



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Accurate modeling of the dynamics of dissociative chemisorption on metal surfaces

Gerrits, N.

### Citation

Gerrits, N. (2021, September 23). *Accurate modeling of the dynamics of dissociative chemisorption on metal surfaces*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3213516>

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/1887/3213516>

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

# Samenvatting

Katalyse speelt een onmisbare rol in de chemie door reactieve intermediairs te stabiliseren en onderlinge verhoudingen van reactiepaden te wijzigingen. Hierdoor maakt katalyse mildere reactiecondities en selectiviteit voor gewenste producten mogelijk. Dit is van enorm belang in de context van duurzaamheid doordat er minder energie en grondstoffen nodig zijn in chemische processen. De enorme populatie op de wereld was bijvoorbeeld niet mogelijk geweest zonder het Haber-Bosch proces, wat een katalytisch proces is waarbij ammoniak wordt geproduceerd voor gebruik in onder andere kunstmest. Het is dan ook evident dat verbetering van katalyse vanuit een beter fundamenteel begrip van de werking ervan van uiterst belang is.

Een belangrijke vorm van katalyse is heterogene katalyse. Hierbij zijn de katalysator en de reactanten te onderscheiden in verschillende aggregatietoestanden. Doorgaans is de katalysator in een vaste toestand en een metaal, en zijn de reactanten moleculen in vloeibare of gas toestand. Verder omhelst een chemisch proces vrijwel altijd een divers netwerk van elementaire reacties. De kracht van heterogene katalyse is dat het invloed heeft op (relatieve) barrièrehogtes en op diffusie van reactieve intermediairs en producten in het reactienetwerk, en dat het gemakkelijk in industriële processen toegepast kan worden. Door hierin gericht aanpassingen te doen kunnen de benodigde grondstoffen en producten in een chemisch proces beheerst worden.

Helaas zorgt het bestaan van complexe reactienetwerken in chemische processen er ook voor dat het lastig is om te begrijpen hoe katalysatoren werken. Gelukkig worden zulke reactienetwerken doorgaans gedomineerd door één of enkele toestanden, de zogenaamde snelheidsbepalende toestanden. Dat betekent dat fundamenteel onderzoek naar de werking van een katalysator zich alleen hoeft te richten op de snelheidsbepalende toestanden, wat de complexiteit van het onderzoek behoorlijk verkleint. Helaas zijn ook de industriële reactiecondities vrij complex door onder andere de gebruikte hoge temperaturen, drukken, en verscheidenheid in structuren van de katalysator. Zo bestaat het oppervlak van de katalysator uit verschillende facetten, welke weer verschillende invloeden hebben op de reactie. Deze facetten zijn snijvlakken door een metaalrooster en kunnen gekarakteriseerd worden met

behulp van de zogenaamde Miller-indices. Gelukkig bevinden snelheidsbepalende toestanden zich doorgaans op maar één of enkele facetten. Met andere woorden, hoewel een heterogeen gekatalyseerd chemisch proces zeer complex is, is het bij benadering vaak te begrijpen door alleen bepaalde elementaire reactiestappen op goed gedefinieerde oppervlakken te onderzoeken. Dit is de basis van oppervlaktechemie.

Hoewel oppervlaktechemie heterogene katalyse onderzoekt met sterk gereduceerde complexiteit, blijft het nog steeds een enorme uitdaging. Daarom wordt onderzoek aan oppervlakte chemie zowel experimenteel als theoretisch uitgevoerd, omdat geen van beide op zichzelf voldoende is. Aan dit proefschrift ligt alleen theoretisch werk ten grondslag, maar waar mogelijk wordt ander experimenteel onderzoek er bij betrokken om zo tot een beter begrip te komen.

