

# Water at $\alpha$ -Alumina Surfaces: Energetics, Dynamics and Kinetics

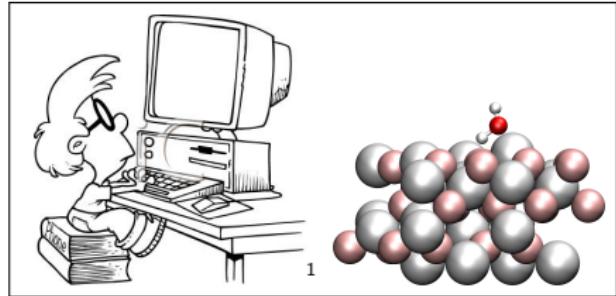
## Disputation

Sophia L. Heiden



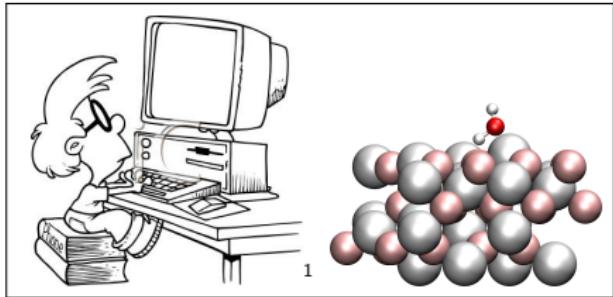
18.03.2019

- Surface science, heterogene Katalyse
- Computerbasierte Modellierung von Prozessen



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

- Surface science, heterogene Katalyse
- Computerbasierte Modellierung von Prozessen



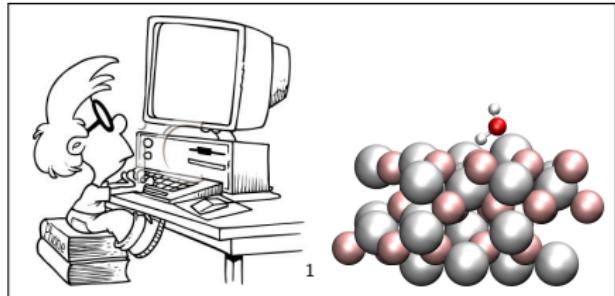
## Anwendungen von $\text{Al}_2\text{O}_3$

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



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

- Surface science, heterogene Katalyse
- Computerbasierte Modellierung von Prozessen



## Anwendungen von $\text{Al}_2\text{O}_3$

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

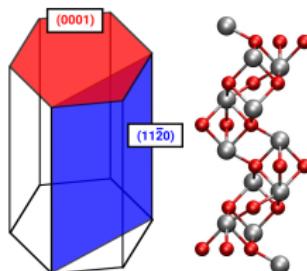


→ **Prozesse auf mikroskopischer Skala verstehen!**

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

- **Methodik**
- **H<sub>2</sub>O@α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)**: Stabilität, Vibrationsfrequenzen und Reaktivität
- **H<sub>2</sub>O@α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)**: Simulation von Molekularstrahlexperimenten mit AIMD
- **H<sub>2</sub>O@α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(11̄20)**: Stabilität und Vibrationsfrequenzen

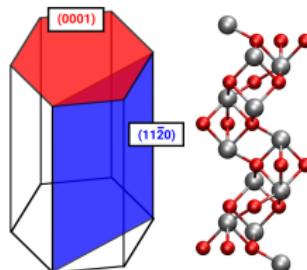
# Aufbau und Eigenschaften von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



- hexagonale Zelle
- $(2 \times 2)$  Superzelle

Schema und Einheitszelle

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

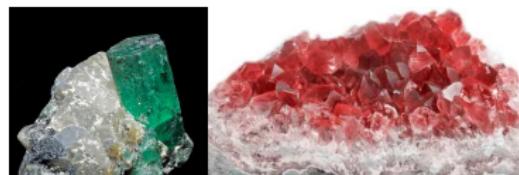


- hexagonale Zelle
- $(2 \times 2)$  Superzelle

Schema und Einheitszelle



$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe (FHI Berlin)



Smaragd (Cr/V); Rubin (Cr)<sup>a</sup>

<sup>a</sup><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)

