

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

Disputation

Sophia L. Heiden



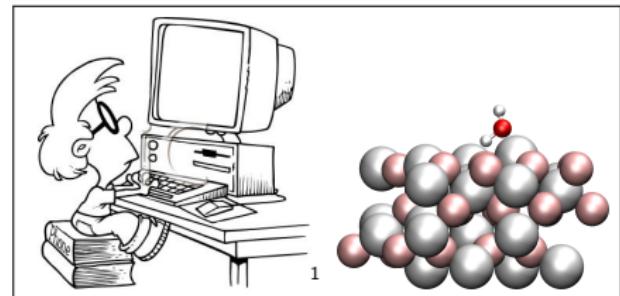
18.03.2019

Untersuchung von Wasser auf α -Aluminiumoxid Oberflächen:

- **Motivation**
- **Methodik**
- **$H_2O@{\alpha\text{-}Al}_2O_3(0001)$:** Stabilität, Vibrationsfrequenzen und Reaktivität
- **$H_2O@{\alpha\text{-}Al}_2O_3(0001)$:** Simulation von Molekularstrahlexperimenten mit AIMD
- **$H_2O@{\alpha\text{-}Al}_2O_3(11\bar{2}0)$:** Stabilität, Reaktivität und Vibrationsfrequenzen
- **Zusammenfassung und Ausblick**

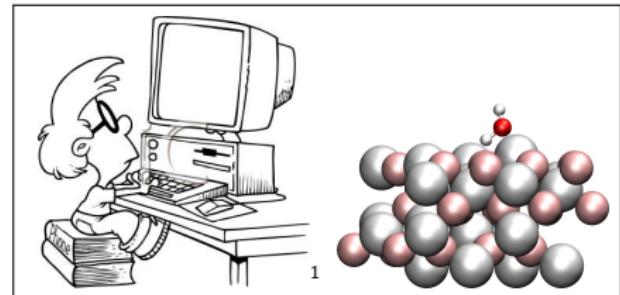
Motivation

- Oberflächenwissenschaft,
Katalyse
- Computerbasierte
Modellierung von Prozessen



Motivation

- Oberflächenwissenschaft,
Katalyse
- Computerbasierte
Modellierung von Prozessen



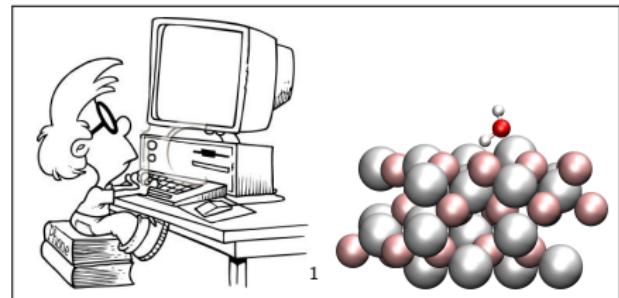
Anwendungen von Al_2O_3

- Rubinlaser
- Katalysator: Clausprozess
- Keramisches Material
- Abgase von Festtreibstoffraketen



Motivation

- Oberflächenwissenschaft,
Katalyse
- Computerbasierte
Modellierung von Prozessen



Anwendungen von Al_2O_3

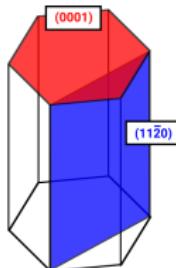
- Rubinlaser
- Katalysator: Clausprozess
- Keramisches Material
- Abgase von Festtreibstoffraketen



→ Prozesse auf mikroskopischer Skala verstehen!

