



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Getting the electrons right for O₂-on-metal systems

Bree, R.A.B. van

Citation

Bree, R. A. B. van. (2025, October 21). *Getting the electrons right for O₂-on-metal systems*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4279459>

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/1887/4279459>

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

Samenvatting

Naar een juiste beschrijving van elektronen in O₂ op metaalsystemen

Katalyse is een uiterst belangrijk proces binnen de chemie. Door de toevoeging van kleine hoeveelheden katalysator kan een chemische reactiesnelheid met meerdere orders van grootte toenemen. Dit gebeurt zonder dat de katalysator verbruikt of verloren gaat. Hierdoor speelt katalyse niet alleen een cruciale rol bij veel chemisch industriële toepassingen maar is het ook de drijvende motor achter de chemie van het leven. Een katalysator werkt omdat de stabiliteit van tussenproducten in de chemische reactie geoptimaliseerd wordt, waardoor een efficiënter reactiepad beschikbaar komt. Na de omvorming van dit tussenproduct tot het eindproduct wordt de katalysator vervolgens idealiter volledig geregenereerd. Hierdoor is de katalysator snel beschikbaar om de volgende reactie te versnellen. Over het algemeen kan katalyse in drie verschillende categorieën ingedeeld worden: homogene katalyse, biokatalyse en heterogene katalyse. In dit proefschrift ligt de aandacht volledig bij de heterogene katalyse

Bij heterogene katalyse zit er een faseverschil tussen enerzijds reactanten en producten en anderzijds de katalysator. Dat wil zeggen dat de reactanten en producten meestal vloeibaar of gasvormig zijn en de katalysator meestal wordt toegevoegd als vaste stof. Het voordeel hiervan is dat de katalysator en reactieproducten makkelijk van elkaar te scheiden zijn, wat erg aantrekkelijk is voor industriële toepassingen. Het nadeel is dat er minder efficiënte menging plaatsvindt tussen katalysator en reactanten, wat op zijn beurt de efficiëntie van de katalysator nadelig kan beïnvloeden. Desalniettemin wordt heterogene katalyse op massale schaal in de chemische industrie toegepast en verbetering van het katalytische proces kan tot aanzienlijke verbetering van de efficiëntie van chemische processen leiden of zelfs deuren openen naar hele nieuwe chemische reacties die cruciaal kunnen worden voor bijvoorbeeld de huidige energietransitie.

Verbeteringen van de heterogene katalyse worden echter veelal nog op een proefondervindelijke basis uitgevoerd. Dit komt omdat een heterogeen katalytische proces een complex netwerk vormt van chemische reactiestappen die allemaal van de chemische omgeving, temperatuur, druk en toestand van de katalysator af zullen hangen. Het zou ideaal zijn als verbeteringen van katalysatoren of het vinden van nieuwe katalysatoren juist geleid zou kunnen worden door fundamentele inzichten in de samenhang van al deze variabelen. Daarom is er grote wetenschappelijke baat bij het doorgronden van onder andere de elementaire chemische reacties die plaats vinden, de samenhang van die verschillende stappen, en de effecten van externe factoren op diezelfde stappen. Om deze kwesties beter te kunnen doorgronden en tot nieuwe inzichten te komen, worden er in de heterogene katalyse twee keer verschillende velden uitgesplitst.

De eerste splitsing betreft de tweesprong tussen het bestuderen van de katalysator onder industriële condities (ook wel *in situ* genoemd) en het bestuderen van de componenten van de katalytische reactie in een zo gecontroleerd mogelijke omgeving (veelal oppervlaktechemie genoemd). Hierna volgt voor beide velden de tweede splitsing, beide onderzoeksvelden kunnen namelijk uitgevoerd worden door middel van experimenten of op basis van theorie en simulaties. Voor dit proefschrift geldt voor beide splitsingen de laatste keuze. Dat wil zeggen dat dit proefschrift gaat over de theoretische oppervlaktechemie van heterogene katalyse.