Om de complexiteit van oppervlaktechemie nog verder terug te dringen, wordt er doorgaans gewerkt in ultrahoog vacuüm. Op deze manier wordt er bij benadering gekeken naar de reactie van één of enkele moleculen tegelijk. In een experiment wordt er vaak een moleculaire bundel geproduceerd, waarvan de snelheids- en rovibratoeletoestandsverdeling bepaald is, en gericht op een goed gedefinieerd metalen oppervlak. De eigenschappen van een moleculaire bundel kunnen gevarieerd worden met behulp van de temperatuur van het gebruikte mondstuk en het mengsel van gassen. De mondstuktemperatuur heeft invloed op de translationele, vibrationele en rotationele temperaturen. Verder heeft het mengsel van gassen met name invloed op de translationele energie, terwijl het doorgaans niet of nauwelijks invloed op de rovibratoele temperatuur. Als namelijk een zwaar molecuul gemengd wordt met een licht, vaak inert, gas, dan kunnen er fors hogere translationele energieën behaald worden voor het zware molecuul dan wanneer de mondstuktemperatuur verhoogd wordt. Uiteraard kan het omgekeerde ook bereikt worden door een molecuul met een zwaarder gas te mengen. Niet alleen de totale hoeveelheid translationele energie is van belang in de reactie van een molecuul op een metalen oppervlak, maar ook de richting geassocieerd met de translatie. Zo kan de hoek die de moleculaire bundel maakt met het oppervlak veranderd worden. Omdat voor veel reacties alleen translatie loodrecht op, en niet parallel aan, het oppervlak van belang is, is er dus een manier om effectief de translationele energie te variëren zonder de rovibratoele temperatuur te wijzigen. Daarnaast kan het gebruik van een magnetisch veld of gepolariseerd laserlicht de oriëntatie van het molecuul ten opzichte van het oppervlak beïnvloeden. Verder kan er gebruik gemaakt worden van toestandspecifieke excitatie van rovibratoele toestanden om rovibratoeletoestandspecifieke informatie te vergaren.

Tot dusver zijn alleen manieren om de moleculaire bundel te beheersen besproken, maar zoals al eerder genoemd is het facet van het metalen oppervlak ook belangrijk. Vaak wordt maar één facet tegelijk onderzocht. Verder is de temperatuur van het oppervlak van grote invloed op de desorptiesnelheid van moleculen, wat weer belangrijk is voor de bedekking van het oppervlak en de reactiekans in het geval van een indirect reactiemechanisme met gefysisorbeerde moleculen. Ook beïnvloedt de oppervlakte-temperatuur de barrièrehogte door middel van oppervlakte-toombeweging. Kortom, in grote mate is er controle over zowel het molecuul als het metalen oppervlak in experimenten.

Door te richten met een moleculaire bundel op een metalen oppervlak kunnen vele aspecten van reactiemechanismes ontrafeld worden. De wellicht meest belangrijke grootheid is de zogenaamde plakkans, wat aangeeft hoe groot de kans is dat een molecuul aan een oppervlak blijft hangen en bij benadering vaak tevens de reactiekans is. Andere interessante grootheden zijn bijvoorbeeld de energieoverdracht van een molecuul naar de beweging van de oppervlakteatomen en de inelastische verstrooiingswaarschijnlijkheid.

Helaas zijn vele aspecten van molecuul-metalen oppervlak reacties niet direct meetbaar. Hoewel sommige aspecten alsnog achterhaald kunnen worden door indirecte metingen, levert dit een grotere onzekerheid op en weer andere aspecten zijn simpelweg niet meetbaar. Gelukkig heeft theoretisch onderzoek andere sterktes en zwaktes dan experimenteel onderzoek waarbij bepaalde aspecten juist wel direct te bepalen zijn. Statische berekeningen kunnen het potentiële-energieoppervlak (PEO) van de interactie tussen het molecuul en het oppervlak onderzoeken. Met name overgangstoestanden (OT's) zijn interessant doordat ze vaak een goede indicator zijn van de reactiviteit. Daarentegen hebben molecuul-metalen oppervlak reacties te maken met een verzameling aan OT's, waarbij de reactie niet noodzakelijkerwijs over de laagste OT's verloopt. Verder zijn dynamische effecten vanwege het bewegen over het PEO lastig te beschrijven met statische berekeningen. Daarom worden er in dit proefschrift voornamelijk dynamische berekeningen uitgevoerd. In zo'n dynamische berekening wordt een traject van één molecuul gesimuleerd en zijn dynamische effecten een inherent onderdeel van de simulatie. Door vele van dit soort simulaties uit te voeren kunnen experimentele condities zoals hierboven besproken nagebootst worden.

