



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Development of highly accurate density functionals for H₂ dissociation on transition metals

Smeets, E.W.F.

Citation

Smeets, E. W. F. (2021, June 29). *Development of highly accurate density functionals for H₂ dissociation on transition metals*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3193529>

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/1887/3193529>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <https://hdl.handle.net/1887/3193529> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Smeets, E.W.F.

Title: Developement of highly accurate density functionals for H2 dissociation on transition metlas

Issue Date: 2021-06-29

Samenvatting: Ontwikkeling van zeer nauwkeurige dichtheidsfunctionalen voor de dissociatie van H_2 aan overgangsmetaaloppervlakken

De chemie van kleine moleculen die reageren aan oppervlakken maakt een onmisbaar deel uit van ons dagelijks leven. Denk hierbij bijvoorbeeld aan de productie van plastics en andere alledaagse materialen, de productie van ammoniak die zeer belangrijk is voor het bereiden van kunstmest, de katalysator in de uitlaat van de auto die de schadelijke uitstoot van het verbrandingsproces aanzienlijk vermindert, of het stoomhervormingsproces waarmee methaan (CH_4) en water omgezet kan worden in koolstofdioxide (CO_2) en waterstof (H_2). Reacties tussen gassen en oppervlakken komen ook voor in de natuur. Bij het roesten van een stuk ijzer in een vochtige omgeving reageert zuurstof (O_2) uit de lucht met het metaal oppervlak. Al deze voorbeelden behelzen de reactie van een gas met een oppervlak, en zijn een voorbeeld van heterogene katalyse.

In de meest simpele chemische reactie botsen twee reactanten op elkaar met genoeg energie om de energetische barrière voor hun reactie te overwinnen om vervolgens één of meerdere producten te vormen. Een katalysator is een deelnemer aan de reactie die tijdens de reactie niet wordt verbruikt. Een katalysator maakt een alternatief reactiemechanisme mogelijk dat wellicht gecompliceerder maar wel energetisch voordeliger is. In het algemeen stabiliseert een katalysator de overgangstoestand van het reactiecomplex dat wordt gevormd door de reactanten die bij elkaar komen op de katalysator. Hierdoor wordt de energetische barrière van de reactie verlaagd en wordt het verbreken van bestaande en vormen van nieuwe chemische banden makkelijker. Na de reactie bewegen de gevormde producten weg van de katalysator waardoor de katalysator aan een nieuwe katalytische cyclus kan beginnen. Het verlagen van de energetische

barrière versnelt niet alleen de reactie. Het zorgt er ook voor dat de reactie kan plaatsvinden bij een lagere druk of temperatuur, wat de kosten van het uitvoeren van een dergelijk proces mogelijk kan verlagen.

In een heterogeen gekatalyseerde reactie bevinden de deelnemende reactanten en katalysator zich in een verschillende aggregatietoestand. In een homogeen gekatalyseerde reactie bevinden de deelnemende reactanten en katalysator zich in dezelfde aggregatietoestand. Een ander belangrijk type van gekatalyseerde reacties is biologische katalyse, waarbij eiwitten functioneren als zeer gespecialiseerde katalysatoren voor vrijwel alle biochemische reacties die aan de basis staan van het leven zoals we dat nu kennen.

Een heterogeen gekatalyseerde reactie bestaat vrijwel nooit uit slechts één enkele reactiestap. Een chemische reactie die plaatsheeft aan een katalytisch oppervlak kan beschreven worden als een complex proces dat bestaat uit meerdere elementaire reactiestappen. Een voorbeeld van zo een proces is het adsorberen van een molecuul op het katalytisch oppervlak en diffuseert naar een reactieplaats om vervolgens te dissociëren. In dit voorbeeld maakte het molecuul de volgende elementaire reactie stappen mee: adsorptie, diffusie naar een reactieplaats, en dissociatie bij een reactieplaats. In 2007 heeft Ertl de Nobelprijs voor de chemie gewonnen voor het experimenteel onderzoeken van elementaire reactiestappen bij heterogeen gekatalyseerde reacties.