In **Hoofdstuk 1** van dit proefschrift wordt de oppervlaktechemie breed, vanuit zowel de experimentele als theoretische kant, toegelicht. In het kort gaat het binnen de oppervlaktechemie erom dat de onderzoeker volledige, of zo volledig mogelijke, controle heeft over alle variabelen die van invloed kunnen zijn op de reactie. Hierdoor kan de onderzoeker vervolgens zo precies mogelijk observeren wat de invloeden van deze variabelen zijn. Zowel voor experimentele als theoretische onderzoeken wordt de katalysator gereduceerd tot een versimpelde vorm van zijn actieve component, dat wil zeggen de component die zorgt voor de versnelling van chemische reactie. Deze actieve component is meestal een metaal, waarbij het belangrijk is dat het oppervlak van dit metaal zeer goed gedefinieerd is en weinig van de perfecte vorm af zal wijken. Hierdoor

kan de invloed van de oppervlakstructuur bepaald worden, en kunnen de vormen van interactie tussen de reactanten en het metaaloppervlak onderzocht worden.

Om het oppervlak, de reactanten, en de reactiecondities zo goed mogelijk te definiëren werkt de experimentele oppervlaktechemie veelal in ultrahog vacuüm (UHV) condities, zodat er zo weinig mogelijk interacties van moleculen, anders dan de reactanten, met het metaal kunnen plaats vinden. Ook moeten de toestanden van de reactanten zo exact mogelijk bepaald worden door middel van bijvoorbeeld moleculaire bundelexperimenten. Vervolgens moet de reactie of het reactieproduct zeer gedetailleerd gemeten kunnen worden, waarvoor verschillende experimentele technieken beschikbaar zijn. Voor dit proefschrift is het zogenaamde King en Wells (K&W) experiment het belangrijkste type meting. In een K&W experiment wordt een moleculaire gas bundel op een metaaloppervlak afgeschoten en door middel van strategisch in de tijd gescheiden onderbrekingen van deze bundel kan de kans dat de moleculen blijven plakken op het oppervlakte (de plakkans, S_0), direct worden gemeten.

De gemeten S_0 kan door de theoretische oppervlaktechemie bepaald worden door middel van moleculaire dynamica (MD) berekeningen. In een dergelijke simulatie kunnen de omstandigheden namelijk goed gedefinieerd worden omdat het voor theoretisch chemici makkelijk is om de reactiecondities te controleren. Een belangrijk punt voor de theoretische chemie is echter de afweging tussen de nauwkeurigheid van de berekening en de hoeveelheid rekenkracht die nodig is om een simulatie uit te kunnen voeren. Meer rekenkracht kost namelijk meer tijd, energie en geld. In principe zijn de kwantummechanische postulaten zodanig bekend dat deze toegepast en doorgerekend kunnen worden om de chemie volledig te kunnen simuleren. Echter, de hoeveelheid rekenkracht die beschikbaar is voor zo'n simulatie is niet genoeg om dat op meer dan zeer kleine schaal te kunnen doen. Daarom moet er in de theoretische chemie, en ook voor dit proefschrift, een balans gezocht worden tussen de hoeveelheid rekenkracht die we besteden en het zo nauwkeurig mogelijk maken van de chemische simulatie.

In **Hoofdstuk 2** worden de onderliggende basis onderdelen en theorieën van moderne chemische simulatietechnieken behandeld. Voor theoretische oppervlaktechemie wordt er in veel, maar niet alle, simulaties uit gegaan van een, op de massa van de deeltjes gebaseerde, scheiding van variabelen, ofwel de zogenaamde Born-Oppenheimer benadering (BOB). Kort geschreven, is het door het massaverschil tussen de elektronen en atoomkernen mogelijk om de energie van de elektronen te ontkoppelen van de beweging van de atoomkernen. Dit maakt de reactiesimulaties makkelijker omdat de kernen dan los van de elektronen behandeld kunnen worden en veelal kunnen de bewegingsvergelijken van de kernen zelfs met klassieke baanberekeningen of quasi-klassieke baanberekeningen (QKB) opgelost worden. Dit betekent dat de gecompliceerde kwantummechanica alleen gebruikt hoeft te worden voor het beschrijven van de elektronen in het systeem. De oplossing van het elektronische systeem kan vervolgens gebruikt worden als een potentieel energie-oppervlak (PEO) om zo de krachten op de atoomkernen uit te rekenen.

