



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Surface temperature and the dynamics of H₂ on Cu(111)

Smits, B.

Citation

Smits, B. (2023, July 4). *Surface temperature and the dynamics of H₂ on Cu(111)*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3628423>

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/1887/3628423>

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

Samenvatting

Katalyse is een van de alomtegenwoordige processen van het leven, niet alleen in de levende cel, maar ook in de origine van de organische materialen die aan de grondslag staan van het leven. Ook in industriële processen is katalyse onontkoombaar, met toepassingen van olieraffinage en kunstmestproductie tot de waterstof-brandstofcel. Bij het katalyse-proces speelt de katalysator de hoofdrol. Dit deeltje verlaagt de energiebarrière van een chemische reactie zonder zelf verbruikt te worden. Hierdoor kan de katalysator bijvoorbeeld de afbraak bevorderen van gevaarlijke gassen, of zeer efficiënt twee moleculen aan elkaar koppelen. Als tijdens dit proces de katalysator zich in een andere aggregatie-toestand bevindt dan reactanten en de producten spreekt men van heterogene katalyse, één van de hoofdonderwerpen van dit proefschrift. Hoewel gekatalyseerde chemische reacties bestaan uit meerdere elementaire reactie-stappen is er meestal één stap snelheidsbepalend, vaak vanwege sterische of energetische barrières. Hierdoor ligt de focus bij optimalisatie van een katalyse-reactie vaak bij deze specifieke reactie-stap, door verbeteringen aan de katalysator zelf of de directe omgeving hiervan.

Bij industriële toepassingen bestaat de katalysator vaak uit een complex systeem van verschillende (metallische) oppervlakken en nanodeeltjes, geïntegreerd in een systeem van andere materialen. In het veld van de theoretische oppervlaktewetenschap, specifiek het veld van heterogene katalyse, probeert men deze reacties zo goed mogelijk te beschrijven met behulp van nauwkeurige modellen. Hierom moeten er veel simplificaties gebruikt worden om het systeem theoretisch te kunnen beschrijven, zoals statische oppervlakken en goed gedefinieerde facetten van de kristalstructuur van het metaal. Ook in dit proefschrift worden sommigen van deze simplificaties toegepast, door de dissociatie van individuele waterstof (H_2 of D_2) moleculen op een Cu(111) oppervlak te bestuderen. Het $H_2/Cu(111)$ systeem wordt hier specifiek gekozen omdat het

een modelsysteem is voor de oppervlaktewetenschap, met een grote hoeveelheid experimentele en theoretische data beschikbaar.

Hoewel het algemene mechanisme van de dissociatie van H_2 op een (metaal)-oppervlak bekend is, zijn er ook nog veel open vragen omtrent selectiviteit, efficiëntie en optimale structuur van de katalysator. Om zo'n systeem computationeel efficiënt op te kunnen lossen wordt vaak gebruik gemaakt van de Born-Oppenheimer (BO) benadering. Bij deze benadering wordt aangenomen dat het elektronische en nucleaire deel van het systeem gescheiden opgelost kunnen worden, doordat de elektronen zich altijd onmiddellijk zullen aanpassen aan de bewegingen van de atoomkernen. Door eerst de elektronische energieën van het systeem te bepalen voor verschillende posities van de atoomkernen, kan het energielandschap, of het potentiële-energieoppervlak (PEO), dat de atoomkernen "voelen" in kaart gebracht worden. Hiermee kan men vervolgens, met behulp van klassieke of kwantumdynamica, de bewegingen van deze kernen over de tijd bestuderen. Door gebruik te maken van de BO benadering verwaarloost men niet-adiabatische effecten, waaronder de excitatie van elektronengatparen. Eerder onderzoek heeft aangetoond dat het effect van deze excitaties klein is voor het $H_2/Cu(111)$ systeem, en dus zullen zij niet behandeld worden in dit proefschrift

