

Water at α -Alumina Surfaces: Energetics, Dynamics and Kinetics

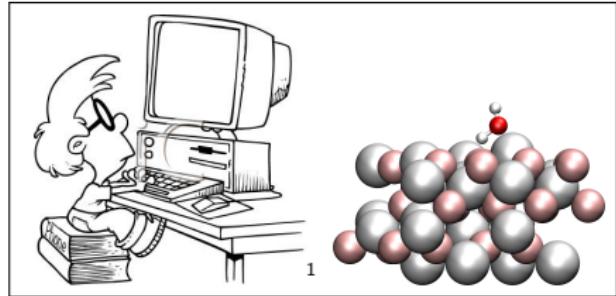
Disputation

Sophia L. Heiden



18.03.2019

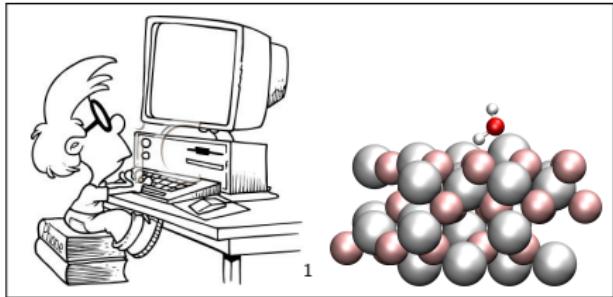
- Surface science, heterogene Katalyse
- Computerbasierte Modellierung von Prozessen



1

¹<https://goo.gl/images/tXHjDc>, ²<https://goo.gl/images/kAcRcR>

- Surface science, heterogene Katalyse
- Computerbasierte Modellierung von Prozessen



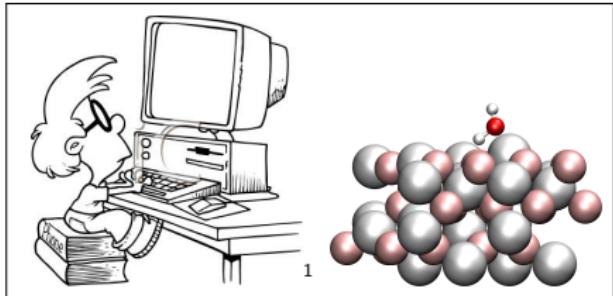
Anwendungen von Al_2O_3

- Rubinlaser
- Katalysator: Clausprozess
- Keramisches Material
- Abgase von Festtreibstoffraketen → Probennahme schwierig



¹<https://goo.gl/images/tXHjDc>, ²<https://goo.gl/images/kAcRcR>

- Surface science, heterogene Katalyse
- Computerbasierte Modellierung von Prozessen



Anwendungen von Al_2O_3

- Rubinlaser
- Katalysator: Clausprozess
- Keramisches Material
- Abgase von Festtreibstoffraketen → Probennahme schwierig

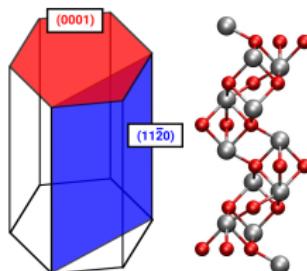


→ **Prozesse auf mikroskopischer Skala verstehen!**

¹<https://goo.gl/images/tXHjDc>, ²<https://goo.gl/images/kAcRcR>

- **Methodik**
- **H₂O@α-Al₂O₃(0001)**: Stabilität, Vibrationsfrequenzen und Reaktivität
- **H₂O@α-Al₂O₃(0001)**: Simulation von Molekularstrahlexperimenten mit AIMD
- **H₂O@α-Al₂O₃(11̄20)**: Stabilität und Vibrationsfrequenzen

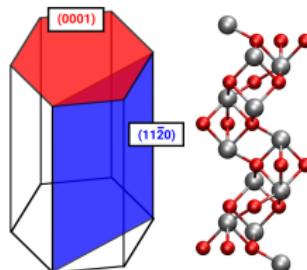
Aufbau und Eigenschaften von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



- hexagonale Zelle
- (2×2) Superzelle

Schema und Einheitszelle

Aufbau und Eigenschaften von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



- hexagonale Zelle
- (2×2) Superzelle

Schema und Einheitszelle



Al_2O_3 -Probe (FHI Berlin)



Smaragd (Cr/V); Rubin (Cr)^a

^a<https://goo.gl/images/ZXweQe>, <https://goo.gl/images/rcqUkB>

Methodik

- Periodische *slab*-Rechnungen
- \vec{k} -Raum
- *Standardmodell*: Dichtefunktionaltheorie mit Basis aus ebenen Wellen
- Dichtefunktionaltheorie (DFT) vs. Wellenfunktionstheorie (HF, LMP2)

$$\mathbf{F}^{\vec{k}} \vec{C}_n^{\vec{k}} = \mathbf{S}^{\vec{k}} \vec{C}_n^{\vec{k}} \varepsilon_n^{\vec{k}}$$

