



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Ab initio molecular dynamics calculations on reactions of molecules with metal surfaces

Nattino, F.

Citation

Nattino, F. (2015, October 28). *Ab initio molecular dynamics calculations on reactions of molecules with metal surfaces*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/35980>

Version: Corrected 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/1887/35980>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/35980> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Nattino, Francesco

Title: Ab initio molecular dynamics calculations on reactions of molecules with metal surfaces

Issue Date: 2015-10-28

Samenvatting

Ab initio moleculaire dynamica berekeningen aan reacties van moleculen op metaaloppervlakken

Het wetenschappelijke belang van reacties op metaaloppervlakken komt mede voort uit de enorme relevantie van heterogene katalyse. Deeltjes van overgangsmetalen zijn vaak het actieve deel van een katalysator: zij kunnen reactanten vanuit de gasfase binden, bindingen splitsen, een goede omgeving voor atomaire diffusie leveren en reactieproducten laten desorberen. Een katalytische cyclus bestaat uit verschillende elementaire reactiestappen. De studie van deze elementaire reactiestappen is echter zeer complex. Dit komt door het feit dat de actieve fase van een katalysator gewoonlijk slecht gekarakteriseerd is en inhomogeen verdeeld is over een inerte drager. Bovendien wordt bij katalyse vaak een hoge temperatuur en druk gebruikt. De complexiteit van katalytisch relevante molecuul-metaaloppervlak reacties kan gereduceerd worden door een nauwkeurig gesneden enkelkristal oppervlak onder gecontroleerde fysische omstandigheden te gebruiken om de echte katalysator te modelleren. Omdat de adsorptie van een molecuul op een metaaloppervlak vaak de eerste stap van een katalytische cyclus is, zijn een groot aantal studies gericht op de reactieve en niet-reactieve verstrooiing van moleculen op oppervlakken om de adsorptiefenomenen beter te kunnen begrijpen.

In de oppervlaktewetenschap hebben computersimulaties een hoge potentie om met de interpretatie van experimenten te helpen: ze kunnen een ‘film’ van een chemisch proces op atomaire schaal verstrekken en ze zijn over het algemeen goedkoper, sneller

en veiliger dan gewone laboratoriumexperimenten. Veel actuele methoden die de dynamica van molecuul-opppervlak reacties modelleren bestaan uit drie stappen: eerst wordt de molecuul-opppervlak interactieënergie voor verschillende moleculaire configuraties in de grondtoestand berekend met behulp van een geschikte elektronenstructuur methode (meestal dichtheidsfunctionaaltheorie, DFT, binnen de ‘generalized gradient approximation’, GGA); vervolgens worden de berekende energiepunten gefit of geïnterpoleerd om een continue uitdrukking van de energie als functie van de moleculaire configuratie te verkrijgen (het potentiaaloppervlak, PES); ten slotte worden dynamica berekeningen op de vooraf berekende PES uitgevoerd. De tweede stap legt een aantal beperkingen op voor de algemene toepasbaarheid van de beschreven werkwijze op het gebied van molecuul-opppervlak reacties. Het uitvoeren van een nauwkeurige fit of interpolatie van voorberekende energiepunten is een zeer complexe taak voor een groot aantal nucleaire vrijheidsgraden (> 6). Daarom maken de berekeningen die deze methode gebruiken vaak gebruik van de statische-opppervlak-benadering (of wordt de oppervlaktetemperatuur met benaderende methodes gemodelleerd). Om dezelfde reden zijn dynamische benaderingen of model potentiaaloppervlakken nodig om de reactie van polyatomische moleculen op oppervlakken te beschrijven.

Het doel van het werk dat in dit proefschrift beschreven wordt is de *ab initio* moleculaire dynamica (AIMD) methode toe te passen op de studie van reacties op metaaloppervlakken. Deze methode is niet nieuw en de toepassing ervan op het gebied van de oppervlaktewetenschap ook niet, maar pas recent werd het mogelijk om experimentele observabelen (zoals reactiewaarschijnlijkheden) met redelijke statistische nauwkeurigheid met deze methode te berekenen. Het gebruik van AIMD omzeilt de noodzaak om een PES van tevoren uit te rekenen en te fitten, omdat de krachten die op de atoomkernen werken ‘on-the-fly’ op elke tijdstap van de dynamica worden uitgerekend.

