. Gezien de sudden-benadering in het SVM, kan dus worden geconcludeerd dat oppervlaktebeweging niet belangrijk is om een chemisch nauwkeurige beschrijving van deze experimenten voor H_2 op Cu(111) te verkrijgen. Het is echter noodzakelijk om rekening te houden met de verandering van de H_2-Cu(111) interactiepotentiaal doordat Cu atomen bij verhoogde temperaturen van hun evenwichtspositie worden verplaatst.

In hoofdstuk 4 ligt de focus op het nauwkeurig beschrijven van elektronisch niet-adiabatische effecten voor de reactieve verstrooiing van H_2 en D_2 op Cu(111) met behulp van elektronische wrijvingstheorie. Een continue weergave van de wrijvingstensor is noodzakelijk om de grote hoeveelheid trajecten te verkrijgen die vereist zijn voor het met voldoende statistisch bewijs berekenen van waarneembare waarden zoals de dissociatieve-chemisorptiewaarschijnlijkheid en rovibrationeel (in)elastische verstrooiingswaarschijnlijkheden. Coëfficiënten van orbitaalafhankelijke wrijving (OAW) werden berekend voor H_2 op een bevroren Cu(111) oppervlak om 6×6 elektronische wrijvingstensoren te verkrijgen. Er is een goede overeenstemming gevonden tussen de nieuw berekende en eerder (zeer beperkte) gerapporteerde wrijvingstensoren langs een reactiepad dat dissociatie beschrijft. De 21 onafhankelijke elementen van deze tensoren werden vervolgens bijeengebracht om een continue neuraal netwerk (NN) representatie met symmetrie aangepaste coördinaten te construeren. Elektronische wrijvingscoëfficiënten volgens de lokale-dichtheidswrijvingsbenadering (LDWB) werden ook berekend op basis van de elektronendichtheid van het schone Cu(111) oppervlak door beide waterstofatomen als onafhankelijk te behandelen en continu weer te geven door middel van een NN. MDEW simulaties die experimenten met moleculaire bundels nabootsen met behulp van zowel OAW als LDWB coëfficiënten toonden geen wezenlijk verschillende H_2 dissociatie-kansen ten opzichte van elkaar, in vergelijking met simulaties zonder elektronische wrijving (d.w.z. binnen de BOSO).

Anderzijds worden verstrooiingskansen van toestand naar toestand sterk beïnvloed door het meenemen van elektronische wrijving. Hiervoor maakt het ook uit of OAW of LDWB wordt gebruikt als het wrijvingsmodel. Bovendien maakt het bij het vergelijken van het verschil in initiële en uiteindelijke kinetische energie, voor deze simulaties van toestand naar toestand verstrooide moleculen, het mogelijk om onderscheid te maken tussen de OAW en LDWB modellen. Dit suggereert dat er 'vingerafdruk'-experimenten bestaan die gebruikt kunnen worden voor het valideren van de inherente benaderingen die gebruikt zijn voor de totstandkoming van beide modellen.

In hoofdstuk 5 wordt OAW gebruikt om de reactieve verstrooiing van N_2 op Ru(0001) te modelleren omdat eerder experimenteel en theoretisch werk van Luntz en collega's

had gesuggereerd dat niet-adiabatische effecten voor dit systeem van groot belang kunnen zijn. Een continue NN representatie werd verkregen voor OAW tensors van N_2 op Ru(0001). Moleculaire bundelsimulaties met behulp van MDEF zijn uitgevoerd inclusief de effecten van oppervlaktebeweging door verhoogde oppervlaktetemperaturen ($T_s = 575$K).

De initiële dissociatieve-chemisorptiewaarschijnlijkheden voor N_2 op Ru(0001) zijn ongeveer twee keer kleiner wanneer OAW wordt gebruikt als het wrijvingsmodel in vergelijking met LDWB, waardoor nu ook betere overeenstemming is met de beste momenteel beschikbare experimentele gegevens. Net als voor de meeste andere systemen levert LDWB nagenoeg dezelfde resultaten op als simulaties zonder elektronische wrijving.

Na rekening te hebben gehouden met de beste schattingen op basis van experimentele gegevens, verbetert OAW ook de beschrijving van energie-overdracht naar de vibratietoestand van het molecuul. Eén van de belangrijkste uitdagingen voor het beschrijven van N_2 verstrooiing van Ru(0001) is de juiste beschrijving van het verminderen van vibratie-excitatie. OAW was het enige model dat voldoende vermindering voorspelt om binnen de experimenteel bepaalde grenzen te vallen. Alleen wanneer rekening werd gehouden met zowel oppervlaktebeweging als OAW was het mogelijk om experimenten nauwkeurig na te bootsen.

In hoofdstuk 6 is het doel om modellen voor machinaal leren te ontwikkelen voor continue representaties van elektronische wrijvingstensoren, die rekening houden met symmetrie-eigenschappen van molecuuloppervlaksystemen, en die onderling te vergelijken

Eerst wordt een formalisme gepresenteerd om de symmetrie-eigenschappen van elektronische wrijvingstensoren voor moleculen op bevroren metaaloppervlakken te beschrijven. Er worden twee methoden voorgesteld waarmee deze eigenschappen kunnen worden opgelegd in algoritmen voor machinaal leren: een "*a priori*" en een "*a posteriori*" methode. Deze methoden kunnen worden gezien als een uitbreiding van gevestigde methoden die worden gebruikt om symmetrie-aangepaste potentiële energieoppervlakken te verkrijgen. Voor symmetrie-aangepaste, op machinaal leren gebaseerde poten-

tiële energie-oppervlakken wordt het neurale netwerk gerepresenteerd met symmetrie-aangepaste coördinaten of descriptoren, zodat het neurale netwerk hetzelfde resultaat oplevert voor symmetrisch equivalente invoer. Voor tensoren is het noodzakelijk om de uitvoer ook op een symmetrie-aangepaste manier te transformeren. In dit hoofdstuk wordt een vergelijking gemaakt tussen verschillende symmetrie-aangepaste en op neurale netwerken gebaseerde machinaal-leermodellen op basis van aanpasnauwkeurigheid en rekenefficiëntie. Het beste resultaat wordt verkregen voor een analytische "*a priori*" continue weergave met gebruik van "asymmetrische" bijdragen. Een andere nauwkeurige methode is om een eenvoudige uitdrukking te gebruiken om coördinaten toe te wijzen aan een enkele eenheidscel en vervolgens de "*a posteriori*" methode toe te passen om de juiste symmetriebeperking te verwezenlijken. Ook blijkt een methode op basis van het werk van Jiang en collega's nauwkeurige representaties op te leveren, hoewel er discontinuïteiten worden gevonden. Bovendien worden twee verschillende manieren om tensoren te verkrijgen als uitvoer van neurale netwerken vergeleken. De elementen van de tensor kunnen worden verkregen door een uniek neuraal netwerk aan elk element toe te wijzen, of door een neuraal netwerk met meerdere uitvoeren te construeren en deze uitvoeren vervolgens te rangschikken als een tensor. Positief-definiete tensoren kunnen worden afgedwongen door een lagere driehoekige tensor te genereren die vervolgens wordt gekwadrateerd. De beste resultaten worden verkregen voor neurale netwerken met meerdere uitvoeren waarbij aan de tensoren wordt opgelegd dat ze positief-definiet zijn. dutch