Methodik

- Periodische *slab*-Rechnungen
- \vec{k} -Raum
- *Standardmodell*: Dichtefunktionaltheorie mit Basis aus ebenen Wellen
- Dichtefunktionaltheorie (DFT) vs. Wellenfunktionstheorie (HF, LMP2)

$$\mathbf{F}^{\vec{k}} \vec{C}_n^{\vec{k}} = \mathbf{S}^{\vec{k}} \vec{C}_n^{\vec{k}} \varepsilon_n^{\vec{k}}$$

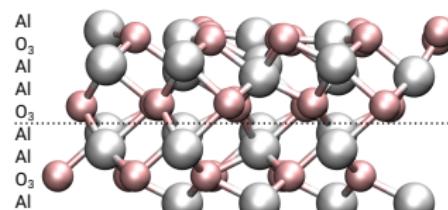
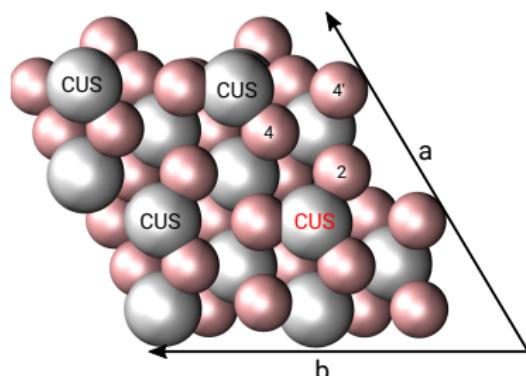
- Basis: ebene Wellen (PW) vs. atomzentrierte Orbitale (AO)
- Funktionale PBE und B3LYP
- Dispersionskorrekturen (D2/D3)



Methodik: Eigenschaften

- Geometrien
- Adsorptionsenergien
- Vibrationsfrequenzen (am Γ -Punkt)
- Barrierenhöhen mit Nudged Elastic Band (NEB)
- Dynamische Prozesse mit *Ab initio* Molekulardynamik

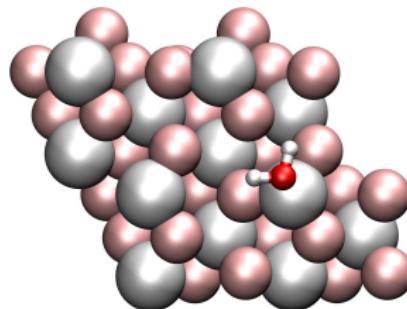
Modell der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ Oberfläche



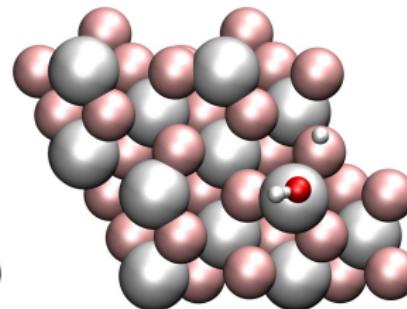
- Optimierte Struktur (UHV 0 K)
- Al terminierte Oberfläche
- 4 CUS Al Atome, 12 dreifach-koordinierte O Atome
- (2 × 2) Superzelle

H_2O -Adsorption

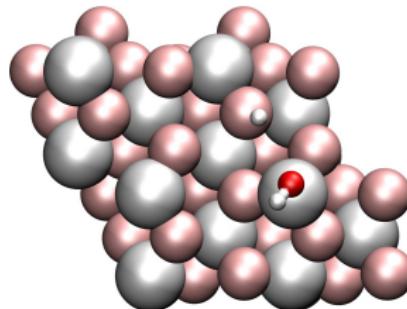
- Stabilste adsorbierte Spezies, 1/4 Bedeckung



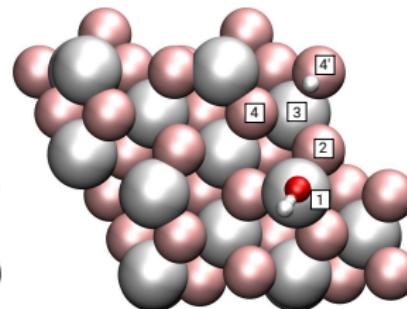
(a) mol



(b) 1-2



(c) 1-4



(d) 1-4'

Adsorptionsenergien

Adsorptionsenergien E_{ads} in eV.