De elementaire reactiestappen binnen de heterogene katalyse vormen een complex netwerk van reacties. De belangrijkste stappen in zo een netwerk worden de snelheidsbepalende stappen genoemd. Idealiter begint de theoretische beschrijving van een complex reactionen netwerk met het berekenen van 'chemisch nauwkeurige' barrièrehoogtes voor elementaire reactiestappen. Binnen de heterogene katalyse is de snelheidsbepalende stap vaak de dissociatieve chemisorptie van een molecuul op een oppervlak. Het berekenen van chemisch nauwkeurige barrièrehoogtes voor snelheidsbepalende elementaire reactiestappen zodat de reactiesnelheid van het gehele netwerk in kaart gebracht kan worden is een complexe taak die niet alleen rekening moet houden met de elektronische structuur van de reactant en het katalytisch oppervlak, maar ook met dynamische effecten zoals de aanloop van een molecuul naar de overgangstoestand, de interne bewegingen van het molecuul, en de thermische beweging van oppervlakte atomen.

Metaaloppervlakken vormen een groep van zeer effectieve katalysatoren voor de reactie van kleine moleculen zoals H_2 . De elektronen van een metaal zijn overwegend gedelocaliseerd terwijl de elektronen van moleculen meer gelocaliseerd zijn rond de atoomkernen van het molecuul. Dat de elektronen van een metaaloppervlak banden vormen, waarvan sommige dicht bij het Fermi niveau liggen, maakt het mogelijk voor het metaaloppervlak om elektronen

te doneren of te accepteren van het molecuul zonder (vrijwel) enige energie. Deze mogelijkheid tot elektronuitwisseling is wat metaaloppervlakken tot goede katalysatoren maakt.

Het onderzoek dat wordt besproken in dit proefschrift betreft de reactie van H_2 aan metaaloppervlakken. De dissociatie van H_2 is ook relevant voor de industriële productie van methanol uit CO_2 met behulp van een $Cu/ZnO/Al_2O_3$ katalysator, omdat in dit proces de dissociatie van H_2 de snelheidsbepalende stap is. H_2 dissociatie aan overgangsmetaaloppervlakken is ook een belangrijke stap bij hydrogenatie katalyse, waarbij onverzadigde banden van organische moleculen worden gehydrogeneerd. Hoewel de basale elementaire reactiestappen van H_2 dissociatie en hydrogenatie lang geleden zijn opgehelderd door Horiuti en Polanyi zijn er nog vele open vragen en onderzoeksmogelijkheden met betrekking tot de efficiëntie, selectiviteit, het ontwerp van katalytische deeltjes, en de geometrie van een oppervlak.

De kinetiek van H_2 dissociatie, recombinatieve desorptie en vertrooiing wordt experimenteel vooral bestudeerd onder ultrahoogvacuüm. Reactiewaarschijnlijkheidscurves als functie van de translatie energie kunnen verkregen worden uit moleculaire bundel experimenten. Informatie over het effect van de initiële rovibrationele toestand en de orientatie van het molecuul ten opzichte van het oppervlak op de reactiewaarschijnlijkheid kan verkregen worden uit associatieve desorptie-experimenten. Moleculaire bundel experimenten waarbij H_2 verstrooit aan het oppervlak kunnen eindtoestand-opgehelderde informatie opleveren over vibrationele excitatie, rotationeel (in)elastische verstrooiing, en rotationeel elastische en vibrationeel inelastische verstrooiing.

