



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Highly accurate simulations and benchmarking of molecule-surface reactions

Tchakoua, T.

Citation

Tchakoua, T. (2023, July 4). *Highly accurate simulations and benchmarking of molecule-surface reactions*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3628451>

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/1887/3628451>

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

Samenvatting

Heterogeen gekatalyseerde processen zijn van groot belang voor de chemische industrie, en bekende voorbeelden van dergelijke processen zijn ammoniaksynthese en stoomreforming. Bij heterogeen gekatalyseerde processen op metalen oppervlakken is de snelheidsbepalende stap vaak de dissociatieve chemisorptie (DC, het proces waarbij de interactie van een molecuul met een oppervlak leidt tot het verbreken van een binding in het molecuul en de vorming van twee nieuwe bindingen van de moleculaire fragmenten met het oppervlak) van een molecuul op het oppervlak. Het begrijpen van hoe heterogene katalyse werkt is van groot belang. Ons begrip van de verschillende mechanismen die ten grondslag liggen aan de DC op metalen oppervlakken, zou aanzienlijk kunnen profiteren van de beschikbaarheid van een nauwkeurige database voor barrièrehoogtes van elementaire molecuul-metaaloppervlakreacties. Net als chemisorptie-energieën van (intermediaire) reactanten en producten, zijn nauwkeurige barrière's voor het beheersen van de snelheid van elementaire reacties de sleutel tot het begrijpen, beheersen en voorspellen van de snelheid van algehele heterogeen gekatalyseerde processen.

Idealiter zouden nauwkeurige barrièrehoogtes rechtstreeks uit gedetailleerde systematische experimenten worden gehaald. Het is echter niet mogelijk om barrièrehoogtes voor de DC direct te meten. Een waarneembare waarde die experimenteel kan worden gemeten en die sterk gerelateerd is aan de barrièrehoogte voor DC is de plakwaarschijnlijkheid (S_0). De beste manier om toegang te krijgen tot barrièrehoogten met behulp van theorie is via een theoretische aanpak waarin potentiële energieoppervlakken (PEO's) worden berekend en gebruikt in dynamische berekeningen om S_0 te evalueren als een functie van de gemiddelde invalsenergie. Vergelijking met experimentele S_0 maakt het mogelijk om de nauwkeurigheid te evalueren van de elektronenstructuurmethode die wordt gebruikt om de PEO en de barrièrehoogte te berekenen. Alleen wanneer experimentele gegevens binnen zekere mate worden gereproduceerd ofwel binnen chemische nauwkeurigheid (d.w.z. met fouten kleiner dan 1 kcal/mol), kan worden beweerd dat de berekende barrièrehoogte van hoge nauwkeurigheid is. Deze

validatieprocedure vereist daarom dat dynamicaberekeningen worden uitgevoerd met een geschikt dynamisch model en dynamische methode. In deze procedure wordt de elektronenstructuurmethode gebruikt om de krachten te genereren die op de atomen werken (hetzij direct in *ab initio* moleculaire dynamica of dichtheidsfunctionaal moleculaire dynamica berekeningen of indirect vanuit een PEO dat was aangepast aan *ab initio* gegevens).

Op dit moment zijn er helaas nog geen *ab initio* of niet-empirische elektronenstructuurmethoden beschikbaar die de interactie-energieën tussen molecuul en metaaloppervlak tot op chemische nauwkeurigheid kunnen berekenen. Momenteel is de meest efficiënte elektronische structuurmethode die kan worden gebruikt om de PEO van de interactie van het molecuul met het metaaloppervlak in kaart te brengen, de dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) met behulp van een geschatte uitwisselingscorrelatiefunctieel (UCF), die meestal wordt genomen op het niveau van de gegeneraliseerde gradiëntbenadering (GGB). Aan het begin van dit onderzoek was nog niet goed bekend hoeveel fouten we hebben gemaakt bij het gebruik van een dergelijke benadering.