Basis	Methode	mol	1-4 diss
PW	PW91 ¹	-1.25	-1.25
	PW91+D2 ¹	-1.40	-1.45
	PBE+D2	-1.31	-1.21

¹ *J. Phys. Chem. C* **116**, 26829 (2012)

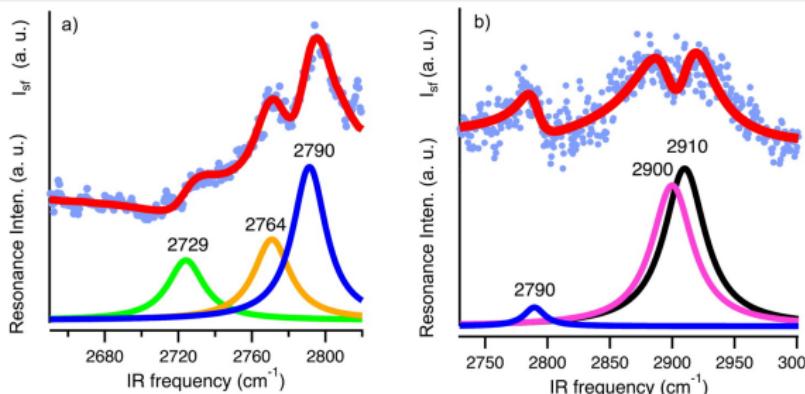
Adsorptionsenergien

Adsorptionsenergien E_{ads} in eV.

Basis	Methode	mol	1-4 diss
PW	PW91 ¹	-1.25	-1.25
	PW91+D2 ¹	-1.40	-1.45
	PBE+D2	-1.31	-1.21
AO	PBE+D3	-1.41	-1.32
	B3LYP+D3	-1.43	-1.40
	HF	-1.14	-1.19
	LMP2	-1.34	-1.26

¹J. Phys. Chem. C **116**, 26829 (2012)

Vibrationsfrequenzen der Dissozierten Wasserspezies



J. Phys. Chem. C 2014, 118, 13623–13630.

$\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , gerechnet für deuteriertes Wasser.

Streckschw.	B3LYP+D3/AO	Exp.
1-2 OD _{surf}	2697	2729
1-4 OD _{surf}	2715	2764
1-4 OD _{ads}	2873	2900
1-2 OD _{ads}	2883	2910

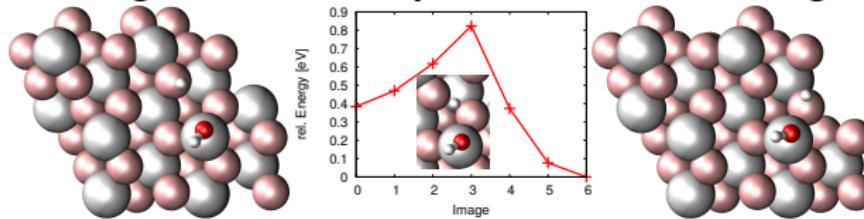
Relative Vibrationsfrequenzen

 $\Delta\tilde{\nu}$ der dissozierten Wasserspezies in cm^{-1} .

Streckschw.	AO		PW	Exp.
	PBE+D3	B3LYP+D3	PBE+D2	
1-2 OD _{ads} –1-2 OD _{surf}	212	186	181	191
1-2 OD _{ads} –1-2 OD _{ads}	187	168	163	146
1-2 OD _{ads} –1-4 OD _{surf}	13	10	15	10

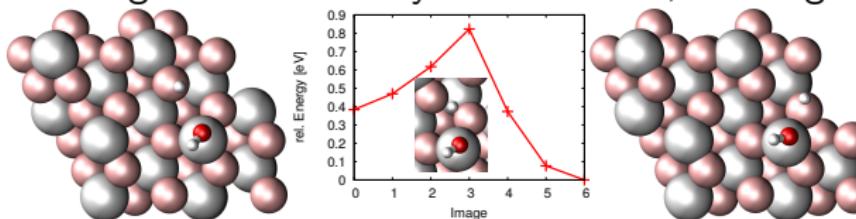
Aktivierungsbarrieren mit Hybridfunktionalen und LMP2

- GGA Funktionale (hier PBE) unterschätzen Aktivierungsbarrieren → Hybridfunktional, Störungstheorie



Aktivierungsbarrieren mit Hybridfunktionalen und LMP2

- GGA Funktionale (hier PBE) unterschätzen Aktivierungsbarrieren → Hybridfunktional, Störungstheorie



$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger(T)/(k_B T)}$$

Methode	B3LYP+D3/AO	LMP2/AO	PBE+D2/PW
ΔE^\ddagger [eV]	0.69	0.60	0.44
$\Delta G^\ddagger(300\text{K})$ [eV]	0.58	0.49*	0.29
$k(300\text{K})$ [s^{-1}]	1.2×10^3	$3.7 \times 10^{4*}$	9.1×10^7

* Beitrag der Schwingungen ist abgeschätzt durch B3LYP+D3.