¹ <https://mbtskoudsalg.com/images/scientist-clipart-nerd.jpg>, ² <https://external-preview.redd.it/raUdEwh8-J01prs80mqdLGG-sVTfg-80YXxwnfwVRtY.jpg?r=science&s=eabf5472b6d7a49b7a66ebfecade4f2b9d49dc2f>

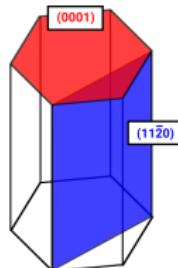
Eigenschaften von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



Schematischer Aufbau der (0001)
und (11\bar{2}0) Oberflächenschnitte

- Hart
- Isolator
- Nicht-korrosiv
- Weißer Feststoff, Verfärbung durch Unreinheiten

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



Schematischer Aufbau der (0001)
und (11 $\bar{2}$ 0) Oberflächenschnitte

- Hart
- Isolator
- Nicht-korrosiv
- Weißer Feststoff, Verfärbung
durch Unreinheiten



Al_2O_3 -Probe des experimentellen
Aufbaus (FHI Berlin)



Smaragd (grün, Cr/V); Rubin (rot,
Cr)

Methodik

- Elektronenstrukturrechnungen (KS-DFT, HF, LMP2)

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 + v_{ext}(\vec{r}_1) + v_H(\vec{r}_1) + v_{xc}(\vec{r}_1) \right) \psi_i^{KS}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}_1)$$

Methodik

- Elektronenstrukturrechnungen (KS-DFT, HF, LMP2)

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 + v_{ext}(\vec{r}_1) + v_H(\vec{r}_1) + v_{xc}(\vec{r}_1)\right) \psi_i^{KS}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}_1)$$

- Schwingungsfrequenzen (harmonische Näherung)

$$\mathbf{H}\vec{A}_i = \lambda_i \vec{A}_i; \quad \omega_i = \sqrt{\lambda_i}$$

Methodik

- Elektronenstrukturrechnungen (KS-DFT, HF, LMP2)

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 + \nu_{ext}(\vec{r}_1) + \nu_H(\vec{r}_1) + \nu_{xc}(\vec{r}_1)\right) \psi_i^{KS}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}_1)$$

- Schwingungsfrequenzen (harmonische Näherung)

$$\mathbf{H}\vec{A}_i = \lambda_i \vec{A}_i; \quad \omega_i = \sqrt{\lambda_i}$$

- *Ab-initio* Molekulardynamik

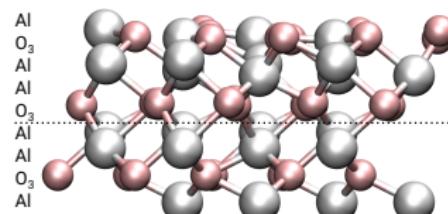
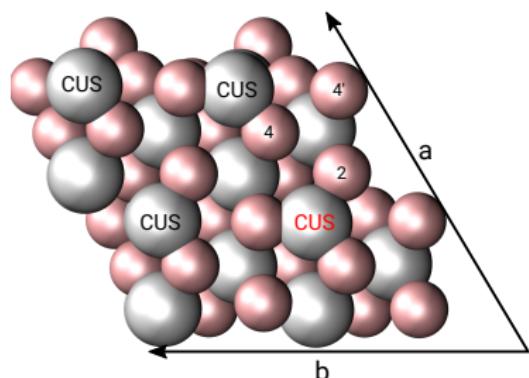
$$-\vec{\nabla}_A V(\{\vec{R}_i\}) = M_A \frac{d^2 \vec{R}_A(t)}{dt^2}$$

Methodik

- Periodische *slab* Rechnungen
- Funktionale PBE und B3LYP
- Dispersionskorrekturen
- HF und LMP2
- Basis aus ebenen Wellen (PW)
- Basis aus atomzentrierten Orbitalen (AO)



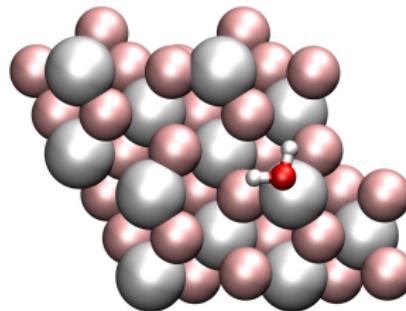
Model der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ Oberfläche