Op dit moment is de grootste uitdaging van theoretisch onderzoek het vergroten van de nauwkeurigheid. Meestal wordt er gebruik gemaakt van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT), wat een uitwisselingcorrelatiedichtheidsfunctionaal (UC-DF) vereist. Hoewel in principe een exacte UC-DF bestaat, is deze tot op het heden niet bekend. Daarom bestaan er vele benaderende

UC-DF's en is veel onderzoek gericht op het benchmarken en verbeteren van deze UC-DF's. UC-DF's zijn min of meer te verdelen in twee groepen: (semi-)empirisch en op fysische beperkingen gebaseerd. Sommige DF's kunnen beschouwd worden als beide. Bijvoorbeeld: in de specifieke reactieparameter (SRP) aanpak worden er twee op fysische beperkingen gebaseerde DF's gemengd met één parameter die aangepast is om een experiment met chemische nauwkeurigheid te reproduceren. Van sommige SRP-DF's is aangetoond dat ze toepasbaar zijn op andere systemen dan waarvoor de aanpassing gemaakt is. In dit proefschrift wordt gebruik gemaakt van zowel SRP-DF's als op beperkingen gebaseerde DF's.

Verder heeft theoretisch onderzoek last van hoge computationele kosten. Met name de toename in het aantal expliciet behandelde vrijheidsgraden in de afgelopen jaren maakt dynamische simulaties relatief duur. Hoewel *ab initio* moleculaire dynamica (AIMD) simulaties makkelijk in gebruik zijn doordat op elke tijdstap de krachten bepaald worden door middel van berekeningen aan de elektronische structuur, zijn ze om dezelfde reden duur. Gelukkig bestaan er alternatieve aanpakken die DFT data fitten of interpoleren, waardoor niet langer op elke tijdstap een berekening aan de elektronische structuur gedaan hoeft te worden en wat dus behoorlijk goedkoper kan zijn dan het uitvoeren van AIMD simulaties. Weliswaar zijn deze methoden lastiger in gebruik omdat er kennis van het systeem en de bijbehorende dynamica vereist is, maar vaak wegen de significant lagere computationele kosten ten opzichte van AIMD simulaties op tegen de complexiteit van de alternatieve aanpakken. Daarom wordt in dit proefschrift naast AIMD gebruik gemaakt van vooraf bepaalde PEO's, waarbij twee alternatieve methoden zijn gebruikt om de PEO's te beschrijven: hoog-dimensionale neurale netwerk potentialen (HDNNP's) en de corrugatie reducerende procedure (CRP). HD-NNP's schalen relatief goed met het aantal vrijheidsgraden, maar werken in de praktijk grotendeels als een zwarte doos. Daarom moeten HD-NNP's rigoureus getest en verbeterd worden voordat ze gebruikt kunnen worden. De CRP is krachtig en voorspelbaar in het interpoleren van data, maar schaalst slecht met het aantal vrijheidsgraden. Dit limiteert het gebruik van de CRP voornamelijk tot (bij benadering) 6D systemen, waarbij oppervlakteatombeweging niet expliciet behandeld wordt.

In het kort zijn er twee hoofddoelen in dit proefschrift. Ten eerste wordt er geprobeerd de nauwkeurigheid van berekeningen te vergroten door te kijken naar de rol van de UC-DF, en of er systematische verbeteringen in de UC-DF mogelijk zijn. Ten tweede worden reactiemechanismes in detail bestudeerd en opgehelderd.

In **Hoofdstuk 3** wordt de reactie van HCl op Au(111) onderzocht met

een nieuwe DF. De reden hiervoor is dat er al een lange tijd een groot verschil in resultaten tussen theorie en experiment bestaat. Voor de DF is een meta-generaliseerde gradiënt benadering (MGGB) gebruikt met behulp van het "makkelijk gemaakt" concept en een generaliseerde gradiënt benadering (GGB) expressie die lijkt op RPBE, wat de zogenaamde MS-RPBE DF oplevert. Omdat een MGGB DF een stuk duurder is dan de doorgaans gebruikte GGB DFs, wordt er in dit hoofdstuk gebruik gemaakt van een HD-NNP. De vergelijking met opnieuw geanalyseerde experimentele resultaten laat zien dat de MS-RPBE DF de beste overeenstemming met experiment vertoont van de tot op het heden geteste DFs, zonder dat niet-adiabatische effecten hoeven gesimuleerd te worden. Ook worden er suggesties gegeven voor toekomstige DFs die wellicht HCl + Au(111) nog beter weten te beschrijven, zoals het toevoegen van niet-lokale correlatie en gebruik van afgeschermd hybride DFs (zie ook Hoofdstuk 5). Verder worden verscheidene aspecten van het reactiemechanisme onderzocht. Opvallend daarbij is dat oppervlaktoombeweging nauwelijks invloed heeft op de reactiekans. Daarnaast zorgen dynamische effecten ervoor dat de plaatsafhankelijke reactiekans niet te verklaren is op basis van alleen barrière hoogtes en geometriën.