S. Heiden, D. Usyat, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. C* **2019**, accepted

Motivation: (0001) Molekularstrahlexperiment

Aufbringen von Wasser auf die Oberfläche:

- MBS (molecular beam source) vs. Pinhole Dosing
- UHV, Molekularstrahl auf Oberfläche vs. Wasser mit hohem Druck
- Nicht-Gleichgewichtsbedingungen vs. Gleichgewichtssituation
- **Erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit mit MBS**

Motivation: (0001) Molekularstrahlexperiment

Aufbringen von Wasser auf die Oberfläche:

- MBS (molecular beam source) vs. Pinhole Dosing
- UHV, Molekularstrahl auf Oberfläche vs. Wasser mit hohem Druck
- Nicht-Gleichgewichtsbedingungen vs. Gleichgewichtssituation
- **Erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit mit MBS**

-
- Modellieren des Adsorptions-/Dissoziationsprozesses mit *ab initio* Molekulardynamik Simulationen
 - Verschiedene Oberflächen- und Strahlenmodelle

Motivation: (0001) Molekularstrahlexperiment

Aufbringen von Wasser auf die Oberfläche:

- MBS (molecular beam source) vs. Pinhole Dosing
- UHV, Molekularstrahl auf Oberfläche vs. Wasser mit hohem Druck
- Nicht-Gleichgewichtsbedingungen vs. Gleichgewichtssituation
- **Erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit mit MBS**

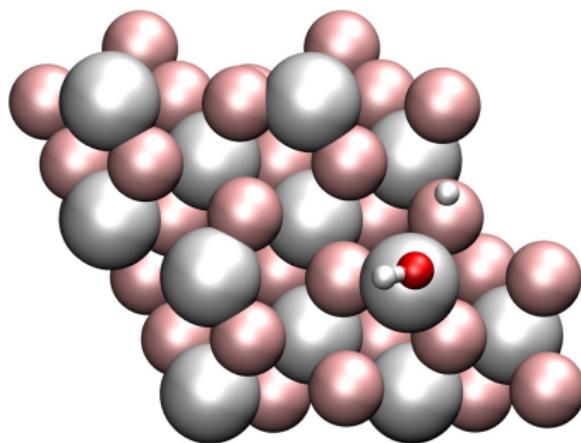
-
- Modellieren des Adsorptions-/Dissoziationsprozesses mit *ab initio* Molekulardynamik Simulationen
 - Verschiedene Oberflächen- und Strahlenmodelle

Heiden, S.; Wirth, J.; Campen, R. K.; Saalfrank, P., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (27), 15494–15504.

(0001) Oberflächen- und Strahlenmodelle

Oberflächenmodelle

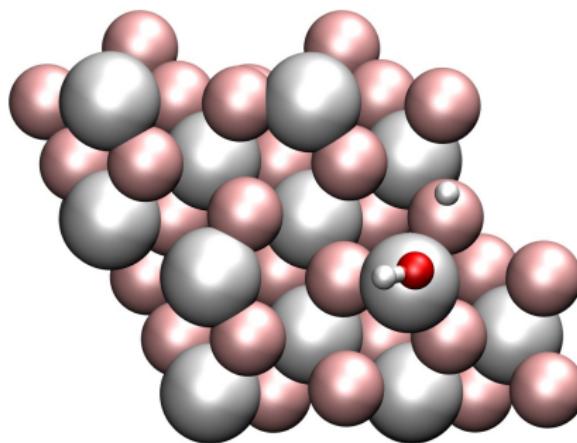
- Reine Oberfläche bei 0 und 300 K
- Präadsorbierte Oberfläche bei 0 und 300 K



(0001) Oberflächen- und Strahlenmodelle

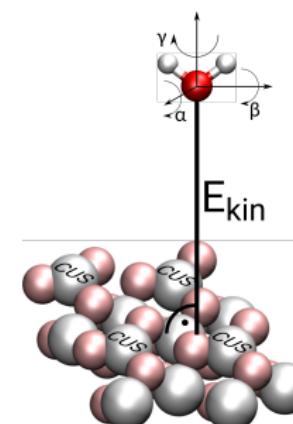
Oberflächenmodelle

- Reine Oberfläche bei 0 und 300 K
- Präadsorbierte Oberfläche bei 0 und 300 K



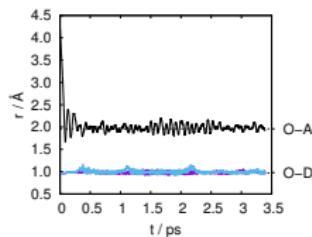
Strahlenmodelle

- starres Wassermolekül
- $(\text{D}_2\text{O})_4$ Cluster
- Rotatorisch/Vibratorisch angeregtes Wasser

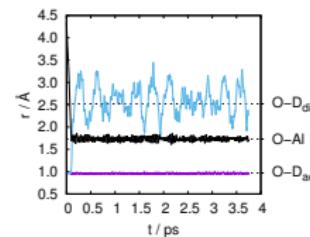


Adsorption und Dissoziationsprozess

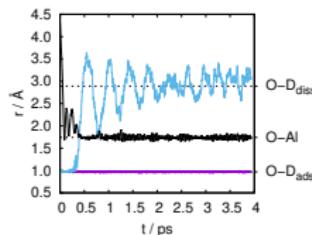
Beispieltrajektorien für molekulare Adsorption, Dissoziation



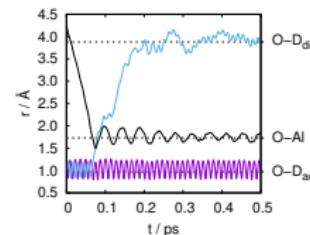
(e) molekulare Ads.