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

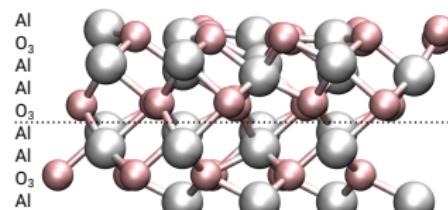
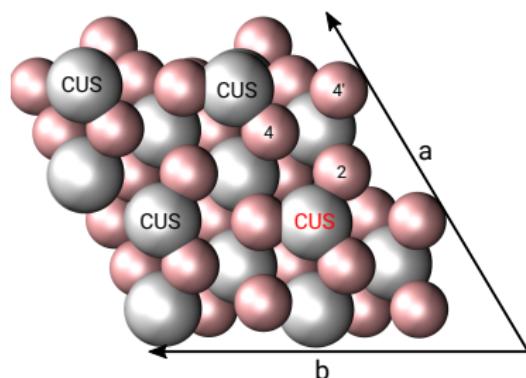
- Basis: ebene Wellen (PW) vs. atomzentrierte Orbitale (AO)
- Funktionale PBE und B3LYP
- Dispersionskorrekturen (D2/D3)



## Methodik: Eigenschaften

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

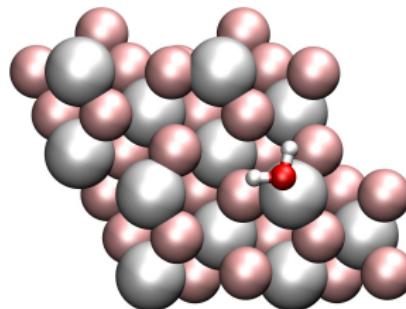
# Modell der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ Oberfläche



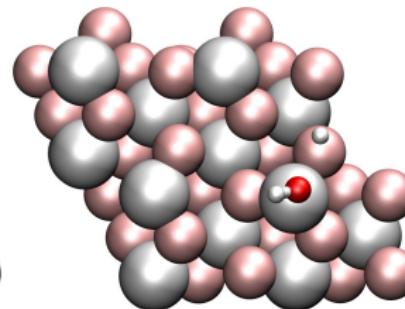
- Optimierte Struktur (UHV 0 K)
- Al terminierte Oberfläche
- 4 CUS Al Atome, 12 dreifach-koordinierte O Atome
- $(2 \times 2)$  Superzelle

# $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption

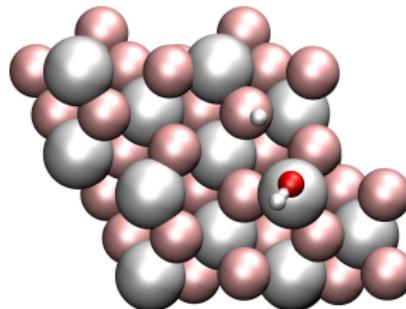
- Stabilste adsorbierte Spezies, 1/4 Bedeckung



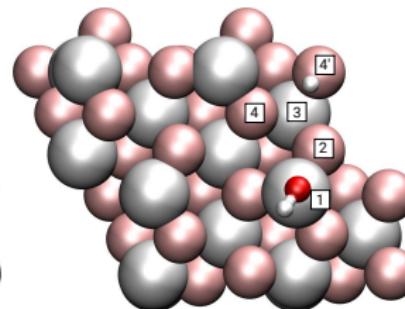
(a) mol



(b) 1-2



(c) 1-4



(d) 1-4'

## Adsorptionsenergien

Adsorptionsenergien  $E_{ads}$  in eV.

Basis	Methode	mol	1-4 diss
PW	PW91 <sup>1</sup>	<b>-1.25</b>	<b>-1.25</b>
	PW91+D2 <sup>1</sup>	-1.40	<b>-1.45</b>
	PBE+D2	<b>-1.31</b>	-1.21

<sup>1</sup> *J. Phys. Chem. C* **116**, 26829 (2012)