In het veld van de oppervlaktechemie is de dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) de meest gebruikte methode om de elektronenstructuur te berekenen. In deze theorie worden de elektronen niet als afzonderlijke eenheden behandeld, maar wordt er gekeken naar de elektronendichtheid van het systeem. Met het werk van Hohenberg en Kohn (HK) is bewezen dat er een directe relatie moet bestaan tussen de golffunctie, de energieoperator van de elektronen in het systeem en de dichtheid van de elektronen, echter is niet bewezen of bekend wat deze relatie is. Daarom zijn er aannames nodig in de manier waarop zowel de elektronendichtheid als de energie uit die elektronendichtheid berekend kunnen worden. Veel werk van het onderzoek binnen de theoretische oppervlaktechemie is dan ook gericht op het correct afstellen van de aannames binnen de DFT, zo als ook in dit proefschrift.

Met behulp van het werk van Kohn en Sham (KS) is het mogelijk om de fouten binnen de aannames van DFT te reduceren tot een klein deel van onbekenden binnen de dichtheidsfunctionaal (DF). Het deel van onbekenden wordt ook wel de uitwisseling-en-correlatie-dichtheidsfunctionaal (UC-DF) genoemd, en meestal als men spreekt over de details van de DF, spreekt men over de UC-DF. Binnen de oppervlaktechemie is de vorm van de gegeneraliseerde gradiënt

benadering (GGB) op de UC-DF veelal het beste compromis gebleken. In deze benadering hangt de UC-DF af van een lokale dichtheidsbeschrijving alsmede van de eerste lokale afgeleide van de dichtheid. GGB is in staat om de elektronen in het oppervlak van het metaal goed te beschrijven en kan meestal de elektronen in de overgangstoestand van de reactanten ook goed genoeg beschrijven. Hierdoor kan op basis van door GGB beschreven elektronen een PEO gemaakt worden waarmee QKB berekeningen uit te voeren zijn die voor veel systemen de experimentele S_0 tot chemische nauwkeurigheid ($\pm 1 \text{ kcal/mol}$) kunnen benaderen met behulp van een semi-empirische DF.

Alhoewel de GGB voor veel molecuul-metaal systemen succesvol lijkt, blijken er echter een aantal molecuul-metaal systemen te zijn waarvoor het niet mogelijk is om op basis van de GGB nauwkeurige reactiekansen (S_0) te berekenen. Recent onderzoek suggereert dat de GGB zal falen voor systemen waarin de ladingsoverdrachtsenergie (E_{LO}) kleiner is dan 7 eV . E_{LO} wordt gedefinieerd als de uittreearbeid van het metaaloppervlak min de elektronenaffiniteit van het molecuul. De waarde van E_{LO} geeft een beeld van de waarschijnlijkheid dat ladingsoverdracht van het metaal naar het molecuul zal optreden tijdens de reactieve verstrooiing van het molecuul aan het metaaloppervlak. Voorbeelden van systemen met een E_{LO} lager dan 7 eV die in dit proefschrift worden behandeld zijn $O_2 + \text{Al}(111)$ en $O_2 + \text{Cu}(111)$.

$O_2 + \text{Al}(111)$ is al langere tijd een systeem met een voorbeeldfunctie voor de geactiveerde dissociatieve chemisorptie (DC) van O_2 op metalen. Er is echter nog geen enkel werk op basis van DFT geweest dat de DC van O_2 op $\text{Al}(111)$ binnen chemische nauwkeurigheid heeft kunnen berekenen. Sterker nog, de meeste QKB berekeningen op basis van GGB DFT voorspellen dat de reactiekans onafhankelijk van de energie van het O_2 molecuul altijd gelijk zal zijn aan één. Dit is in tegenstelling tot de experimenten die wel degelijk een afhankelijkheid van S_0 van de invalsenergie (E_i) observeren. De aanname is dat dit falen van de GGB komt door de hierboven genoemde reden ($E_{LO} < 7 \text{ eV}$). Ook is gebleken dat de meta-GGB (mGGB) benadering van DFT, waarin ook de tweede afgeleiden van de elektronendichtheid worden meegenomen, niet heel veel beter presteert. Echter is er bij het gebruik van mGGB in ieder geval wel sprake van een

geactiveerde reactie, dat wil zeggen er is een zekere afhankelijkheid van E_i , en de S_0 is niet gelijk aan één bij lage E_i .