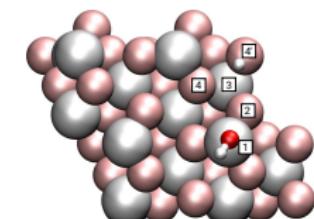
(f) 1-2 Diss.



(g) 1-4 Diss.

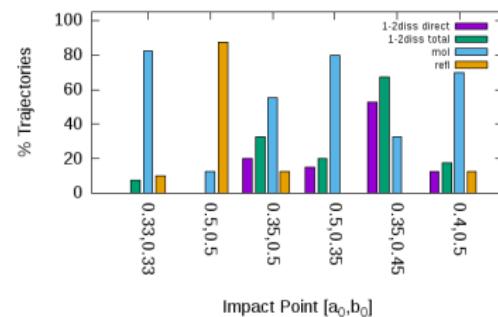


(h) 1-4' Diss.



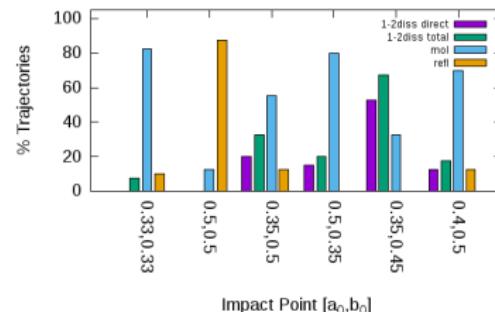
Dissoziations- und Adsorptionswahrscheinlichkeiten

Beispiel: Wahrscheinlichkeiten für starres Wasser, reine Oberfläche, dargestellt für Auftreffpunkte



Dissoziations- und Adsorptionswahrscheinlichkeiten

Beispiel: Wahrscheinlichkeiten für starres Wasser, reine Oberfläche, dargestellt für Auftreffpunkte



stark abhängig von

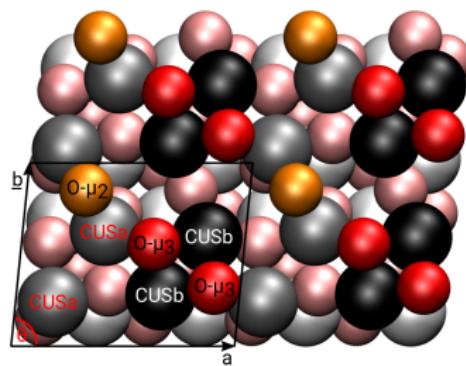
- Auftreffpunkt
- Temperatureffekte
- vorherige Bedeckung
- Schwingungsanregung

wenig abhängig von

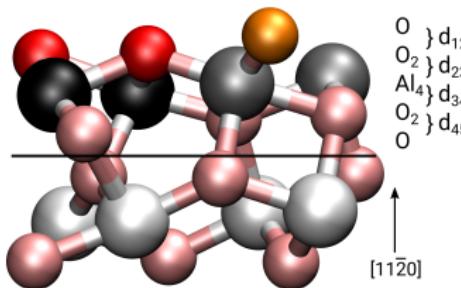
- Orientierung des Moleküls
- kinetischer Energie des Strahls
- → Ausnahme:
Mindestenergie erforderlich

Heiden, S.; Wirth, J.; Campen, R. K.; Saalfrank, P., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (27), 15494–15504.

(11̄20) Oberfläche



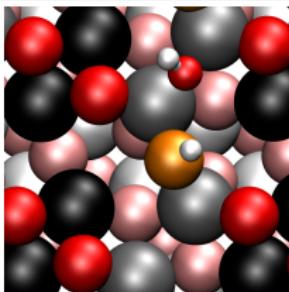
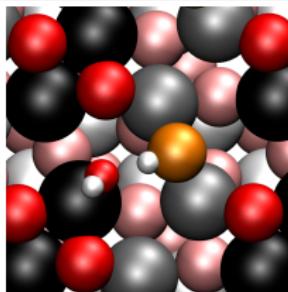
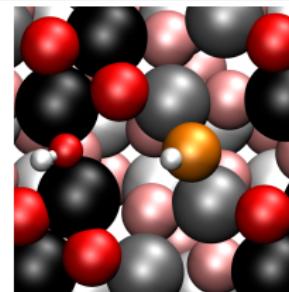
(11̄20) Oberfläche, Draufsicht