Drie systemen werden bestudeerd in dit proefschrift. Hoofdstuk 3 en Hoofdstuk 4 gaan over de dissociatie van waterstof op een koperoppervlak. Dit systeem is belangrijk vanwege het grote aantal experimentele en theoretische studies die gericht zijn op deze molecuul-opppervlak reactie, zodat het als een voorbeeldsysteem voor geactiveerde dis-

sociatieve chemisorptie wordt beschouwd, niet vanwege industriële toepassingen van dit systeem. Eerdere berekeningen die gebruik gemaakt hebben van de statische-opervlakbenadering waren in staat om verschillende observabelen met een hoge nauwkeurigheid te reproduceren, die ofwel bij een lage oppervlaktetemperatuur waren gemeten, of slechts zwak afhankelijk van de oppervlaktetemperatuur zijn. Deze berekeningen konden echter sommige observabelen die bij hoge temperatuur zijn gemeten niet reproduceren, zoals de ‘rotational quadrupole alignment’ parameter $A_0^{(2)}$. Deze parameter representeert de afhankelijkheid van de reactiviteit van de oriëntatie van het molecuul ten opzichte van het oppervlak. In Hoofdstuk 3 laten we zien dat oppervlaktetemperatuureffecten gemodelleerd met AIMD over het algemeen de ‘rotational quadrupole alignment’ parameter voor de reactie van D_2 op Cu(111) verlagen. De overeenkomst tussen theorie en experimenten wordt aanzienlijk verbeterd als dit effect gemodelleerd wordt. We laten ook zien dat de initiële-toestand-geselecteerde reactiewaarschijnlijkheid enigszins verbeterd is voor de twee initiële toestanden waarvoor de ‘rotational quadrupole alignment’ is gemeten, ten opzichte van statische-opervlak-berekeningen. Vervolgonderzoek is echter noodzakelijk om de oorzaak te begrijpen van de verschillen die nog bestaan tussen theorie en experiment in de beschrijving van $A_0^{(2)}$.

De initiële-toestand-geselecteerde reactiewaarschijnlijkheid van D_2 op Cu(111) is het belangrijkste onderwerp van Hoofdstuk 4. Reeds bestaande verschillen tussen statische-opervlakberekeningen en experimentele gegevens zijn onderzocht door het uitvoeren van nieuwe AIMD berekeningen die oppervlaktetemperatuureffecten modelleren en door het uitvoeren van een verbeterde analyse van de ruwe experimentele data. We hebben ook ‘time-of-flight’ spectra op basis van de theoretische reactiewaarschijnlijkheden gesimuleerd om de theorie met experimenten te vergelijken zonder de ruwe meetgegevens te manipuleren. De resultaten laten zien dat de nieuwe analyse van de experimentele data de overeenkomst tussen theorie en experimenten verbetert: door de experimentele data met flexibelere functies te beschrijven, krijgen we reactiewaarschijnlijkheidscurves waarvan de verzadigingswaarde niet (of niet sterk) van de initiële vibrationele toestand afhankelijk is, zoals in de simulaties, terwijl het omgekeerde was gevonden in de oorspron-

kelijke analyse van de experimentele data. Bovendien is de gemiddelde absolute fout in de energie waarop de initiële-toestand-geselecteerde reactiewaarschijnlijkheid gelijk is aan de helft van de experimentele verzadigingswaarde (de zogenaamde ‘effectieve barrière hoogte’) nu lager dan 1 kcal/mol (limiet die de chemische nauwkeurigheid bepaalt) voor zowel statische-oppervlak als AIMD berekeningen. Zoals ook in Hoofdstuk 3 gevonden is, is er een lichte verbetering in de initiële-toestand-geselecteerde reactiewaarschijnlijkheidscurves op de statische-oppervlak-berekeningen als oppervlaktetemperatuureffecten met AIMD worden gemodelleerd. Er bestaan echter nog steeds verschillen in de absolute verzadigingswaarden van de reactiewaarschijnlijkheidscurves.