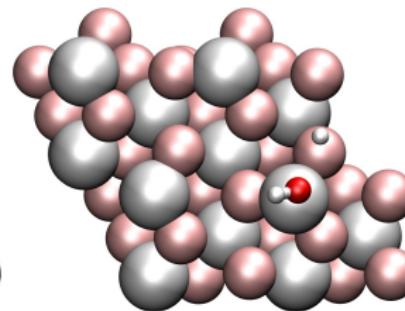
- UHV 0 K geometrieeoptimierte Struktur
- Al terminierte Oberfläche
- 4 CUS Al Atome, 12 dreifach-koordinierte O Atome

H_2O -Adsorption

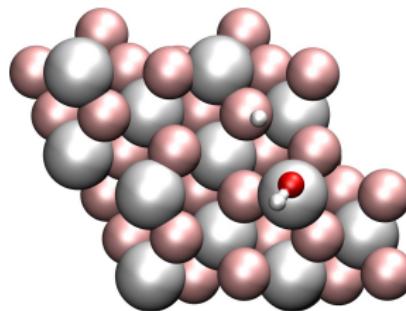
- Stabilste adsorbierte Spezies:



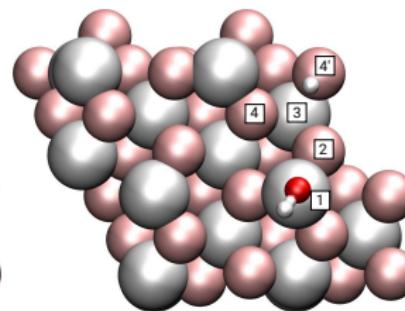
(a) mol



(b) 1-2



(c) 1-4



(d) 1-4'

Adsorptionsenergien

Adsorptionsenergien E_{ads} in eV der molekularen und der zwei dissozierten adsorbierten Spezies von H_2O auf der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ Oberfläche, Vergleich von plane wave Basis (PW) und Atomorbitalbasis (AO).

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{ads. Spezies}} - (E_{\text{freies Wassermolek\"ul}} + E_{\text{Oberfl\"ache}})$$

Basis	Methode	mol	1-2 diss	1-4 diss
PW	PW91	-1.25	-1.59	-1.25
	PW91+D2	-1.40	-1.81	-1.45
	PBE+D2	-1.31	-1.69	-1.21

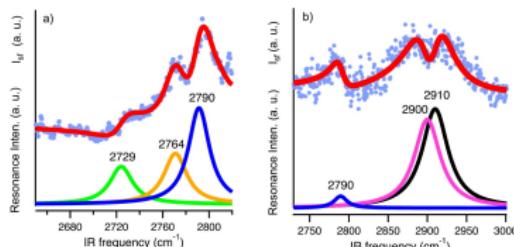
Adsorptionsenergien

Adsorptionsenergien E_{ads} in eV der molekularen und der zwei dissozierten adsorbierten Spezies von H_2O auf der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ Oberfläche, Vergleich von plane wave Basis (PW) und Atomorbitalbasis (AO).

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{ads. Spezies}} - (E_{\text{freies Wassermolek\"ul}} + E_{\text{Oberfl\"ache}})$$

Basis	Methode	mol	1-2 diss	1-4 diss
PW	PW91	-1.25	-1.59	-1.25
	PW91+D2	-1.40	-1.81	-1.45
	PBE+D2	-1.31	-1.69	-1.21
AO	PBE+D3	-1.41	-1.68	-1.32
	B3LYP+D3	-1.43	-1.81	-1.40
	HF	-1.14	-1.67	-1.19
	LMP2	-1.34	-1.69	-1.26

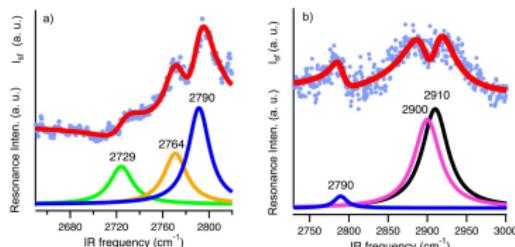
Vibrationsfrequenzen der Dissozierten Wasser Spezies