In het veld van theoretische oppervlaktewetenschap wordt vaak gebruik gemaakt van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) om de elektronische Schrödingervergelijking op te lossen, de eerste stap in de BO benadering. Bij DFT speelt de uitwisselingscorrelatiedichtheidsfunctionaal (UC-DF) een belangrijke rol als het ontbrekende puzzelstuk in een verder exacte beschrijving van de elektronische energieën van het systeem. Hoewel er veel verschillende technieken zijn om de beste beschrijving te krijgen van deze onbekende, exacte DF, wil ik vooral aandacht besteden aan de specifieke-reactieparameter (SRP) benadering. Bij deze semi-empirische benadering wordt er een nieuwe UC-DF geconstrueerd uit een lineaire combinatie van twee verschillende UC-DFen, één die een gekozen experimentele waarde overschat en één die deze waarde onderschat, door de optimale fractie van elke DF te bepalen.

De BO benadering wordt in de praktijk vaak gecombineerd met de statische oppervlakte (SO) benadering, die samen bekend staan als de BOSO benadering. Door de oppervlakte-atoom posities vast te zetten in hun ideale kristalposities vermindert men significant de hoeveelheid vrijheidsgraden van het systeem. Daarentegen wordt de uitwisseling van energie tussen het (H_2) molecuul en het oppervlak ook verwaarloosd. Aangenomen wordt dus bij de SO benadering dat deze energie-uitwisseling minimaal is, door het grote verschil in massa tussen een waterstof- en een koperatoom, en door de korte interactietijd tussen het molecuul en het oppervlak.

Het BOSO model kan verder verfijnd worden door de oppervlakte-atomen nog wel statisch te beschouwen maar niet meer in hun ideale posities te zetten. Deze verfijning ten opzichte van de SO benadering wordt ook wel de “abruptbenadering” genoemd, waar aangenomen wordt dat de interactie van het molecuul zo “abrupt” is dat de oppervlakte-atomen hier niet op kunnen reageren. Door te middelen over verschillende verstoorde, maar statische, oppervlakken kan men vervolgens toch nog het effect van een (relatief langzaam) bewegend, verstoord oppervlak bestuderen. Hierbij is het belangrijk dat de verdeling van oppervlakteverstoringen accuraat gekozen wordt, zodat het gemiddelde over de verzameling oppervlakken een goede representatie geeft van alle mogelijke situaties waarin het bewegende oppervlak zich zou kunnen bevinden. Deze verfijning ten opzichte van de reguliere BOSO benadering is in het verleden al meermaals succesvol toegepast, waaronder voor waterstof, koolmonoxide en methaan interacties met een (metaal)oppervlak.

Hoewel de oppervlakte-atomen altijd zullen bewegen door de nulpuntsenergie, wordt de hoeveelheid kinetische energie in het oppervlak vooral hoger bij hogere oppervlaktetemperatuur. Daarnaast zal het oppervlak ook thermisch uitzetten bij een hogere temperatuur. Beide effecten verminderen de kwaliteit van de reguliere SO benadering, die aanneemt dat alle oppervlakte-atomen zich op hun ideale kristalposities bevinden. Eerder werk van Bonfanti *et al.* heeft al laten zien dat de verstoring van het oppervlak niet alleen invloed heeft op de hoogte van dissociatie-barrière van het waterstof, maar ook op de algemene vorm. Hierdoor zal oppervlaktetemperatuur dus niet alleen de reactiekans beïnvloeden, maar ook de verstrooiingskans en de rovibrationele eindtoestand na verstrooiing.