Om de voorspellingskracht van de theorie met betrekking tot de katalytische activiteit van overgangsmetaaloppervlakken voor de reactie van kleine moleculen te vergroten is het nodig om op een fundamenteel niveau te begrijpen op welke manier overgangsmetaaloppervlakken de potentiële energie van moleculen beïnvloeden. De elementaire reactiestappen van een molecuul dat reageert aan een oppervlak kunnen experimenteel bestudeerd worden met behulp van technieken die controle uitoefenen over de verschillende vrijheidsgraden van het molecuul. Het onderzoek in dit proefschrift richt zich hoofdzakelijk op beschrijving en simulatie van supersonische moleculaire bundel- en associatieve-desorptie experimenten. Momenteel bestaan er geen ab initio methodes die chemisch nauwkeurige molecuul-metaaloppervlak interactie-energieën en barrièrehogtes kunnen berekenen. In de afwezigheid van dergelijke methoden die de interactie van moleculen met metalen kunnen beschrijven is het noodzakelijk berekende barrières te valideren aan de hand van experimenten. Helaas is de barrièrehoogte geen direct meetbare grootte. Een alternatieve manier om berekende barrièrehogtes te valideren is het gebruik van dynamische methodieken (zoals de

quasi-klassieke baan (QKB) methode of quantumdynamica (QD)) om grootheden te berekenen die wél meetbaar zijn, zoals de reactiewaarschijnlijkheid als functie van de translatie-energie.

Berekening van de interactie-energie van een molecuul met een overgangsmetaaloppervlak geschiedt binnen het kader van dit proefschrift met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Hierbij worden dichtheidsfunctionalen (DFen) gebruikt op het niveau van de gegeneraliseerde gradiënt benadering (GGB) of de meta-gegeneraliseerde gradiënt benadering (meta-GGB) om potentiële energie-oppervlakken (PEOen) voor de interactie van moleculen met metaaloppervlakken uit te rekenen. Recent is de specifieke reactieparameter aanpak voor DFT (SRP-DFT) toegepast om tot een chemisch nauwkeurige beschrijving van de interactie van moleculen met metaaloppervlakken te komen. Binnen de SRP-DFT aanpak is het gebruikelijk dat één enkele parameter in de DF op empirische wijze wordt aangepast opdat een experiment gereproduceerd kan worden, waarbij dat experiment zeer gevoelig is voor de hoogte van de barrière van het specifieke systeem dat beschouwd wordt. De kwaliteit van de verkregen kandidaat specifieke reactieparameter dichtheidsfunctionaal (SRP-DF) wordt geborgd door te verifiëren dat de kandidaat SRP-DF ook gebruikt kan worden om andere experimenten aan het zelfde systeem te reproduceren dan slechts het systeem waaraan de SRP-DF was gefit. Deze SRP-DFT aanpak heeft vooralsnog chemisch nauwkeurige barrièrehogtes opgeleverd voor de dissociatieve chemisorptie van H_2 op Cu(111), Cu(100) en Pt(111), alsook voor de dissociatieve chemisorptie van CH_4 op Ni(111), Pt(111) en Pt(211).

Het hoofddoel van dit proefschrift is de verbetering van de theoretische beschrijving van de reactieve verstrooiing van H_2 aan verschillende overgangsmetaaloppervlakken, zoals Cu(111), Cu(211), Ag(111), Au(111) en Pt(111). Het basisvertrekpunt voor elke theoretische beschrijving van de interactie van H_2 met overgangsmetaaloppervlakken zal hierbij altijd de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking zijn, met inachtneming van de Born-Oppenheimer benadering (BOB). In het bijzonder betreft het hier het verkleinen van de discrepantie tussen de theorie en het experiment met betrekking tot de beschrijving van de reactiewaarschijnlijkheid én toestand-specifieke reactiedynamica doormiddel van de ontwikkeling van zeer nauwkeurige DFen.