**Hoofdstuk 4** bekommert zich ook om de reactie van HCl op Au(111), maar ditmaal ligt de nadruk op het effect van rotationele pre-excitatie van HCl op de reactie. Hier wordt aangetoond dat rotationele pre-excitatie van HCl een veel groter effect heeft op de reactiekans dan het verhogen van de translationele energie, zelfs nog meer dan vibrationele pre-excitatie. De vorm van het PEO is de oorzaak hiervan, omdat het minimumenergiepad (MEP) sterk varieert in wat de optimale oriëntatie van HCl is voordat het molecuul de OT voor dissociatie weet te bereiken. Hierdoor is sturing van het molecuul door de krachten die het PEO uit oefent op HCl niet alleen ineffectief, het is zelfs contraproductief, in tegenstelling tot de bekende molecuul-metalen oppervlak reactiemechanismes. Door het molecuul initieel te laten roteren weet het gemakkelijker een lage barrière te vinden dan wanneer het molecuul niet initieel roteert. Bovendien is het interessant dat vibrationele en rotationele pre-excitatie van HCl een wederzijds versterkend effect heeft op de reactiekans.

In **Hoofdstuk 5** wordt gezocht naar een criterium dat kan voorspellen wanneer DFT op het niveau van de GGB faalt in het nauwkeurig beschrijven van molecuul-metalen oppervlak reactiebarrières. Het blijkt dat het verschil tussen de uittreearbeid van het metalen oppervlak en de elektronenaffiniteit van het molecuul ( $W - E_{ea}$ ) gerelateerd is aan de bekwaamheid van GGB DF's om een molecuul-metalen oppervlak reactie nauwkeurig te beschrijven. Wanneer dit verschil kleiner is, moet een GGB DF meer "repulsief" gemaakt worden om tot een SRP-DF te komen. Bovendien, als  $(W - E_{ea}) < 7 \text{ eV}$

dan onderschat zelfs een van meest repulsieve GGB DFs (dat wil zeggen, de RPBE DF) reactiebarrières door een toename in elektronenoverdracht van het metaal naar het molecuul in de OT, en de resulterende toename in de delokalisatiefout en zelfinteractiefout (ZIF) die fundamenteel aanwezig zijn in DFT. Gelukkig bestaan er DF's die op een of andere manier (deels) weten te corrigeren voor de ZIF. Van deze DFs is te verwachten dat ze minder vatbaar zijn voor de delokalisatiefout in de OT en dus mogelijk niet de barrière hoogte onderschatten wanneer  $(W - E_{ea})$  klein is.

Dit blijkt inderdaad het geval te zijn voor de toetssteenreactie van  $O_2$  op Al(111). Alle GGB DF's, zelfs RPBE, leveren namelijk een adiabatisch barrièreloze reactie op voor dit systeem, terwijl experiment aangeeft dat er wel degelijk een barrière hoort te zijn. Vroege werken suggereerden dat de reactie wellicht nonadiabatisch is, terwijl latere werken juist suggereerden dat de reactie wel degelijk adiabatisch is maar dat DFT geen correcte barrière hoogtes kan geven voor dit systeem vanwege de delokalisatiefout. De MS-RPBE DF, die gebruikt is voor  $HCl + Au(111)$  in Hoofdstuk 3 en 4 en op een benaderende manier corrigeert voor de ZIF, levert wel een adiabatische barrière op. Helaas is de barrière hoogte en anisotropie nog veel te laag in vergelijking met experiment. De afgeschermd hybride GGB DF HSE03-1/3X daarentegen levert wel een minimum barrière op die in overeenstemming is met experiment. Ook is de anisotropie beter beschreven dan met de MS-RPBE DF, al is de overeenstemming met experiment maar matig. Vermoedelijk is er een afgeschermd hybride (M)GGB DF met Van der Waals-correlatie nodig om overeenstemming tussen experiment en theorie te verkrijgen. Desalniettemin lijken afgeschermd hybride DF's een uitstekende manier te zijn om molecuul-metalen oppervlak reacties te beschrijven waarvan  $(W - E_{ea}) < 7$  eV, wat ondersteund lijkt te worden door verkennende berekeningen aan andere systemen. Interessant is dat de fout in de beschrijving van  $O_2 + Al(111)$  door GGB DFs een functionaalfout is, en niet een delokalisatiefout. Verder suggereren verkennende berekeningen dat een niet-zelfconsistente aanpak, waarbij een afgeschermd hybride DF toegepast wordt op de elektronendichtheid verkregen met een GGB DF, de barrières verkregen met zelfconsistente berekeningen kan reproduceren. Dit zou onderzoek aan molecuul-metalen oppervlak reacties met afgeschermd hybride DFs fors goedkoper kunnen maken.