In dit proefschrift wordt de abruptbenadering gebruikt zoals geïmplementeerd in het statische corrugatie model (SCM). Met het SCM wordt het effect van de thermische verstoring van het metaaloppervlak beschreven door een additionele term in de potentiaal van het systeem, die gefit wordt aan DFT resultaten. Deze term beschrijft alléén de verandering van de potentiële energie van het systeem door deze oppervlakte-verstoringen en wordt beschreven door een simpele effectief drielichamenpotentiaal. Tot nu toe is het SCM alleen gebruikt om de dissociatie van waterstof op Cu(111) te beschrijven. Desalniettemin is de additionele koppelingsterm van het SCM generiek genoeg om ook gebruikt te worden voor de reactie van andere (twee-atomige) moleculen op een oppervlak, mits er nauwkeurige data beschikbaar is om de kromme naar te fitten. Als laatste heeft het SCM als invoer ook nauwkeurige beschrijvingen nodig van thermisch verstoorde oppervlakken.

In Hoofdstuk 3 worden twee verschillende methoden om deze thermisch verstoorde oppervlakken te genereren met elkaar vergeleken voor de dissociatie

van D_2 op Cu(111) op een quasi-klassiek dynamica (QKD) niveau. De ene methode maakt gebruik van een willekeurige verdeling van de oppervlakte-atomen, gebaseerd op een temperatuur afhankelijke Debye-Waller factor, zoals in het originele SCM werd gebruikt. De andere methode maakt gebruik van klassieke dynamica en de ingebedde-atoom methode (IAM) om 25000 zeer nauwkeurige oppervlakken te genereren. Vervolgens worden QKD trajecten berekend op willekeurig geselecteerde of willekeurig gemaakte oppervlakken, afhankelijk van de gekozen methode. Beide methoden tonen duidelijke effecten van oppervlaktetemperatuur in de dissociatie- en verstrooiingskrommen vergeleken met de BOSO resultaten. Naast een klein verschil in de verzadigingswaarde, de maximale reactiekans die de reactiekromme voorspelt, tonen de twee methoden ook bijna identieke resultaten. Desalniettemin is er toch een significant verschil tussen de twee methoden als men naar de gemiddelde verplaatsing van de oppervlakte-atomen kijkt. Verder kan de IAM ook gebruikt worden om het oppervlak te laten bewegen tijdens de dissociatie-reactie, waardoor het effect van energie-uitwisseling met het oppervlak kan worden getoetst. Dit dynamische corrugatie model (DCM) toont weinig verschil met de resultaten verkregen met de statische oppervlakken van het SCM, wat suggereert dat de abruptbenadering van het SCM goed is.

Vervolgens wordt in Hoofdstuk 4 het IAM-SCM ook geïmplementeerd in een kwantumdynamica (KD) code gebaseerd op de tijdsafhankelijke golfpakketbenadering. Hierbij wordt het $H_2/Cu(111)$ systeem bestudeerd, met de waterstof in de rovibrationele grondtoestand, waarbij de oppervlaktetemperatuur gesimuleerd wordt door te middelen over de resultaten van een verzameling van ongeveer 100 verstoorde oppervlakken. De dissociatie-kansen die verkregen worden met deze KD-IAM-SCM benadering komen goed overeen met QKD resultaten voor hetzelfde systeem. Daarentegen is er een duidelijk verschil tussen de twee methoden als men kijkt naar de rovibrationeel elastische verstrooiingskansen van het waterstof molecuul. Een meer zorgvuldige analyse laat zien dat vooral de niet-reactieve oppervlakken een significant verschil vertonen tussen de met KD en QKD verkregen verstrooiingskansen, terwijl er bij de zeer-reactieve oppervlakken weinig verschil is. Verder is het SCM ook toegepast door maar één, drie of vijf oppervlakte-atomen mee te nemen in het model (in plaats van de ~ 70 van het volledige model). De goede overeenkomst tussen de dissociatiekansen verkegen met het volledige model, en met alleen de vijf dichtstbijzijnde oppervlakte-atomen toont hierbij dat het model al accuraat is met een kleine deelverzameling van oppervlakte-vrijheidsgraden.