Voor het $O_2 + Cu(111)$ systeem hebben theoretische simulaties met het gebruik van verschillende GGB gebaseerde rekenmethodes de gemeten reactiekansen altijd overschat. Er blijft bij dit systeem echter ook nog extra onduidelijkheid aangezien verschillende experimenten geen consensus bereiken over de E_i afhankelijke reactiekans en er heerst onduidelijkheid over de onderliggende reactiemechanismes. Het is voor dit systeem dus ook zeer belangrijk dat de theorie deze reactie nauwkeurig kan gaan simuleren zodat er uitsluitel gegeven kan worden over zowel de geactiveerde reactiekansen als de onderliggende mechanismes.

Uiteindelijk hebben onderzoeken voorgaand aan dit proefschrift beide systemen dus nooit kunnen beschrijven, waarschijnlijk omdat de eerder binnen de oppervlaktechemie gebruikte DFT methodes niet in staat blijken om dit soort $E_{LO} < 7$ eV systemen te beschrijven. Een deel van de voorgaande onderzoeken suggereren wel dat er mogelijke oplossingen voor dit probleem gevonden kunnen worden binnen de DFT. Voor $O_2 + Al(111)$ heeft werk met een afgeschermd hybride DF een semi-kwantitatieve overeenkomst met de experimentele S_0 kunnen bereiken voor energieën dicht bij de drempelwaarde van de reactiekans. Bij een hybride DF wordt er een fractie van de exacte uitwisselingsenergie, ofwel Hartree-Fock (HF) uitwisselingsenergie, bij de UC-DF van een GGB (of mogelijk mGGB) DF gemengd. Hiermee wordt de uitwisselingsenergie beter beschreven en kan er ook gecorrigeerd worden voor mogelijk zelfinteractiefouten die plaats kunnen vinden bij gebruik van een GGB DF. Het idee is dat deze hybride DFs, net zoals voor gasfasereacties, de reactiebarrières daardoor beter kunnen beschrijven en de fout in de beschrijving van experimentele plakkansen verminderd wordt. Het is echter bij metaaloppervlakken wel belangrijk dat de elektronenuitwisseling op lange afstand afgeschermd wordt, en daarom wordt in het algemeen een afgeschermd hybride DF gebruikt voor de interacties van een molecuul met een metaaloppervlak.

Op dit moment is het gebruik van (afgeschermd) hybride DFen voor molecuul-metal reacties nog niet een grondig geteste methode. Alhoewel de resultaten van voorgaand onderzoek al een substantiële verbetering in de beschrijving van de $O_2 + Al(111)$ reactie opleveren zijn aan deze berekeningen ook meer (twee orders van grootte meer) rekentijd en rekenkosten verbonden. Ook is de beschrijving van de $O_2 + Al(111)$ reactie nog niet chemisch nauwkeurig. In dit proefschrift wordt er gekeken naar mogelijkheden om zowel de benodigde rekenkracht te verminderen als naar mogelijkheden om de UC-DF verder te verbeteren en zodoende een hogere nauwkeurigheid in de beschrijving van de $O_2 + Al(111)$ en $O_2 + Cu(111)$ systemen te bereiken.

In **Hoofdstuk 3** wordt nieuw onderzoek gepresenteerd naar de mogelijkheden om een niet-zelfconsistent-veld (NZCV) berekening uit te voeren aan $O_2 + Al(111)$ met een afgeschermd hybride DF. Met deze methode wordt een afgeschermd hybride DFT energie berekend door middel van een correctie die wordt bepaald op basis van een enkele berekening aan de elektronendichtheid, die op zijn beurt berekend is met een zelfconsistent-veld (ZCV) GGB berekening. De nauwkeurigheid van deze NZCV methode wordt onderzocht aan de hand van de HSE03-1/3x@RPBE DF. Met andere woorden, een NZCV HSE03 hybride DF met een fractie van 1/3 HF uitwisselingsenergie wordt toegepast op een ZCV RPBE elektronen dichtheid. Uit deze berekeningen wordt door middel van de Born-Oppenheimer statisch oppervlak (BOSO) benadering een PEO opgebouwd en geïnterpoleerd door middel van de golvingsreductieprocedure (GRP). Met het hieruit volgende PEO worden vervolgens de QKB berekeningen die zijn uitgevoerd voor de ZCV HSE03-1/3x berekeningen gereproduceerd. De QKB resultaten laten zien dat de NZCV methode de ZCV resultaten tot binnen 2 *kcal/mol*, dat wil zeggen bijna met chemische nauwkeurigheid, kunnen reproduceren. Alhoewel volledige overeenstemming eleganter geweest zou zijn, suggereren de resultaten wel dat de NZCV methode mogelijk een nuttige methode zou kunnen zijn om verkennend onderzoek te doen voor systemen waarbij het gebruik van de ZCV methode veel rekenkracht kost.