**Hoofdstuk 6** tracht de beschrijving van  $NH_3 + Ru(0001)$  te verbeteren door oppervlakteatoombeweging en Van der Waals-correlatie mee te nemen in de AIMD simulaties. De overeenstemming tussen experiment en theorie is hiermee verbeterd ten opzichte van eerder theoretisch werk. Daarnaast wordt de oppervlaktetemperatuurafhankelijkheid van de experimentele reactiekans gereproduceerd. Doorgaans verloopt dissociatieve chemisorptie

van polyatomische moleculen via een rotationeel adiabatische of "rotationeel plotsklaps" reactiemechanisme. De reactie van  $\text{NH}_3$  op Ru(0001) daarentegen verloopt via geen van beide mechanismes maar via een kortlevende moleculaire gechemisorbeerde toestand, een mechanisme dat nog niet eerder bekend was.

**Hoofdstuk 7** geeft voorspellingen met behulp van AIMD simulaties voor de reactiviteit van  $\text{CHD}_3$  op het vlakke oppervlak Cu(111), het gestapte oppervlak Cu(211), en de vlakke oppervlakken bestaande uit alleenstaandeatoomlegeringen (AAL's) Pt-Cu(111) en Pd-Cu(111). De chemisch nauwkeurige SRP-DF voor  $\text{CHD}_3 + \text{Ni}(111)$ , Pt(111), en Pt(211) wordt gebruikt in de hoop dat toekomstige experimenten kunnen testen of deze SRP-DF overdraagbaar is naar  $\text{CHD}_3 + \text{Cu}$  oppervlakken. De voorspellingen geven aan dat Cu(111) veel minder actief is voor de dissociatie van  $\text{CHD}_3$  dan Ni(111) en Pt(111). Verder is Cu(211) verrassend genoeg even reactief als Cu(111), ondanks de lagere minimum barrière hoogte. Dit komt doordat de (100)-trede weliswaar reactiever is dan Cu(111), maar dat het (111)-terras juist minder reactief is, en dus is de totale reactiekans op Cu(111) en Cu(211) vergelijkbaar. Van de AAL's lijkt alleen Pt-Cu(111) reactiever te zijn dan Cu(111). De reactie vindt hierbij voornamelijk plaats in de buurt van het gelegeerde atoom vanwege niet alleen een verlaging in de barrièrehoogte, maar ook veranderingen in het dynamische reactiepad en vermindering in de energie-overdracht van methaan naar de oppervlakte-atomen.

In **Hoofdstuk 8** wordt gekeken of de Behler-Parrinello aanpak voor HD-NNP's werkt voor reactieve verstrooiing van polyatomige moleculen door bewegende metalen oppervlakken. Omdat de reactiekans van  $\text{CHD}_3 + \text{Cu}(111)$  te laag is om met AIMD simulaties statistische relevante data te vergaren voor een vergelijking met toekomstige experimenten, wordt dit systeem als toetssteen gebruikt. Hierbij wordt aangetoond dat de ontwikkelde HD-NNP nauwkeurig DFT berekeningen en reactiekansen weet te reproduceren. Daarnaast zijn er reactiekansen zo laag als  $5 \times 10^{-5}$  bepaald, iets wat niet praktisch haalbaar is met AIMD simulaties. Dankzij de verbeterde statistiek met het HD-NNP ten opzichte van AIMD simulaties kunnen verschillende dynamische effecten onderzocht worden. Met name de ongebruikelijk hoge effectiviteit van vibrationele pre-excitatie op de reactiviteit van  $\text{CHD}_3$  is interessant: De vibrationele CH-strek toestand aanslaan met twee quanta heeft relatief gezien een grotere werkzaamheid dan met één quantum. Wanneer de vibrationele CH-strek toestand met maar één quantum wordt aangeslagen, is translationele energie effectiever dan vibrationele energie in het verhogen van de reactiviteit, terwijl het aanslaan met twee quanta juist effectiever is dan het verhogen van de translationele energie. Dit wordt veroorzaakt door een zeer