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

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

Vibrationsfrequenzen der Dissozierten Wasser Spezies



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

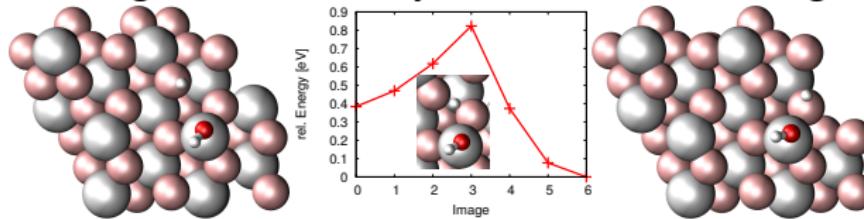
Streckschw.	B3LYP+D3/AO	Exp.
1-2 OD _{surf}	2697	2729
1-4 OD _{surf}	2715	2764
1-4 OD _{ads}	2873	2900
1-2 OD _{ads}	2883	2910

Vibrationsfrequenzen $\Delta\nu$ 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

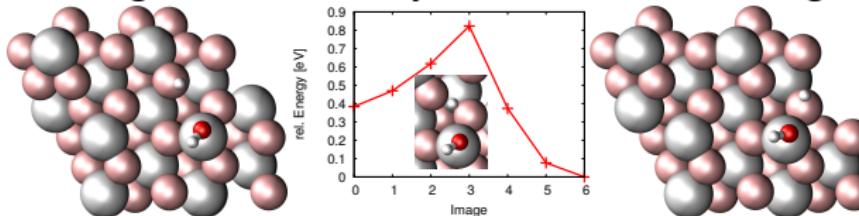
Aktivierungsbarrieren mit Hybridfunktionalen und LMP2

- 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 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 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:

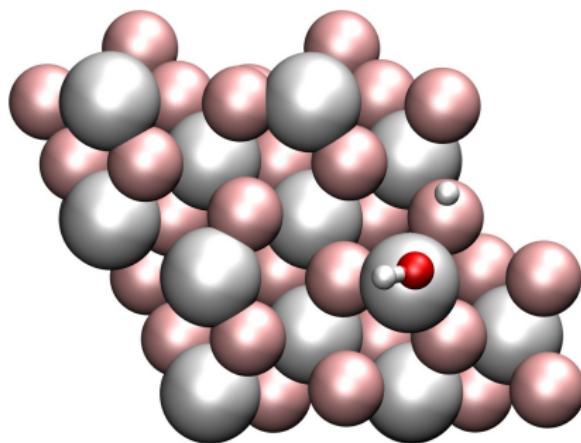
- MBS vs. Pinhole Dosing
 - UHV, Molekularstrahl auf Oberfläche vs. Wasser mit hohem Druck
 - Nicht-Gleichgewichtsbedingungen vs. Gleichgewichtssituation
 - Erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit mit MBS
-
- Modellieren des Adsorptions-/Dissoziationsprozesses mit *ab initio* Molekulardynamik Simulationen
 - Verschiedene Oberflächen- und Strahlenmodelle

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

(0001) Oberfläche und Strahlenmodelle

Oberflächenmodelle

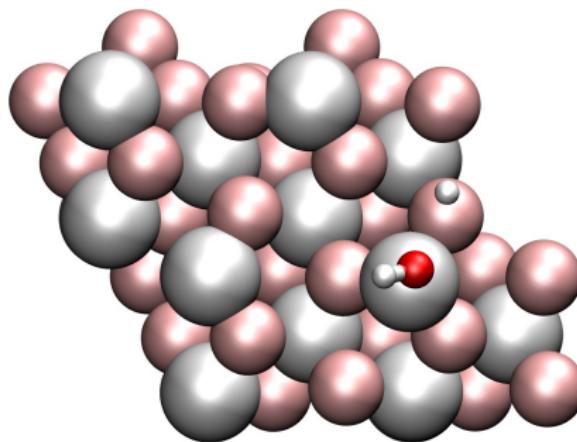
- Reine Oberfläche bei 0 and 300 K
- Präadsorbierte Oberfläche bei 0 und 300 K