Een analyse van het PEO in **Hoofdstuk 3** laat zien waarom er een verschil in S_0 resultaten tussen de ZCV en NZCV methodes optreedt. De barrières voor reactie op de PEO, zoals brekend met de NZCV methode, hebben namelijk allemaal een

hogere energie. Hierbij liggen enkele barrières in de buurt van de ZCV resultaten, maar sommige juist tientallen kJ/mol hoger. Hierdoor zal de reactiviteit niet alleen afnemen maar zal de S_0 curve ook iets breder uitvallen, wat overeenstemt met de QKB resultaten zoals eerder genoemd. Als laatste is ook het ‘gatmodel’ gebruikt om de invloed van de dynamica op de reactie te bestuderen. In het gatmodel wordt de reactiekans ingeschat op basis van de interne energie van het molecuul en de complete verzameling van reactiebarrièrehoogtes op het PEO zonder daadwerkelijk dynamica uit te voeren. Niet alleen levert deze methode een mogelijkheid om een schatting te krijgen van reactiekansen zonder QKB berekeningen te doen, deze methode vereist in principe niet een volledige PEO. Dit kan de methode geschikt maken voor verkenden onderzoek met dure DFen. Het gatmodel resulteert in een bredere S_0 -curve, waarbij die curve sterk afhangt van de keuze of de nulpuntsenergie van het molecuul meegenomen mag worden bij het overbruggen van de reactiebarrière. Hierbij moet de nulpuntsenergie voor een deel meegenomen worden om tot de beste overeenstemming te komen met de QKB berekeningen.

In **Hoofdstuk 4** wordt voor $\text{O}_2 + \text{Al}(111)$ vervolgens geprobeerd om de overeenkomst van de S_0 curve met de experimentele resultaten te verbeteren door langeafstand Van der Waals (VdW) correlatie energie mee te nemen in de afgeschermd hybride UC-DF. De hypothese achter het meenemen van niet-lokale VdW correlatie energie is dat deze de reactiebarrière afhankelijkheid van de geometrie van het O_2 molecuul doet toenemen, waardoor de verschillende reactiebarrières verder uit elkaar komen te liggen en zo de S_0 curve wordt verbreed, en dus beter met de experimentele curve overeen zal gaan komen. Om dit te testen is in **Hoofdstuk 4** een HSE06-1/2x-VdWDF2 UC-DF toegepast om op basis van de BOSO benadering een PEO uit te rekenen. In tegenstelling tot **Hoofdstuk 3** is deze DF dus wel een ZCV DF, heeft het een hogere fractie exacte uitwisselingsenergie en is de Van der Waals DF2 niet-lokale correlatie DF gebruikt. Op basis van de PEO zijn dan wederom QKB berekeningen uitgevoerd. De toevoeging van VdW correlatie energie in de DF heeft er voor gezorgd dat er in de PEO een VdW put ontstaat voor de reactiebarrière, dat wil zeggen, in het entree-kanaal van de reactie. Ook blijken de reactiebarrières met kleine hoeveelheden energie te veranderen ten opzichte van die berekend met de HSE03-1/3x DF. Hierdoor is de afhankelijkheid van de barrière van de geometrie

van het molecuul ten opzichte van het oppervlak licht toegenomen, al zijn de meeste veranderingen kleiner dan 1 kcal/mol . Uit de QKB berekeningen komt vervolgens ook een licht verbrede S_0 curve, en daarmee een iets betere overeenstemming met de experimentele curve. De verbetering is echter niet heel groot. De kleine verbetering, voor nog steeds zeer hoge rekenkosten, doet twijfelen aan de mogelijkheden van de BOSO gebaseerde DFT aanpak om de $O_2 + \text{Al}(111)$ reactie met hoge nauwkeurigheid te kunnen beschrijven.