sterk "bobslee-effect" vanwege de zeer late en hoge OT waardoor dissociatie over een relatief hogere barrière dan aanwezig in het PEO verloopt. Door het molecuul vibrationeel sterk aan te slaan kan het bobslee-effect vermeden worden en kan dissociatie makkelijker plaatsvinden.

Hoewel gedemonstreerd is dat de SRP32-vdW-DF1 DF chemisch nauwkeurig is voor  $\text{CHD}_3 + \text{Ni}(111)$  en  $\text{Pt}(111)$  (beide een groep-10-metaal), is de overdraagbaarheid naar  $\text{Pd}(111)$  (ook een groep-10-metaal) tot dusver niet getest. Daarom worden in **Hoofdstuk 9** voorspellingen gedaan voor de reactie van  $\text{CHD}_3$  op  $\text{Pd}(111)$  met behulp van AIMD simulaties. Een ruwe vergelijking met experimentele resultaten voor  $\text{CH}_4 + \text{Pd}(111)$  laat zien dat de gebruikte SRP-DF mogelijk ook overdraagbaar is naar  $\text{Pd}(111)$ , al zijn er nieuwe experimenten nodig om een betere vergelijking te kunnen doen. Verder wordt er gekeken naar trends in de reactiedynamica van methaan op (111)-oppervlakken bestaande uit groep-10-metalen. In het algemeen valt  $\text{Pd}(111)$  ergens tussen  $\text{Pt}(111)$  en  $\text{Ni}(111)$  qua reactiviteit, waarbij Pt en Ni het meest en minst reactief zijn, respectievelijk. De relatieve verhouding qua reactiviteit is afhankelijk van verschillende dynamische effecten zoals de plaatsafhankelijke reactiekans, bobslee-effect en energieoverdracht van het molecuul naar het metalen oppervlak. Wanneer de translationele energie laag is en de vibrationeletoestandverdeling correspondeert met een Boltzmannverdeling, dan hebben dynamische effecten minder invloed op de reactie en is de reactiviteit van  $\text{Pd}(111)$  meer vergelijkbaar met die van  $\text{Pt}(111)$ . Als de translationele energie juist hoog is en de vibrationele CH-strek toestand is aangeslagen, dan zijn dynamische effecten belangrijker en is de  $\text{Pd}(111)$  reactiviteit juist meer vergelijkbaar met die van  $\text{Ni}(111)$ .

Tenslotte probeert **Hoofdstuk 10** potentiële reactiepaden op te helderen voor de dissociatie van methanol op  $\text{Cu}(111)$  en het daaropvolgende ontstaan van formaldehyde. Specifiek wordt de rol van dynamische effecten in de vertakkingsverhouding tussen de initiële dissociatie van CH en OH bekeken.  $\text{Cu}(111)$  blijkt zeer selectief te zijn in het breken van de OH binding in plaats van de CH binding, niet alleen vanwege het verschil in barrièrehogtes maar ook kenmerken van de MEP's. Tevens wordt de opeenvolgende reactiestap, namelijk het ontstaan van formaldehyde, onderzocht. Drie verschillende mechanismes zijn gevonden voor deze reactiestap: Twee mechanismes hebben betrekking op een heet waterstofatoom dat of een ander waterstofatoom abstraheert en moleculair waterstof vormt, of een ander waterstofatoom los slaat waarbij er twee losse waterstofatomen op het oppervlak ontstaan. In het derde mechanisme worden de OH en CH bindingen (nagenoeg) tegelijk gebroken zonder dat er een heet waterstofatoom aan te pas komt. Verder is bij hogere translationele energieën juist het eerst verbreken van de CH

binding het dominante pad, en niet het eerst verbreken van de OH binding zoals doorgaans aangenomen wordt. Wederom is er gebruik gemaakt van de SRP32-vdW-DF1 DF. Hopelijk kunnen toekomstige experimenten bevestigen of deze SRP-DF niet alleen toepasbaar is op methaan en bepaalde metalen oppervlakken, maar ook chemisch verwante moleculen zoals methanol.