Hoofdstuk 5 breidt deze KD resultaten uit door ook te kijken naar de initieel rovibrationeel aangeslagen toestanden. Verschillende manieren om de rovibrationele eindtoestand van de QKD resultaten te bepalen worden ook met

elkaar en met de KD resultaten vergeleken. Bij de ene methode worden alleen de toegestane rotationele transitie meegenomen in het eindresultaat door de toepassing van gewichten voor elk traject. Daarentegen wordt bij het andere model altijd de dichtstbijzijnde toegestane eindtoestand gekozen. Allebei deze methoden, toegepast op de QKD simulaties, lijken ongeveer even goed de KD dissociatie- en verstrooiingskansen te voorspellen. Als laatste zijn ook de QKD en KD dissociatiekansen vergeleken met experimenteel verkregen waarden. Hier is vooral de overlap met de aanvang van de reactiekromme zeer goed, hoewel er ook significante ruis aanwezig is bij de zeer lage kansen van de KD resultaten.

Deze ruis in de KD resultaten is verder bestudeerd in Hoofdstuk 6, waar het effect met behulp van kortere propagatie-tijdstappen en door een alternatieve analyse methode sterk verminderd wordt. De dissociatie-krommen van het vorige hoofdstuk worden ook gefit aan verschillende functionele vormen. De parameters verkregen uit deze gefitte krommen vertonen over het algemeen een goede overeenkomst met die van dissociatieve adsorptie experimenten. Omdat deze experimentele resultaten origineel verkregen zijn als vluchttijdsspectra, worden de gefitte krommen van onze resultaten ook gebruikt om vluchttijdsspectra te simuleren. Dit staat een meer directe vergelijking met de experimenten toe, en laat zoals de eerdere analyses een goede overeenkomst zien met de experimenteel beschikbare resultaten. De doeltreffendheden van de rotationele en vibrationele moleculaire energieën voor het bevorderen van reactie in onze simulaties worden ook vergeleken met die verkregen uit experimenteel werk. Vooral voor de rotationele energie is hier een duidelijk verschil bij lage initiële toestanden, waar de theorie niet het experimenteel geobserveerde negatieve verband voorspelt tussen de rotationele energie en dissociatiekansen van het waterstof molecuul. Als laatste wordt er nog een vergelijking gemaakt tussen de rotationele quadrupooloriëntatieparameters (RQOPs) van de BOSO en SCM resultaten, verkregen met KD en QKD simulaties. Deze parameter geeft de voorkeur van het H₂ molecuul aan om te reageren met een orientatie parallel aan, of loodrecht op, het oppervlak. Voor de lage rotationele toestanden, waar KD resultaten beschikbaar zijn, lijken de KD resultaten hier een veel grotere voorkeur voor rotatie parallel aan het oppervlak aan te geven. Dit effect is geheel weg bij hogere rotationele toestanden, met een goede overlap tussen KD en QKD RQOPs. Wel voorspellen de SCM resultaten een iets kleinere voorkeur voor reactie met parallel rotatie, die mogelijk verklaard kan worden door de verstoringen in het oppervlak.

In de toekomst zou verder werk met het SCM zich waarschijnlijk het best kunnen focussen op een uitbreiding naar andere systemen, beginnend met de reactie van waterstof op andere koperoppervlakken. Hiernaast zou verder onderzoek naar het genereren van correct verstoorde oppervlakken zeer nuttig

zijn om ook bij lage temperaturen, waar klassieke dynamica vaak faalt, het systeem goed te kunnen beschrijven. Dit zou dan toestaan om een betere directe vergelijking te maken met innoverende diffractie-experimenten waarbij de oppervlaktetemperatuur onder de “klassieke limiet” van 300 K valt. Ook zou de koppelingspotentiaal van het SCM gefit kunnen worden aan nauwkeurigere UC-DFen, waardoor het model hopelijk beter experimentele resultaten zal kunnen voorspellen.