Om het probleem met de nauwkeurigheid van DFT te verhelpen, werd een implementatie van een specifieke reactieparameter (SRP) aanpak van DFT (SRP-DFT) voorgesteld. In deze benadering wordt de uitwisselingscorrelatiefunctieel uitgerust met één instelbare parameter. Deze parameter wordt gefit aan een reeks experimentele gegevens voor een molecuul dat reageert op het oppervlak. Vervolgens wordt de kwaliteit van de SRP functionaal getest door te controleren of deze ook kan worden gebruikt om andere experimenten op hetzelfde systeem te reproduceren. Met deze SRP benadering hebben we nu een kleine database verkregen met chemisch nauwkeurige barrières voor moleculen die reageren op metalen oppervlakken. Deze databank bestaat uit resultaten voor onder meer $\text{H}_2+\text{Cu}(111)$, $\text{H}_2+\text{Cu}(100)$, $\text{H}_2+\text{Pt}(111)$, $\text{H}_2+\text{Pt}(111)$, $\text{CH}_4+\text{Ni}(111)$, $\text{CH}_4+\text{Pt}(111)$ en $\text{CH}_4+\text{Pt}(211)$.

Het belangrijkste doel van dit proefschrift is om een nauwkeurige beschrijving te geven van waterstof (H_2) gedissocieerd op metaaloppervlakken, een database te ontwikkelen van chemisch nauwkeurige barrières van moleculen (H_2 , N_2 , and CH_4) gedissocieerd op metaaloppervlakken en ook een SRP-database voor verschillende soorten combinaties van UCF's.

In **Hoofdstuk 2**, is het doel om de ontwikkeling van SRP-DF's uit te breiden. We onderzoeken eerst of de eerder afgeleide SRP-DF (PBE α 0.57-vdW-DF2) voor $\text{H}_2+\text{Pt}(111)$ overdraagbaar is naar het $\text{H}_2+\text{Ni}(111)$ en als niet, proberen we ook een SRP-DF af te leiden voor de DC van H_2 op $\text{Ni}(111)$. Om deze vragen te beantwoorden, zijn 6D PEO's geconstrueerd voor de dissociatie van $\text{H}_2+\text{Ni}(111)$ met behulp van negen verschillende UCF's. De berekende PEO's werden vervolgens geïnterpoleerd met behulp van de corrugatie reducerende procedure

(CRP) methode. Om te vergelijken met experimenteel reactiewaarschijnlijkheden, zijn quasi-klassieke baan- (QKB) en quantumdynamica (QD) berekeningen uitgevoerd met behulp van het Born-Oppenheimer statisch oppervlak (BOSS) model.

De onderzochte functionalen leveren een breed scala aan barrièrehogtes en barrièreposities op. De functionalen die van der Waals-correlatie bevatten, leveren barrières op die dichter bij het oppervlak liggen en een grotere energetische corrugatie vertonen dan functionalen die PBE-correlatie bevatten, zoals eerder ook al bij het gerelateerde $\text{H}_2+\text{Ru}(0001)$ systeem is bevonden.

De functionalen PBE-vdW-DF2 en RPBE:PBE(50:50)-vdW-DF1 beschrijven de experimentele reactiewaarschijnlijkheden die door de Rendulic-groep zijn gemeten redelijk goed, waarbij PBE-vdW-DF2 de beste resultaten geeft. Uit de vergelijking met de meest recente moleculaire bundelexperimenten van de Rendulic-groep, concluderen we dat PBE-vdW-DF2 kan worden beschouwd als een kandidaat SRP-DF voor $\text{H}_2+\text{Ni}(111)$. De $\text{PBE}\alpha 0.57\text{-vdW-DF2}$, die een SRP-DF is voor H_2 op $\text{Pt}(111)$, is echter geen SRP-DF voor $\text{H}_2+\text{Ni}(111)$, ook al behoren Ni en Pt tot dezelfde groep in het periodiek systeem.

De PBE-vdW-DF2 S_0 komen nog niet goed overeen met de meest recente experimenten van de Rendulic-groep voor invalsenergieën groter dan 0.3 eV. Voor invalsenergieën > 0.25 eV, vonden we dat S_0 een aanzienlijke afhankelijkheid begint te vertonen van de bundelcondities, zodat sommige van de geconstateerde verschillen te wijten kunnen zijn aan verschillende bundelparameters die kenmerkend zijn voor de experimentele bundels en de bundels gesimuleerd in de berekeningen. Andere mogelijke oorzaken van fouten in de experimenten zijn ook besproken. We achten het onwaarschijnlijk dat de verschillen tussen theorie en experiment te wijten zijn aan het gebruik van een onjuist dynamisch model (BOSS) of dynamische methode (QKB). In het bijzonder, behalve misschien voor $\nu=0, j=0$, waren de initiële toestands opgeloste reactiekansen berekend met QKB in de begintoestand in goede overeenstemming met de QD resultaten, zodat QKB nauwkeurige resultaten zou moeten geven voor de reactiewaarschijnlijkheden. Het is echter mogelijk dat de PBE-vdW-DF2 barrières voor dissociatie over de brug en holle locaties oplevert die te laag zijn. Om deze en andere vragen op te lossen, pleiten wij ervoor dat nieuwe experimenten met goed gedefinieerde condities worden uitgevoerd aan de reactiewaarschijnlijkheden van H_2 op $\text{Ni}(111)$ voor invalsenergieën > 0.2 eV.