Het doel van **Hoofdstuk 3** is de ontwikkeling van meta-GGB DFen gebaseerd op de 'made simple' (MS) aanpak. DFen op het niveau van de meta-GGB hebben de potentie om tegelijkertijd een chemisch nauwkeurige beschrijving van het metaaloppervlak én de interactie van een molecuul met een metaaloppervlak te geven. Hiertoe zijn drie DFen ontwikkeld, namelijk de MS-PBEL, MS-B86bl en de MS-RPBEL DFen. De 'l' staat hier voor 'like', om

aan te duiden dat deze drie DFen zijn gebaseerd op de PBE, B86b en RPBE DFen maar een andere μ waarde gebruiken. Binnen de MS aanpak om een DF op het niveau van de meta-GGB te maken wordt een functie van de kinetische energiedichtheid gebruikt waardoor de DF onderscheid kan maken tussen metallische of covalente binding in een bepaalde regio van de coördinaatruimte. De drie nieuwe MS meta-GGB DFen voorspellen roosterconstanten die in zeer goede overeenstemming zijn met nulpuntsenergie-gecorrigeerde experimentele resultaten. Ook zijn de voorspelde afstanden tussen bovenste twee lagen van de Cu(111) en Ag(111) oppervlakken in goede overeenstemming met experimentele resultaten. De prestaties van de drie nieuwe MS meta-GGB DFen bleken in overeenstemming met de voorspellingen van de PBEsol DF, een DF die specifiek ontworpen is voor vaste stoffen. De verkregen barrièrehogtes voor $H_2 + Cu(111)$ komen ook goed overeen met met de oorspronkelijke SRP-DF waarde voor $H_2 + Cu(111)$. Nog belangrijker is de chemisch nauwkeurige overeenkomst van de met de QKB methode verkregen reactiewaarschijnlijkheidscurves met de experimenten van Auerbach en collega's en Rettner en collega's. De reactiewaarschijnlijkheidscurves berekend met de MS-PBE1 en MS-B86b1 DFen komen bovendien ook beter overeen met experimentele observaties voor $D_2 + Ag(111)$ dan de resultaten verkregen met de SRP48 GGB DF, die ontworpen is voor $H_2 + Cu(111)$. Ook is goede overeenstemming bereikt voor initiële-toestand geselecteerde reactiewaarschijnslijkheden die berekend zijn voor H_2 en $D_2 + Ag(111)$ en de initiële-toestand geselecteerde reactiewaarschijnslijkheden die verkregen zijn uit de associatieve desorptie-experimenten van Hodgson en collega's aan dit systeem. De behaalde resultaten tonen aan dat het mogelijk is om niet-empirische SG meta-GGB DFen te maken voor $H_2 + Cu(111)$ en $H_2 + Ag(111)$ die dissociatieve chemisorptie even nauwkeurig beschrijven als de voorgaande semi-empirische DFen op het niveau van de GGB, terwijl zij tegelijkertijd een nauwkeurigere beschrijving geven van het metaalrooster.

In **Hoofdstuk 4** wordt gekeken naar hoe de getrapte eenheidscel van Cu(211) van invloed is op de dynamica van H_2 dat botst met Cu(211), en of die dynamica nog wel beschreven kan worden met quasi-klassieke methoden. Hiertoe is een gehele moleculaire bundelsimulatie gedaan met de QD methode waarvoor een groot aantal tijdsafhankelijke golfpakket (TAGP) berekeningen zijn uitgevoerd om geheel initiële-toestand-specifieke reactiewaarschijnslijkheden te verkrijgen voor all rovibrationele toestanden die redelijkerwijs relevant zijn voor de gesimuleerde moleculaire bundel experimenten. Het belangrijkste resultaat is dat de reactie van H_2 aan Cu(211) goed beschreven kan worden met de QKB methode. Dit is zeker het geval bij moleculaire bundelsimulaties waarbij gemiddeld wordt over een groot aantal rovibrationele toestanden en een