(0001) Oberfläche und Strahlenmodelle

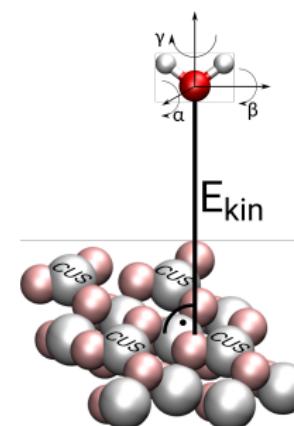
Oberflächenmodelle

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



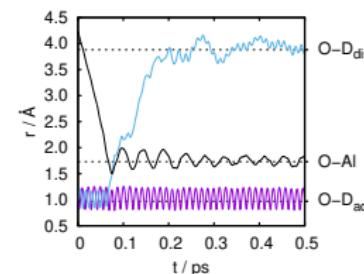
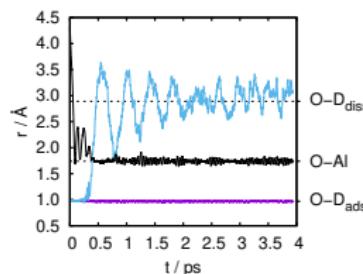
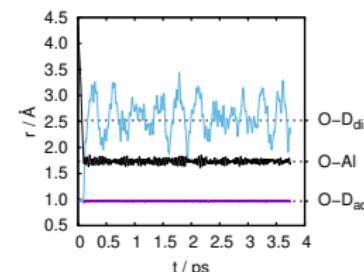
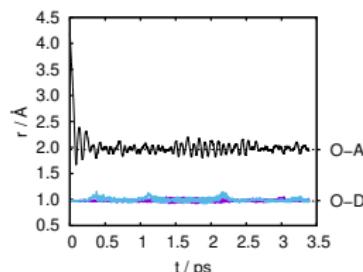
Strahlenmodelle

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

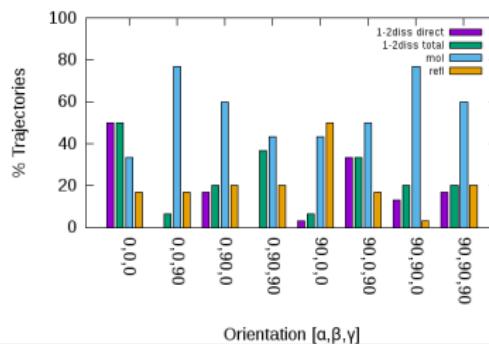
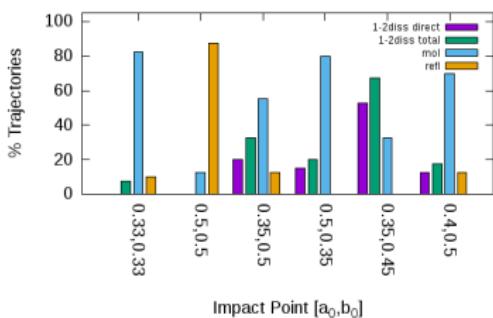


Adsorption und Dissoziationsprozess

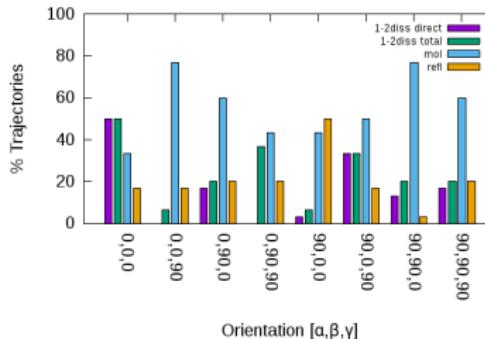
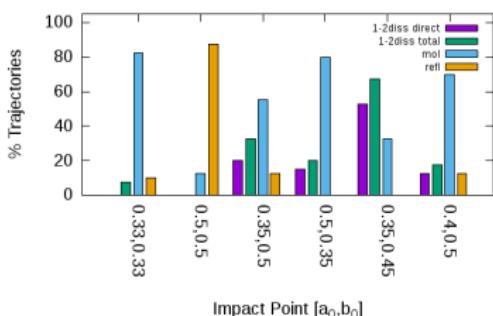
Beispieltrajektorien für molekulare Adsorption, Dissoziation