(11̄20) Seitenansicht

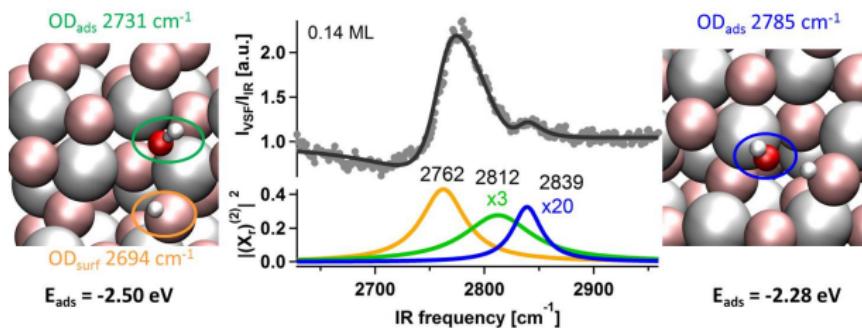
- Optimierte Struktur (UHV 0 K)
- 8 CUSa und 8 CUSb Al-Atome, 8 dreifach-koordinierte und 4 zweifach-koordinierte O-Atome

Wasseradsorption auf der (11̄20) Oberfläche

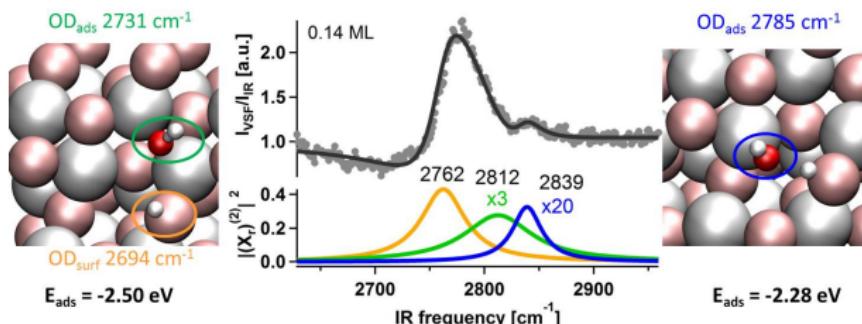
inter-CUSa||O- μ_2 CUSb||O- μ_2 inter-CUSb||O- μ_2

Adsorbierte Spezies	E_{ads} [eV]
CUSb	-1.78
inter-CUSa O- μ_2	-2.50
inter-CUSa O- μ_3	-1.67
CUSb O- μ_2	-2.28
CUSb O- μ_3	-1.19
inter-CUSb O- μ_2	-2.09
inter-CUSb O- μ_3	-1.89

Vibrationsfrequenzen der OD Spezies



Vibrationsfrequenzen der OD Spezies

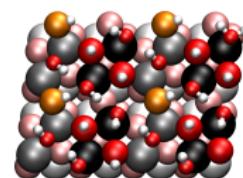
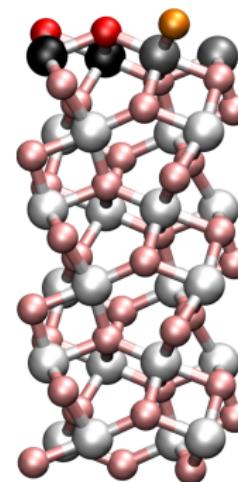
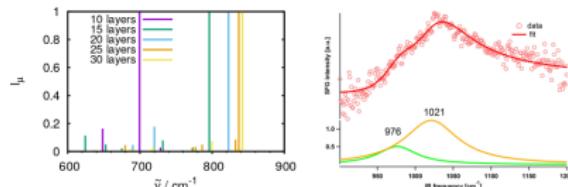


Spezies	$\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	[cm ⁻¹]
inter-CUSa O- μ_2 OD _{surf}	2694		2762		
inter-CUSa O- μ_2 OD _{ads}	2731	37	2812	50	
CUSb O- μ_2 OD _{ads}	2785	91	2839	77	

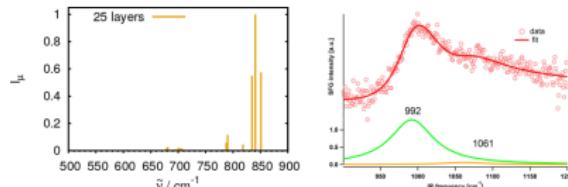
Heiden, S.; Yue, Y.; Kirsch, H.; Wirth, J.; Saalfrank, P.; Campen, R. K., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (12), 6573–6584.