Het werk van zowel **Hoofdstuk 3** als **Hoofdstuk 4** suggereert dat de verbreding die nodig lijkt in de S_0 curve alleen door veranderingen in de PEO kan komen als deze veranderingen zeer ingrijpend zullen zijn. Op dit moment is het moeilijk in te zien wat voor veranderingen in de BOSO gebaseerde DFT aanpak nog mogelijk zijn om dit soort ingrijpende veranderingen in de PEO tot stand te brengen, in het besef dat geavanceerdere UC-DF vormen naar waarschijnlijkheid (vooralsnog) te hoge rekenkosten met zich mee zullen brengen. Het is op basis van dit proefschrift dan ook voor de toekomst aan te raden eerst te kijken naar de effecten die de BOSO benadering heeft op de reactie van $O_2 + \text{Al}(111)$ voordat wederom een nieuwe, dure, UC-DF geprobeerd wordt. Er kan bijvoorbeeld gekeken worden naar het effect van de beweging van de Al atomen in het oppervlak, naar elektron-gat-paar excitaties van elektronen in het Al oppervlak, of naar andere effecten die door het BOSO model uitgesloten worden.

Als laatste wordt in **Hoofdstuk 5** gekeken naar de effecten van diezelfde, dat wil zeggen, HSE06-1/2x-VdWDF2, UC-DF op de beschrijving van de $O_2 + \text{Cu}(111)$ DC reactie. Wederom is hiervoor een op de GRP gebaseerde PEO opgezet, waarna QKB berekeningen zijn uitgevoerd om de kwaliteit van de DF te testen ten opzichte van andere theoretische maatstaven en de verschillende experimentele resultaten. De resultaten laten zien dat de S_0 curve, berekend met deze DF, de experimentele reactiekansen onderschat. Dit is, voor zover bekend, de eerste keer dat theoretische resultaten de plakkansen van O_2 op $\text{Cu}(111)$ onderschatten in plaats van overschatten. Alhoewel het reproduceren van de experimentele resultaten een nog beter resultaat geweest zou zijn doet dit resultaat wel suggereren dat er in ieder geval een hybride VdW DF moet bestaan die de experimentele S_0 curve met hoge nauwkeurigheid kan reproduceren. Daarbij laten de resultaten ook bewijs zien dat sprake lijkt van zowel directe als indirecte

DC. O_2 moleculen met lage E_i lijken te reageren via een indirect mechanisme. Het molecuul blijft in een indirect mechanisme eerst in moleculaire vorm op het Cu(111) oppervlakte hangen, waarna het pas na enkele botsingen tot volledige dissociatie overgaat. Bij toenemende E_i neemt de indirecte reactiekans initieel toe tot een maximum bereikt is, waarna de indirecte reactiekans weer afneemt. De kans op directe DC blijft met hogere E_i wel verder toenemen waardoor er een plateau optreedt in de totale berekende S_0 curve. De effecten van deze mechanismes en uitsluitel ten aanzien van de discussie over deze mechanismes tussen experimentatoren kunnen pas echt begrepen en verkregen worden als de effecten van oppervlakteatoombewegingen en oppervlaktetemperatuur in een toekomstig model daadwerkelijk worden meegenomen.

Al met al resulteert het gebruik van een afgeschermd hybride-VdW UC-DF in een verbetering voor de beschrijving van molecuul-metaal reacties met $E_{LO} < 7$ eV. Hierbij lijkt het mogelijk om in de toekomst tot een DF te komen die de $O_2 + Cu(111)$ reactie met hoge nauwkeurigheid kan beschrijven. Vervolgens zou een DF dan door middel van nieuwe technieken die verder gaan dan de BOSO benadering eindelijk uitsluitel kunnen geven in de discussie over de bestaande mechanismes die van toepassing zijn op de reactie. Vooralsnog lijkt de kans echter wel klein dat een BOSO gebaseerde DFT methode ook in staat zal zijn om de reactie van O_2 met Al(111) met hoge nauwkeurigheid te beschrijven. Ook blijft de benodigde rekenkracht voor het toepassen van afgeschermd hybride berekeningen een probleem dat verholpen zal moeten worden als deze methode op grotere schaal toegepast moet worden. Alhoewel de NZCV methode hierin kan helpen om een voorselectie te maken van UC-DFen, lijkt het vooralsnog niet als een-op-een vervanging voor ZCV berekeningen gebruikt te kunnen worden, waardoor het probleem van de hoge rekeneisen voor een PEO nog niet direct verholpen kunnen worden.