In **Hoofdstuk 3**, richten we ons op de ontwikkeling van een nieuwe database met barrièrehogtes voor de DC op metalen oppervlakken die kunnen worden gebruikt voor het benchmarken van elektronenstructuurmethoden. De nieuwe database heet SBH17 en bevat barrières voor 17 systemen, waaronder 8 H_2 -metaal systemen, 2 N_2 -metaal systemen en 7 CH_4 -metaal systemen. Voor 16

systemen overschrijdt de werkfunctie van het metaal - de elektronenaffiniteit van het molecuul (W-EA) de 7 eV. De barrièrehogtes komen uit SRP-DFT (14 systemen) en uit meer ad-hoc semi-empirisch (SE) procedures (3 systemen). De nieuwe database is bedoeld als vervanging van een oudere database (SBH10) die barrières bevatte voor 10 van de 17 nu behandelde systemen.

We hebben 14 DF's getest op de nieuwe database, waarvan drie GGB DF's, 4 meta-GGB DF's en 7 DF's met GGB uitwisseling en niet-lokale vdW-DF1 of vdW-DF2 correlatie. We hebben eerst getest hoe de prestaties van deze DF's afhangen van het gebruikte algoritme of de gebruikte procedure. Er werden drie verschillende algoritmen getest, die werden gelabeld als "hoog", "gemiddeld" en "licht", afhankelijk van de investering van computertijd die nodig was voor de berekening. Het gemiddelde algoritme is het beste compromis tussen nauwkeurigheid en computertijd. Hierin berekent men voor elke geteste DF de roosterconstante van de metalen in de database. Vervolgens wordt voor elke geteste DF, voor elk metalen oppervlak in de database een relaxatie uitgevoerd van de afstanden tussen de bovenste lagen. Vervolgens wordt voor elk systeem in de database en voor elke DF de barrièrehoogte berekend op basis van twee berekeningen. Een van deze berekeningen is voor een geometrie waarbij het molecuul zich in de gasfase bevindt, en de andere voor een geometrie waarbij het molecuul zich in de zadelpuntgeometrie bevindt. Deze geometrie van het zadelpunt is ofwel degene die eerder is verkregen uit een SRP-DFT-berekening (als de barrièrehoogte afkomstig is van SRP-DFT) of uit een berekening met een functionaal die naar verwachting het beste zal presteren (als de barrièrehoogte een schatting is op basis van experimentele gegevens).

Van de geteste DF's presteren de meta-GGB DF's het best bij het beschrijven van het metaal, gevolgd door PBE en optPBE-DF1. Wanneer de MAE als nauwkeurigheidscriterium wordt genomen, presteert de werkpaard PBE GGB DF het beste op de SBH17-database, met een MAE van 2.4 kcal/mol. Andere toppers zijn de MS2 meta-GGB functionaal en twee functionalen bestaande uit GGB uitwisseling en niet-lokale correlatie (SRP32-vdW-DF1 en PBE α 57-vdW-DF2). Verrassend genoeg onderschat geen van de geteste DF's systematisch reactiebarrières voor de DC op metalen, in tegenstelling tot bevindingen voor gasfasereacties. Deze bevinding zou aanwijzingen moeten geven van de oorsprong van tekortkomingen van semi-lokale DF's voor gasfasereactiebarrières, wat duidt op verder onderzoek naar deze onderwerpen.