Dissoziations- und Adsorptionswahrscheinlichkeiten



Dissoziations- und Adsorptionswahrscheinlichkeiten



stark abhängig von

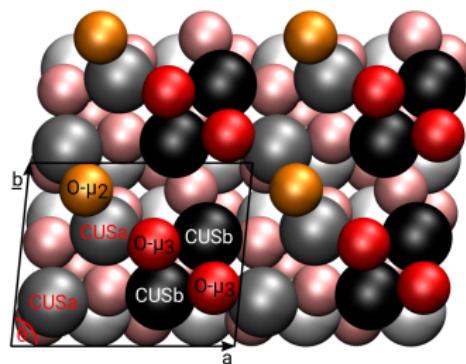
- Auftreffpunkt
- Temperatureffekte
- vorherige Bedeckung
- Schwingungsanregung

wenig abhängig von

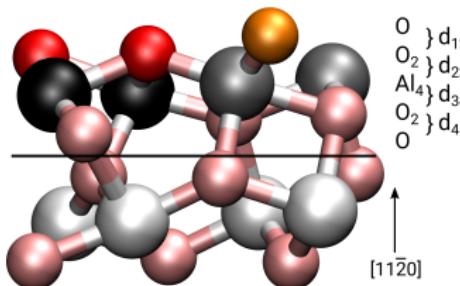
- Orientierung des Moleküls
- kinetischer Energie des Strahls
- → Ausnahme:
Mindestenergie erforderlich

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

(11̄20) Oberfläche

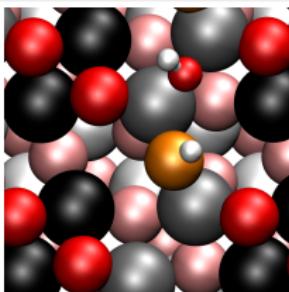
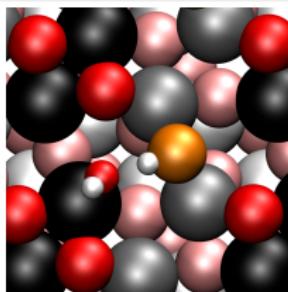
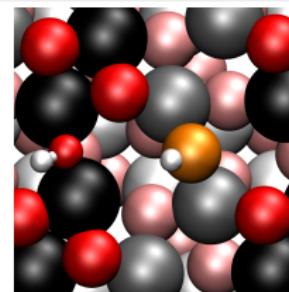


(11̄20) Oberfläche, Draufsicht



(11̄20) Seitenansicht

- UHV 0 K geometrieoptimierte Struktur
- O-I terminierte Oberfläche
- 8 CUSa und 8 CUSb Al-Atome, 8 dreifach-koordinierte und 4 zweifach-koordinierte O-Atome

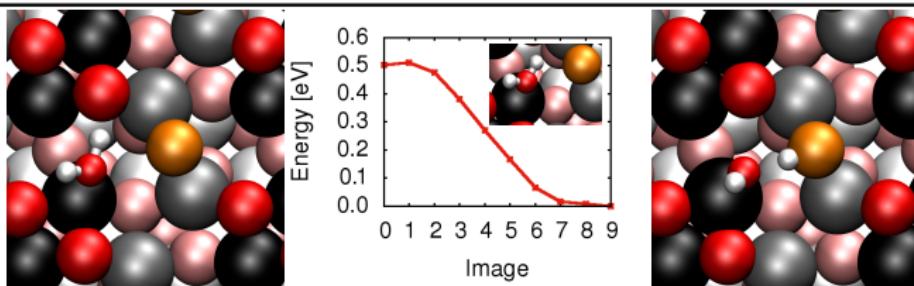
Wasseradsorption auf der $(11\bar{2}0)$ Oberflächeinter-CUSa||O- μ_2 CUSb||O- μ_2 inter-CUSb||O- μ_2