Weitere Projekte

- Gitter Al-O Schwingungen



- Höhere Wasserbedeckungsgrade



Yue, Y.; Heiden, S.; Kirsch, H.; Wirth, J.; Campen, R. K.; Saalfrank, P., in preparation

Zusammenfassung

(0001) Oberfläche

- Neuberechnung von E_{ads}
- Annäherung ans Experiment bei der Berechnung von Vibrationsfrequenzen
- Verbesserung von Barrieren und Reaktionsraten

Zusammenfassung

(0001) Oberfläche

- Neuberechnung von E_{ads}
 - Annäherung ans Experiment bei der Berechnung von Vibrationsfrequenzen
 - Verbesserung von Barrieren und Reaktionsraten
 - MBS Experiment erfolgreich simuliert
 - Erhöhte Dissoziation konnte verstanden werden
 - Mechanismus der Wasseradsorption/dissoziation aufgeklärt
-

Zusammenfassung

(0001) Oberfläche

- Neuberechnung von E_{ads}
- Annäherung ans Experiment bei der Berechnung von Vibrationsfrequenzen
- Verbesserung von Barrieren und Reaktionsraten
- MBS Experiment erfolgreich simuliert
- Erhöhte Dissoziation konnte verstanden werden
- Mechanismus der Wasseradsorption/dissoziation aufgeklärt

(1120) Oberfläche

- Verhalten und Adsorptionsenergien von Wasser auf der Oberfläche
- Vibrationsfrequenzen von Wasser(-spezies)

Danksagung

- Prof. Dr. Peter Saalfrank
- Prof. Dr. Beate Paulus (FU Berlin)
- PD Dr. Tillmann Klamroth
- Dr. R. K. Campen & Yanhua Yue (FHI Berlin)
- Dr. Denis Usvyat (HU Berlin)
- AG TC, speziell: Dr. Jan Götze, G. Melani, Dr. J. Wirth, Dr. R. Włodarczyk, Spaßraum 2

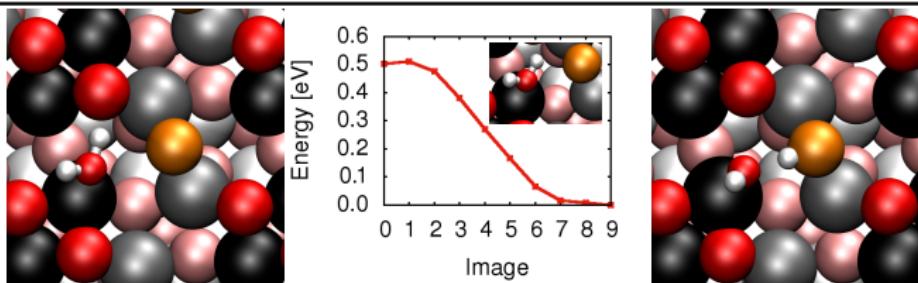


ANHANG

Dissoziations- und Diffusionsreaktionen

$$\text{Eyring Gleichung: } k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/(k_B T)}$$

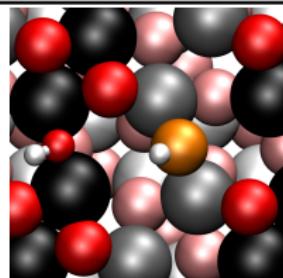
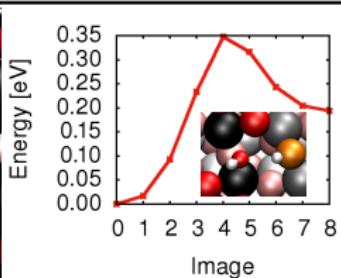
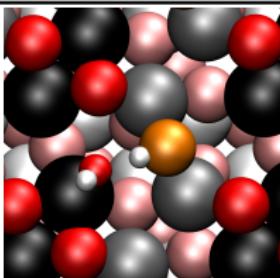
Reaktionstyp		$\Delta E^\ddagger [\text{eV}]$	$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) [\text{eV}]$	$k(300 \text{ K}) [\text{s}^{-1}]$
H ₂ O Dissoziation	<i>D-I</i>	0.01	0.002	5.76×10^{12}
OH-Diffusion	<i>Df-OH-III</i>	0.35	0.39	1.88×10^6
	<i>Df-OH-IV</i>	1.07	1.10	2.41×10^{-6}
H-Diffusion	<i>Df-H-V</i>	1.65	1.49	4.90×10^{-13}
	<i>Df-H-VI</i>	1.05	0.94	1.05×10^{-3}



Dissoziations- und Diffusionsreaktionen

$$\text{Eyring Gleichung: } k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/(k_B T)}$$

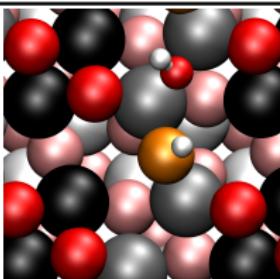
Reaktionstyp		ΔE^\ddagger [eV]	$\Delta G^\ddagger(300\text{ K})$ [eV]	$k(300\text{ K})$ [s ⁻¹]
H ₂ O Dissoziation	<i>D-I</i>	0.01	0.002	5.76×10^{12}
OH-Diffusion	<i>Df-OH-III</i>	0.35	0.39	1.88×10^6
	<i>Df-OH-IV</i>	1.07	1.10	2.41×10^{-6}
H-Diffusion	<i>Df-H-V</i>	1.65	1.49	4.90×10^{-13}
	<i>Df-H-VI</i>	1.05	0.94	1.05×10^{-3}