Onze resultaten voor de nauwkeurigheid van de DF's voor de DC barrières zijn robuust in de mate dat hun rangschikking volgens de gemiddelde absolute fout (MAE) nogal ongevoelig is voor het verwijderen van de drie systemen ($\text{N}_2 + \text{Ru}(10\bar{1}0)$, $\text{CH}_4 + \text{Ru}(0001)$ en $\text{CH}_4 + \text{Ni}(100)$) die de grootste fouten in de database opleveren, en voor het verwijderen van de drie systemen waarvoor

referentiebarrièrehoogten werden verkregen met een ad-hoc semi-empirische analyse. Het verbeteren van SBH17 door ervoor te zorgen dat alle referentiebarrièrehoogtes afkomstig zijn van SRP-DFT, zal waarschijnlijk de MAE's van de best presterende functionalen aanzienlijk verminderen, b.v. tot een fout van minder dan 2 kcal/mol voor PBE. Als wij de SBH17 met de oude SBH10 database vergelijken krijgen we verschillende resultaten met betrekking tot de relatieve nauwkeurigheid van de MS2 en BEEF-vdW-DF2 functionalen. Dit wijzen we toe aan een onjuiste behandeling van de oppervlakte-atomen in de overgangstoestanden in de eerdere studie aan de SBH10 database.

De DF's die het beste presteren voor DC barrières (d.w.z. kinetiek) zijn niet degenen die het beste presteren voor databases (CE26, CE21b) van chemisorptie-energieën op metalen (d.w.z. thermochemie). Deze trend loopt parallel in de prestaties van DF's op databases voor kinetiek (BH76, BH206) en thermochemie (AE6, TCE) in de gasfase. De meta-GGB MS2 DF is de functie met de beste algehele prestaties voor DC barrières en chemisorptie-energieën op metalen. Van de vijf GGA en meta-GGB DFen die in aanmerking kwamen vanwege hun prestaties op 6 databases voor kinetiek en thermochemie op metalen oppervlakken en in de gasfase (PBE, RPBE, revTPSS, MS2 en SCAN), liet MS2 opnieuw de beste algemene prestatie zien.

In **Hoofdstuk 4**, is het belangrijkste doel om de nauwkeurigheid van de QKB methode te evalueren, of, als alternatief, het belang van kwantumeffecten voor het plakken van H₂ op Al(110), voor omstandigheden die dicht bij de omstandigheden zouden moeten liggen waaronder moleculaire bundelexperimenten zijn uitgevoerd aan dit systeem. Voor dit doel zijn QKB en QD berekeningen uitgevoerd met het BOSS model op een PEO verkregen met DFT, die een minimale barrièrehoogte vertoont die dicht in de buurt komt van een recentelijk verkregen barrièrehoogte met quantum Monte Carlo (QMC) berekeningen. Om het aantal uit te voeren QD berekeningen klein te houden, werd een procedure "gedeeltelijk Monte-Carlo" (GMC) gebruikt waarbij Monte-Carlo-middeling over een selectie van de initiële rovibrationele toestanden van H₂ werd gebruikt. Deze procedure maakte de quasi-klassieke berekening mogelijk van reactiewaarschijnlijkheden met een relatieve fout < 7.5% voor vijf van de zes onderzochte begincondities, en van 16% voor één van deze condities, bij ongeveer een orde van grootte minder rekentijd.

De reactiewaarschijnlijkheden berekend met QD met behulp van de GMC procedure overschrijden die berekend met de QKB methode met 80 en 30% voor de twee bundelcondities die overeenkomen met de laagste invalsenegieën (5.1 en 6.0 kcal/mol), afnemend tot slechts 5% voor de energie met hoogste invalsenegie van 9.4 kcal/mol. De met QD berekende plakkanscurve wordt verschoven naar lagere energieën ten opzichte van de QKB curve met 0.21 tot 0.05 kcal/mol, waarbij de hoogste verschuiving wordt verkregen voor de laagste energie van