Hoofdstuk 5 en Hoofdstuk 6 gaan over de dissociatie van methaan op een platinaoppervlak. De dissociatie van methaan op metalen is zowel van praktisch als fundamenteel belang. De splitsing van een CH-binding van het molecuul en de opeenvolgende adsorptie van het methylfragment en van het waterstofatoom op een nikkel katalysator is de eerste en een snelheidsbepalende stap in het ‘steam reforming’ proces, dat de belangrijkste commerciële bron van moleculair waterstof is. Moleculaire bundelexperimenten tonen aan dat de reactiviteit van het molecuul niet statistisch afhangt van de manier waarop energie oorspronkelijk wordt aangebracht in de verschillende vrijheidsgraden van het molecuul.

In Hoofdstuk 5 worden AIMD berekeningen, gebaseerd op de PBE dichtheidsfunctionaal, aan de reactiviteit van de CHD_3 methaan isotopoloog op Pt(111) gepresenteerd. Experimenten die een laser gebruiken om de CH-strekvibratie van de reagerende moleculen vooraf te exciteren toonden aan dat de reactiviteit na deze vibrationele excitatie aanzienlijk stijgt. Bovendien leveren CHD_3 moleculen die normaal dissociëren om $\text{H}_{(a)} + \text{CD}_{3(a)}$ en $\text{D}_{(a)} + \text{CHD}_{2(a)}$ met de statistische relatieve verhouding 1:3 te geven, alleen $\text{H}_{(a)} + \text{CD}_{3,(a)}$ op na voorafgaande excitatie van de CH-strekvibratie. Onze berekeningen reproduceren kwalitatief de experimentele verhoudingen en zij beschrijven semi-kwantitatief de experimentele reactiewaarschijnlijkheden als functie van de gemiddelde botsingsenergie van de moleculen. We hebben ook de geldigheid van de dynamische benaderingen die eerder werden gebruikt om de dissociatie van methaan te modelleren

getest. Wij hebben gevonden dat de ‘sudden’ (plotselinge) benadering, die ervan uitgaat dat een vrijheidsgraad ‘bevroren’ kan worden als hij in de dynamica niet sterk verandert, voor de berekening van de reactiewaarschijnlijkheid kan worden gebruikt om de laterale beweging van het molecuul en de rotatie te beschrijven. Ten slotte hebben we de rol van de beweging van het oppervlakteam in de dynamica onderzocht. We hebben gevonden dat het oppervlakteam onder het molecuul dat aan het dissociëren is gemiddeld buiten het oppervlak is voor reactieve trajecten bij lage botsingsenergieën. Deze bevinding is consistent met eerdere studies die hebben aangetoond dat de beweging van het oppervlakteam richting het invallende molecuul de barrière voor dissociatie verlaagt. Deze observaties kunnen de sterke oppervlaktetemperatuur afhankelijkheid die is waargenomen voor methaan dissociatie op metaaloppervlakken verklaren.

In Hoofdstuk 6 wordt het effect van de dichtheidsfunctionaal op de methaan dissociatie op Pt(111) behandeld. Ons doel is om een semi-empirische dichtheidsfunctionaal te vinden die de reactiviteit van moleculaire bundels waarin slechts een fractie van de moleculen vibrationeel geëxciteerd is (‘laser-off’ moleculaire bundels) en van moleculaire bundels waarin de CH-strekvibratie met een laser wordt geëxciteerd nauwkeurig te beschrijven. Verschillende dichtheidsfunctionalen zijn beschouwd, inclusief functionalen die de Van der Waals interactie modelleren. Recentelijk is aangetoond dat dergelijke functionalen redelijk goed werken om de reactie van H_2 en N_2 op metaaloppervlakken te beschrijven. De dichtheidsfunctionaal die in het algemeen het beste overeenkomt met de experimentele data bestaat uit een correlatiefunctie ontwikkeld om de Van der Waals interactie te modelleren en een lineaire combinatie van de RPBE en de PBE uitwisselingsfunctionalen. In het bijzonder geeft deze functionaal goede overeenkomst met de ‘laser-off’ experimenten bij lage botsingsenergieën en met experimenten waarin de CH-strek vibrationeel geëxciteerd is. Daarmee is deze functionaal een verbetering ten opzichte van de PBE beschrijving.