De resultaten van dit proefschrift leiden ook tot nieuwe vragen en mogelijke onderzoeksrichtingen. Ten eerste laten de resultaten voor HCl + Au(111) (Hoofdstuk 3 and 4), O<sub>2</sub> + Al(111) (Hoofdstuk 5), en NH<sub>3</sub> + Ru(0001) (Hoofdstuk 6) zien dat de UC-DF een grote uitdaging is voor het chemisch nauwkeurig simuleren van molecuul-metalen oppervlak reacties met DFT. In het bijzonder lijken de delokalisatiefout en de ZIF een grote rol te spelen in het falen van DFT in het kwantitatief, of zelfs kwalitatief, reproduceren van experimenten aan systemen waarbij  $(W - E_{\text{ea}}) < 7 \text{ eV}$ . Gelukkig lijken MGGB en afgeschermd hybride DF's zowel een pragmatische als fundamentele stap voorwaarts te zijn in het verkrijgen van een correcte beschrijving van zulke reacties. Toekomstig onderzoek zou zich kunnen richten op DF's die trachten de ZIF te verminderen om te proberen experimenten waar ladingoverdracht belangrijk is, zoals de eerder genoemde systemen of O<sub>2</sub> + Cu oppervlakken, (semi-)kwantitatief te reproduceren. Ook moet niet-lokale correlatie toegevoegd worden aan deze DF's omdat dit vaak een belangrijke rol speelt, terwijl dit tot op het heden nog niet gedaan is voor de behandeling van molecuul-metalen oppervlak barrières met MGGB en afschermd hybride DF's. Hoewel berekeningen met afgeschermd hybride DF's relatief gezien heel duur zijn, suggereren verkennende berekeningen in Hoofdstuk 5 dat een veel goedkopere niet-zelfconsistente aanpak ook nauwkeurige resultaten kan opleveren. Toekomstig onderzoek zou moeten uitwijzen op zo'n aanpak kan werken en hoe algemeen inzetbaar het is. Een andere potentiële onderzoeksrichting is die van het opschalen van PEO's verkregen op een bepaald niveau van theorie naar een hoger niveau door middel van HD-NNP's. Op deze manier zouden nauwkeurigere PEO's ontwikkeld kunnen worden zonder dat de computationele kosten al te erg stijgen.

Ten tweede zijn er meer, en soms betrouwbaardere, experimenten nodig. Zo is de experimentele foutmarge van HCl + Au(111) zelfs na heranalyse aanzienlijk, wat het lastiger maakt om toekomstige UC-DF's op waarde te schatten met behulp van deze toetssteen. Verder lijkt de RPBE-vdW-DF1 DF te reactief te zijn voor NH<sub>3</sub> + Ru(0001) vanwege de eerdergenoemde problemen met de ZIF. Maar er zijn ook vraagtekens bij de nauwkeurigheid van de kalibratie van het NH<sub>3</sub> + Ru(0001) experiment, en dus is er onduidelijkheid over de bijbehorende foutmarge wat het toetsen van UC-DF's voor dit systeem bemoeilijkt. Eveneens zijn er meerdere voorspellingen in dit proefschrift

gedaan welke bevestiging nodig hebben vanuit experimenten. Bijvoorbeeld voor de reactie van methanol op Cu(111), en van methaan op Pd(111) en verschillende Cu oppervlakken zijn geen directe vergelijkingen. Tevens zouden experimenten waarbij de oriëntatie van het molecuul uitgelijnd wordt verscheidene voorspellingen over reactiemechanismes kunnen toetsen. Zo wordt in dit proefschrift voorspeld dat het breken van de CH of OH binding een sterisch gehinderde reactie is. Anderzijds zou uitlijning van de oriëntatie van ammoniak en isotopologen daarvan voorspellingen omtrent het bijzondere reactiemechanisme kunnen toetsen. Ook laat Hoofdstuk 9 zien dat een systematische experimentele vergelijking van de reactie van methaan op verschillende metalen oppervlakken ontbreekt. Hoewel er ondertussen aardig wat experimenten gedaan zijn aan de dissociatieve chemisorptie van methaan op metalen oppervlakken, verschillen de experimentele condities vaak te veel om kwantitatieve vergelijkingen te maken, waarbij de condities ook nog eens niet noodzakelijkerwijs nauwgezet gedocumenteerd zijn.