inval. Deze "quantum effecten" kunnen als vrij klein worden beschouwd voor moleculaire bundel-plak experimenten waarin de gemiddelde invalsenergieën (5.1-8.5 kcal/mol) veel kleiner zijn dan de minimale barrièrehogte van het onderzochte systeem (24.8 kcal/mol). De minimale quantum effecten worden verklaard op basis van de grote vibrationele doeltreffendheid van het systeem (> 1 voor $\nu=1$) en de breedte van de translatie-energieverdelingen van de moleculaire bundels die worden gebruikt in de experimenten die we behandelen, wat betekent dat vastplakken kan plaatsvinden via vibrationele geëxciteerde moleculen met hoge invalsenergie. We concluderen dat "quantumeffecten" naar verwachting geen grote rol zullen spelen in berekeningen die de nauwkeurigheid van elektronenstructuurmethoden zouden evalueren voor het bepalen van de minimale barrièrehogte voor DC in $H_2+Al(110)$ op basis van bestaande moleculaire bundel-experimenten, aangezien het oordeel zou afhangen van de energieverschuiving tussen de berekende en de gemeten reactiewaarschijnlijkheden curve. Voor maximale betrouwbaarheid van de conclusies over nauwkeurigheid zou het echter goed zijn om rekening te houden met de kwantumeffecten, aangezien de maximale verschuiving (0.21 kcal/mol) niet verwaarloosbaar is op de schaal van "chemische nauwkeurigheid" (1 kcal/mol).

In **Hoofdstuk 5** ligt de nadruk op het uitleggen van enkele basisprincipes en het afleiden van de beste gemengde dichtheidsfunctionalen voor het beschrijven van dissociatieve chemisorptie op metaaloppervlakken. We hebben de afstembaarheid van verschillende uitdrukkingen voor gemengde dichtheidsfunctionalen onderzocht, waarin een mengparameter α kan worden afgestemd om de gemengde DF in staat te stellen de referentiewaarde van de barrièrehogte voor dissociatieve chemisorptie van een molecuul op een metalen oppervlak te reproduceren. De gemengde functies worden getest op de barrières die zijn verzameld in de database die we SBH16 noemen, die gelijk is aan de vorige SBH17-database in **hoofdstuk 3**, met het $H_2 + Pt(211)$ systeem eruit verwijderd.

Het verhogen van de fractie van RPBE-uitwisseling die is opgenomen in de gemengde DF's leidt tot hogere barrières. Alle geteste gemengde DF's zijn goed af te stemmen op hogere barrières, aangezien hun beperkende vormen (RPBE, RPBE-vdW1 en RPBE-vdW2) allemaal systematisch de barrièrehogte voor de systemen in de SBH16-database overschatten. Het blijkt dat de grootste uitdaging voor het vinden van een perfect afstembare gemengde DF voor het beschrijven van de SBH16-database het verkrijgen van een gemengde DF-expressie is met een goede vorm met lagere energie, die consequent de barrièrehogten onderschat voor systemen zoals die aanwezig zijn in SBH16. Dit doel wordt volledig bereikt met de gemengde SRP α sol DF die gebruikmaakt van PBE-correlatie en een combinatie van PBEsol en RPBE-uitwisseling. De gemengde SRP α sol-vdW2 DF zou de minimale barrièrehogte van 15 van de 16 systemen kunnen beschrijven

met behulp van vdW-DF2-correlatie, terwijl de gemengde SRP \boldsymbol{x} -vdW1 DF dit kon doen voor 14 van de 16 systemen die vdW-DF1-correlatie gebruiken. Het kunnen gebruiken van gemengde DF's met verschillende correlatiefunctionalen kan belangrijk zijn voor het verkrijgen van een SRP DF voor een bepaald systeem, omdat het reproduceren van de minimale barrièrehogte een noodzakelijke voorwaarde is voor het reproduceren van gemeten reactiewaarschijnlijkheden, zoals nu gebruikt voor het valideren van SRP-functionalen en barrièrehogtes.

We hebben ook getest of en hoe de mengcoëfficiënt van de gemengde DF's gecorreleerd is met de ladingoverdrachtsparameter die het systeem beschrijft, d.w.z. het verschil tussen de werkfunctie van het metaaloppervlak en de elektronenaffiniteit van het molecuul. Het antwoord hangt af van welke gemengde DF wordt gebruikt. Voor de SRP \boldsymbol{x} en SRP \boldsymbol{x} sol DF's, die beide PBE-correlatie gebruiken, vonden we dat de optimale fractie van RPBE-uitwisseling afneemt met de parameter voor ladingoverdracht, net als verwacht wordt op basis van eerdere resultaten. De tegenovergestelde relatie en zwakkere correlatie werd echter gevonden voor de gemengde DF's die vdW-DF1- of vdW-DF2-correlatie bevatten.