brede snelheidsverdeling. Er blijven echter wel kleine verschillen bestaan tussen de QD en QKB methode, met name voor de afhankelijkheid van de reactie van de orientatie van H_2 ten opzichte van het oppervlak. De QD methode voorspelt een iets grotere afhankelijkheid van de reactiewaarschijnlijkheid voor de orientatie van H_2 dan de QKB methode voor laaggelegen rotatietoestanden. Een vergelijking met recente associatieve desorptie-experimenten en directe dynamica berekeningen suggereert dat het het meenemen van het effect van thermische beweging van oppervlakte atomen op de reactiewaarschijnlijkheid binnen chemische nauwkeurigheid valt, zelfs voor hoge oppervlaktetemperaturen. In contrast met theoretische en experimentele resultaten voor de reactie van D_2 met Cu(111) en Cu(100) bij een lage translatie-energie valt de scherpe neergang van de rotationele quadrupooloriëntatieparameter op voor vibrationeel aageslagen moleculen. Deze neergang kan toegeschreven worden aan het specifieke reactiemechanisme van rotationeel inelastische vergroting. De resultaten tonen aan dat het Cu(211) oppervlak zich onderscheidt van de Cu(111) terrassen en Cu(100) trapredes waaruit het bestaat, en dus niet kan worden worden beschreven als een som van zijn onderdelen met betrekking tot de oriëntatie-afhankelijke reactiedynamica.

In **Hoofdstuk 5** worden nieuwe SRP-DFen ontwikkeld op het niveau van de GGB die niet-lokale vdW-DF2 correlatie gebruiken voor het $H_2 + Cu(111)$ systeem, namelijk de B86SRP68-DF2 en SRPsol63-DF2 DFen. De overdraagbaarheid van deze DFen naar de $H_2 + Ag(111)$, $Au(111)$ en $Pt(111)$ systemen wordt ook onderzocht. De nieuw ontwikkelde DFen beschrijven de reactie van H_2 aan Cu(111) met chemische nauwkeurigheid, en, voor zover dat dit kan worden vastgesteld, verbeteren de overdraagbaarheid naar andere systemen ten opzichte van de eerder gerapporteerde SRP48 en MS-B86bl SRP-DFen. Twee SRP-DFen die niet-lokale correlatie gebruiken, namelijk de B86SRP68-DF2 en PBE α 57-DF2 DFen, blijken overdraagbaar van het zeer geactiveerde late barrière $H_2 + Cu(111)$ systeem naar het zwak geactiveerde vroege barrière $H_2 + Pt(111)$ systeem en vice versa. Dit resultaat kon niet bereikt worden met SRP-DFen op GGB of meta-GGB niveau die geen niet-lokale correlatie gebruiken. Het beoordelen van de overdraagbaarheid van de geteste en ontwikkelde SRP-DFen naar $H_2 + Ag(111)$ en $H_2 + Au(111)$ wordt bemoeilijkt door het gebrek aan nauwkeurig beschreven moleculaire bundelexperimenten voor $H_2 + Ag(111)$ en het algehele gebrek daarvan voor $H_2 + Au(111)$. Een gedetailleerde analyse van associatieve desorptie-experimenten aan Cu(111) suggereert dat voor een nauwkeurige berekening van $E_{1/2}(\nu, J)$ parameters een verbetering van het dynamisch model noodzakelijk is. Mogelijk maakt het beschrijven van de vrijheidsgraden van het oppervlak het mogelijk het gat te