Adsorbierte Spezies	E_{ads}
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

Dissoziations- und Diffusionsreaktionen

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

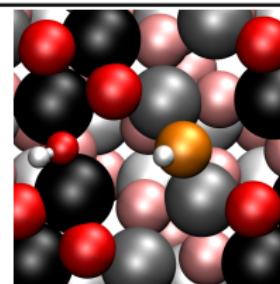
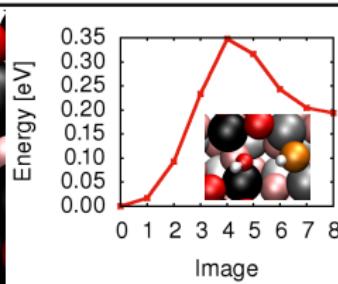
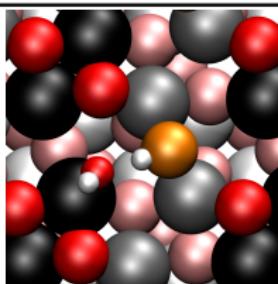
Reaktionstyp		ΔE^\ddagger (eV)	$\Delta G_{300\text{ K}}^\ddagger$ (eV)	$k_{300\text{ K}}(\text{s}^{-1})$
H ₂ O Dissoziation	<i>D-I</i>	0.01	0.002	5.76×10^{12}
OH-Diffusion	<i>Df-OH-III</i>	0.35	0.39	1.88×10^6
H-Diffusion	<i>Df-H-V</i>	1.65	1.49	4.90×10^{-13}



Dissoziations- und Diffusionsreaktionen

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

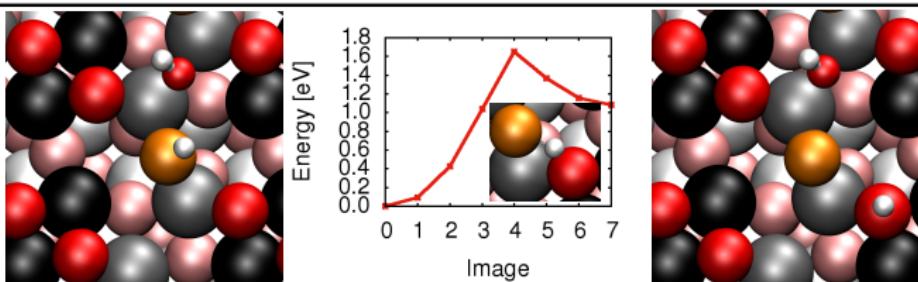
Reaktionstyp		ΔE^\ddagger (eV)	$\Delta G_{300\text{ K}}^\ddagger$ (eV)	$k_{300\text{ K}}$ (s ⁻¹)
H ₂ O Dissoziation	<i>D-I</i>	0.01	0.002	5.76×10^{12}
OH-Diffusion	<i>Df-OH-III</i>	0.35	0.39	1.88×10^6
H-Diffusion	<i>Df-H-V</i>	1.65	1.49	4.90×10^{-13}