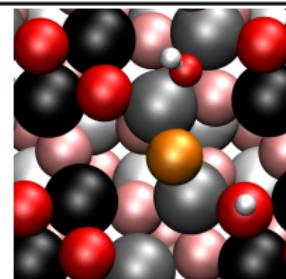
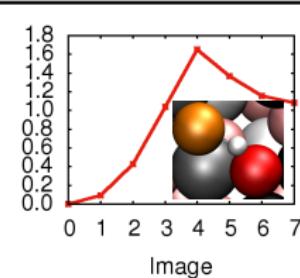
Dissoziations- und Diffusionsreaktionen

$$\text{Eyring Gleichung: } k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/(k_B T)}$$

Reaktionstyp		ΔE^\ddagger [eV]	$\Delta G^\ddagger(300\text{ K})$ [eV]	$k(300\text{ K})$ [s ⁻¹]
H ₂ O Dissoziation	<i>D-I</i>	0.01	0.002	5.76×10^{12}
OH-Diffusion	<i>Df-OH-III</i>	0.35	0.39	1.88×10^6
	<i>Df-OH-IV</i>	1.07	1.10	2.41×10^{-6}
H-Diffusion	<i>Df-H-V</i>	1.65	1.49	4.90×10^{-13}
	<i>Df-H-VI</i>	1.05	0.94	1.05×10^{-3}



Energy [eV]



Dissoziations- und Diffusionsreaktionen II

Energie- und freie Energiedifferenzen:

$$\Delta E = E(\text{product}) - E(\text{educt}), \Delta E^\ddagger = E^\ddagger - E(\text{educt}),$$

entsprechend für G , jeweils in eV. Thermodynamische

Eigenschaften gegeben bei $T = 300\text{ K}$. k ist die Reaktionsrate
gemäß Eyring, in s^{-1} .

Reaktionstyp		ΔE	ΔG	ΔE^\ddagger	ΔG^\ddagger	k
H ₂ O-Diss.	D-I	-0.50	-0.52	0.01	0.002	5.76×10^{12}
	D-II	0.59	0.53	n.f.	n.f.	n.f.
OH-Diff.	Df-OH-III	0.19	0.22	0.35	0.39	1.88×10^6
	Df-OH-IV	-0.21	-0.13	1.07	1.10	2.41×10^{-6}
H-Diff.	Df-H-V	1.08	1.04	1.65	1.49	4.90×10^{-13}
	Df-H-VI	-0.06	-0.07	1.05	0.94	1.05×10^{-3}

OD-Frequenzen auf der (0001) Oberfläche

Harmonische und anharmonische Wellenzahlen für OD Stretschwingungen ($\text{D}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$), berechnet mit PBE und B3LYP mit D3 Korrekturen mit AO Basissatz 7, verglichen mit harmonischen PBE+D2/PW Werten (Rechnungen von Dr. J. Wirth (Doktorarbeit 2014)) und experimentellen SFG Daten. Alle Werte in cm^{-1} .

stretch	PBE/AO		B3LYP/AO		PBE/PW	Exp. $\tilde{\nu}$
	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{anh}}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{anh}}$	$\tilde{\nu}$	
mol: OD ₁	2657	2562	2747	2650	2664	-
mol: OD ₂	2539	2490	2627	2584	2550	-
1-2: OD _{surf}	2596	2521	2697	2623	2629	2729
1-2: OD _{ads}	2808	2727	2883	2805	2810	2910
1-4: OD _{surf}	2621	2531	2715	2631	2647	2764
1-4: OD _{ads}	2795	-	2873	2788	2795	2900

OD-Frequenzen auf der (11 $\bar{2}$ 0) Oberfläche

Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der Streckschwinungen für beide Arten von OD-Gruppen auf der (11 $\bar{2}$ 0) Oberfläche für die drei stabilsten Spezies (10-lagiges Slabmodell). Frequenzen wurden mit CRYSTAL, B3LYP+D3 und PBE+D3 mit Basissatz 7 gerechnet. Wellenzahlen inklusive anharmonischen Korrekturen $\tilde{\nu}_{\text{anh}}$ sind auch gezeigt. PW Ergebnisse mit VASP wurden mit PBE+D2 erhalten.

stretch	PBE/AO		B3LYP/AO		PBE/PW	Exp
	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{anh}}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{anh}}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$
iCa2: OD _{surf}	2682	2599	2773	2695	2694	2762
iCa2: OD _{ads}	2728	2644	2811	2729	2731	2812
Cb2: OD _{surf}	1658	1310	2019	1722	1711	-
Cb2: OD _{ads}	2769	2687	2843	2765	2785	2839
iCb2: OD _{surf}	2657	2569	2778	2694	2689	-
iCb2: OD _{ads}	2688	2595	2777	2689	2692	-