We hebben de dissociatie van methaan op Pt(111) gemodelleerd, maar het metaal dat meer relevant is voor het katalytische ‘steam reforming’ proces is nikkel. Daarom kan de reactie van methaan op nikkeloppervlakken het doel van toekomstige studies

zijn. Het zou interessant zijn om de functionalen die de Van der Waals interactie op dit systeem modelleren te onderzoeken, zoals al op een Pt oppervlak is gedaan. Op de lange termijn kunnen hoogdimensionale quantumdynamica berekeningen worden gebruikt om de rol van tunneling in de dissociatieve reactie van methaan te onderzoeken, maar dit kan het beste pas gedaan worden nadat een dichtheidsfunctionaal die nauwkeurige potentiaaloppervlakken produceert met AIMD wordt gevonden.

Ten slotte is de dissociatie van stikstof op een wolfraamoppervlak (W(110)) het onderwerp van Hoofdstuk 7. Dit systeem is van belang als modelsysteem voor heterogene katalyse, omdat de dissociatieve adsorptie van N_2 op ijzer de snelheidsbepalende stap van de ammoniaksynthese is. Wolfraam en ijzer hebben een aantal overeenkomsten voor wat betreft de adsorptie van stikstof. Zo tonen beide metalen een grote kristallografische anisotropie, wat betekent dat de dissociatieve adsorptie van N_2 sterk afhangt van welk kristallografisch vlak wordt blootgesteld aan de moleculen. De reactieve en niet-reactieve verstrooiing van N_2 aan wolfraamoppervlakken werd eerder nog niet nauwkeurig gemodelleerd. Wij hebben het effect van de beweging van oppervlakteatomen op de reactiviteit van N_2 op W(110) met AIMD onderzocht. Twee dichtheidsfunctionalen (PBE en RPBE) werden voor wat betreft elektronenstructuurberekeningen getest. We hebben ontdekt dat het modelleren van de roosterbeweging in de dynamica de reactiviteit sterk verhoogt, en we suggereren dat dit voortkomt uit de beschikbaarheid van zeer diepe moleculaire adsorptieputten in de PES en omvangrijke energieuitwisseling aan het oppervlak. De energieoverdracht naar het oppervlak maakt het makkelijker voor moleculen om aan het oppervlak ingevangen ('trapped') te worden, waardoor de moleculen een hogere kans hebben om te reageren dan in de statische-oppervlaksimulaties. Vooral nog geeft geen geteste uitwisseling-correlatie functionaal echter een goede overeenkomst met de experimentele data.

Met betrekking tot de dissociatie van N_2 op metaaloppervlakken, verdienen de volgende punten nader onderzoek. Allereerst is de rol die de beweging van oppervlakteatomen speelt bij hoge invalshoeken niet bekend. Bovendien zou het interessant zijn om te zien of een Van der Waals-gecorrigeerde dichtheidsfunctionaal goed presteert als

de energieuitwisseling met het oppervlak en de oppervlaktetemperatuureffecten voor dit systeem goed worden gemodelleerd. Naast de dissociatiewaarschijnlijkheid is de rotationeel inelastische verstrooiing van N_2 aan $\text{W}(110)$ nog een observabele waarbij het effect van oppervlaktbeweging kan worden onderzocht en waarvoor experimentele gegevens beschikbaar zijn. Bovendien is de reactieve en de niet-reactieve verstrooiing van N_2 aan een andere wolfraamoppervlak, $\text{W}(100)$, nog niet bestudeerd met AIMD om de experimentele oppervlaktetemperatuur te simuleren. Als AIMD berekeningen, die gebaseerd zijn op de Born-Oppenheimer benadering, in staat zouden zijn zowel de reactieve als de niet-reactieve verstrooiing van stikstof aan wolfraamoppervlakken nauwkeurig te modelleren, zou het belang om elektron-gat-paar excitatie te modelleren om de dissociatieve chemisorptie nauwkeurig te beschrijven, wat een onderwerp van een recent debat is, uitgesloten kunnen worden voor dit systeem.