dichten tussen de excellente beschrijving van dissociatieve chemisorptie en de goede beschrijving van associatieve desorptie, voor moleculen in de vibrationele grondtoestand. Elke overgebleven discrepantie in voorspelde reactiviteit tussen gesimuleerde associatieve desorptie en dissociatieve chemisorptie die overblijft nadat is rekening gehouden met de beweging van oppervlakte atomen kan dan hoogstwaarschijnlijk worden toegeschreven aan elektron-gat paar (egp) excitaties. Het gebrek aan additionele experimenten aan $\text{H}_2 + \text{Au}(111)$, in het bijzonder een nauwkeurig beschreven moleculaire bundel experiment, zorgt er momenteel voor dat het niet mogelijk is de effecten van oppervlaktereconstructie, oppervlaktetemperatuur, en egp excitatie te ontwarren. Ook is een volledige moleculaire bundelsimulatie uitgevoerd voor $\text{H}_2 + \text{Cu}(111)$ met de QD methode waarbij de B86SRP68-DF2 DF is gebruikt, welke de best presterende DF voor dit systeem is en welke ook een goede beschrijving geeft van de Van der Waalskrachten in dit systeem. Op de keper beschouwd kan het $\text{H}_2 + \text{Cu}(111)$ systeem zeer goed beschreven worden met quasi-klassieke methoden wanneer naar reactiewaarschijnlijkheden van moleculaire bundels of naar reactiewaarschijnlijkheden die gemiddeld zijn over het magnetische rotationele kwantumgetal.

Het doel van **Hoofdstuk 6** is combineren van de in **Hoofdstuk 3** ontwikkelde MS meta-GGB DFen met rVV10 niet-lokale correlatie om de MS-PBEL-rVV10, MS-B86bl-rVV10 en MS-RPBEL-rVV10 DFen te verkrijgen. Alle drie de nieuwe DFen beschrijven moleculaire bundel experimenten aan $\text{D}_2 + \text{Ag}(111)$ met chemische nauwkeurigheid, en de MS-B86bl-rVV10 beschrijft ook twee sets aan moleculaire bundel experimenten aan $\text{D}_2 + \text{Pt}(111)$ met chemische nauwkeurigheid. Uit een vergelijking tussen berekende $E_{1/2}(\nu, J)$ parameters voor $\text{H}_2 (\text{D}_2) + \text{Au}(111)$ en experimentele $E_0(\nu, J)$ parameters blijkt dat chemische nauwkeurigheid wordt bereikt met de MS-PBEL-rVV10 DF. Het beoordelen van de prestaties van de drie nieuwe DFen voor $\text{H}_2 (\text{D}_2) + \text{Au}(111)$ is echter moeilijk door de afwezigheid van een nauwkeurig beschreven moleculaire bundel experiment en berekeningen met een gereconstrueerd $\text{Au}(111)$ oppervlak waarbij de beweging van oppervlakte atomen wordt meegenomen. Van de drie nieuwe DFen geeft de MS-PBEL-rVV10 excellente resultaten met betrekking tot bekende Van der Waals geometrieën, terwijl de MS-B86bl-rVV10 en MS-RPBEL-rVV10 DFen Van der Waals putten geven die ietwat te ondiep zijn. In een vergelijking met initiële-toestand-geselecteerde experimenten voor $\text{H}_2 (\text{D}_2) + \text{Ag}(111)$ blijkt dat een zeer goede overeenstemming met de experimenten wordt bereikt voor alle drie de DFen voor H_2 . Met betrekking tot moleculaire bundelreactiewaarschijnlijkheden voor het $\text{H}_2 + \text{Cu}(111)$ systeem voorspellen alle drie de DFen een reactiewaarschijnlijkheid overeenkomstig met de PBE DF, welke te hoog is. De drie originele MS meta-GGB DFen

gaven een beschrijving van het metaal die vergelijkbaar was met die van de PBEsol DF. Hier wordt gevonden dat het combineren van deze drie DFen met rVV10 niet-lokale correlatie zorgt voor een iets minder goede beschrijving van het metaal. Over het algemeen worden de roosterconstanten iets kleiner dan nulpuntsenergie-gecorrigeerde experimentele resultaten. De drie ontwikkelde DFen voorspellen ook dat de afstand tussen de bovenste twee lagen van het metaal lichtelijk uitzetten, in tegenstelling tot experimentele resultaten. De verkregen resultaten laten zien dat een sport stijgen op Jakob's ladder steeds nauwkeurigere resultaten oplevert voor de meeste gas-oppervlakte systemen voor de interactie van H_2 (D_2) met overgangsmetaaloppervlakken.