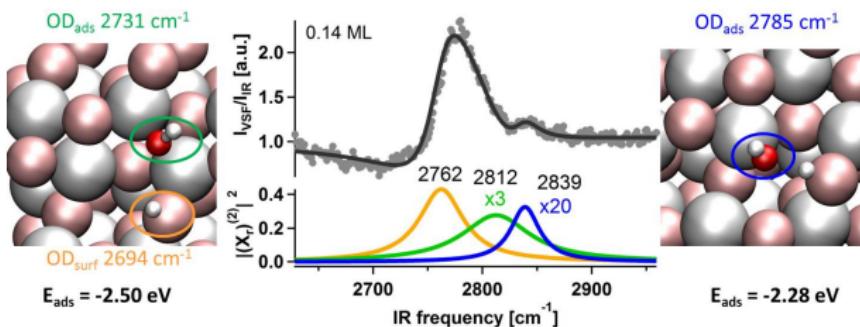
Dissoziations- und Diffusionsreaktionen

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

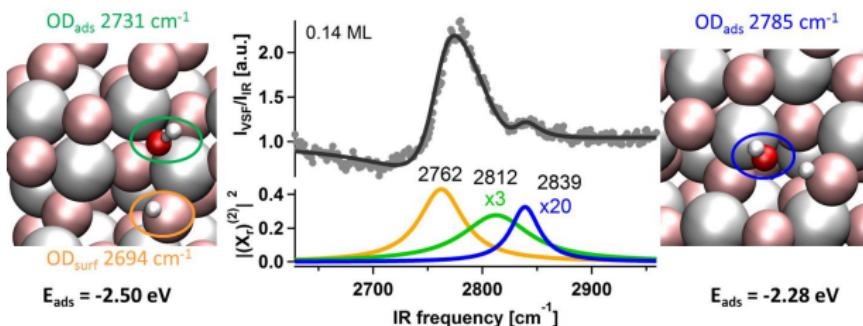
Reaktionstyp		ΔE^\ddagger (eV)	$\Delta G_{300\text{ K}}^\ddagger$ (eV)	$k_{300\text{ K}}$ (s ⁻¹)
H ₂ O Dissoziation	<i>D-I</i>	0.01	0.002	5.76×10^{12}
OH-Diffusion	<i>Df-OH-III</i>	0.35	0.39	1.88×10^6
H-Diffusion	<i>Df-H-V</i>	1.65	1.49	4.90×10^{-13}



Vibrationsfrequenzen der OD Spezies



Vibrationsfrequenzen der OD Spezies

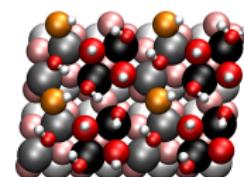
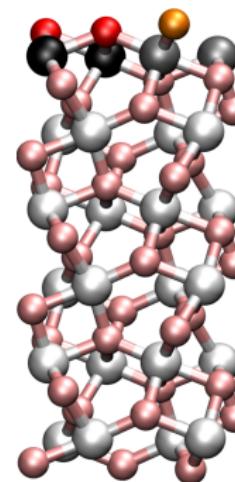
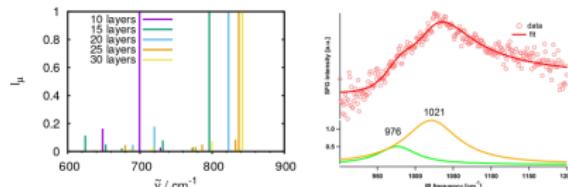


Spezies	$\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$
inter-CUSa O- μ_2 OD_{surf}	2694		2762	
inter-CUSa O- μ_2 OD_{ads}	2731	37	2812	50
CUSb O- μ_2 OD_{ads}	2785	91	2839	77

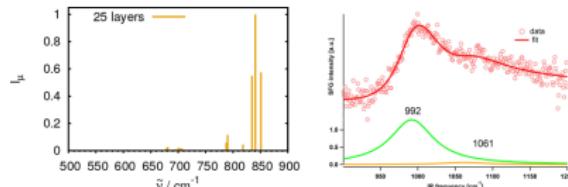
Heiden, S.; Yue, Y.; Kirsch, H.; Wirth, J.; Saalfrank, P.; Campen, R. K., *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (12), 6573–6584.

Weitere Projekte

- Gitter Al-O Schwingungen



- Höhere Wasserbedeckungsgrade



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

Zusammenfassung and Ausblick

(0001) Oberfläche

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

Zusammenfassung and Ausblick

(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 and Ausblick

(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

(11\bar{2}0) Oberfläche

- Verhalten und Adsorptionsenergien von Wasser auf der Oberfläche
- Analyse der Oberflächenreaktionen
- 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: G. Melani, Dr. J. Wirth, Dr. R. Włodarczyk, Spaßraum 2