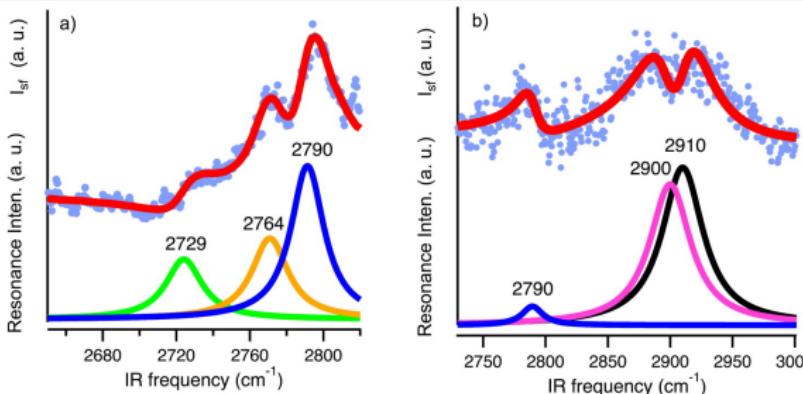
# Adsorptionsenergien

Adsorptionsenergien  $E_{\text{ads}}$  in eV.

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

<sup>1</sup>J. Phys. Chem. C **116**, 26829 (2012)

# Vibrationsfrequenzen der Dissozierten Wasserspezies



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

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

Streckschw.	B3LYP+D3/AO	Exp.
1-2 OD <sub>surf</sub>	2697	2729
1-4 OD <sub>surf</sub>	2715	2764
1-4 OD <sub>ads</sub>	2873	2900
1-2 OD <sub>ads</sub>	2883	2910

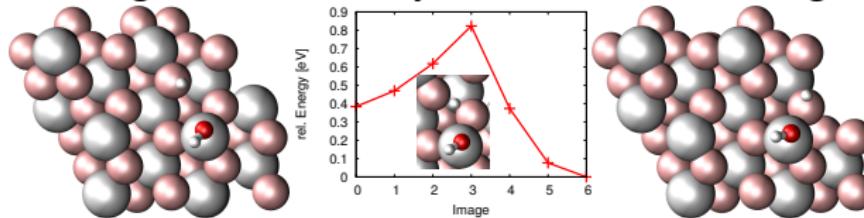
## Relative Vibrationsfrequenzen

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

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

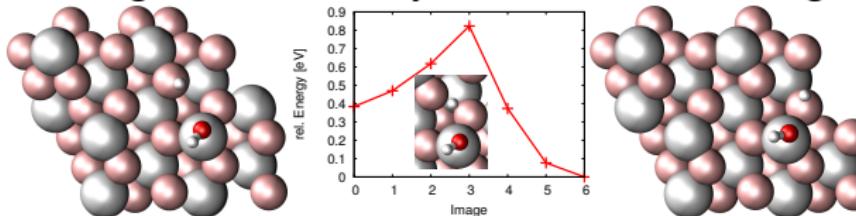
# Aktivierungsbarrieren mit Hybridfunktionalen und LMP2

- 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
$\Delta E^\ddagger$ [eV]	0.69	0.60	0.44
$\Delta G^\ddagger(300\text{K})$ [eV]	0.58	0.49*	0.29
$k(300\text{K})$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$1.2 \times 10^3$	$3.7 \times 10^{4*}$	$9.1 \times 10^7$

\* 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**

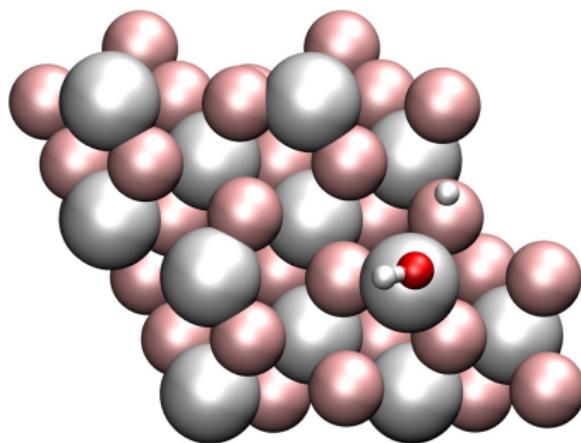
- 
- Modellieren des Adsorptions-/Dissoziationsprozesses mit *ab initio* Molekulardynamik Simulationen
  - Verschiedene Oberflächen- und Strahlenmodelle

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

# (0001) Oberflächen- und Strahlenmodelle

## Oberflächenmodelle

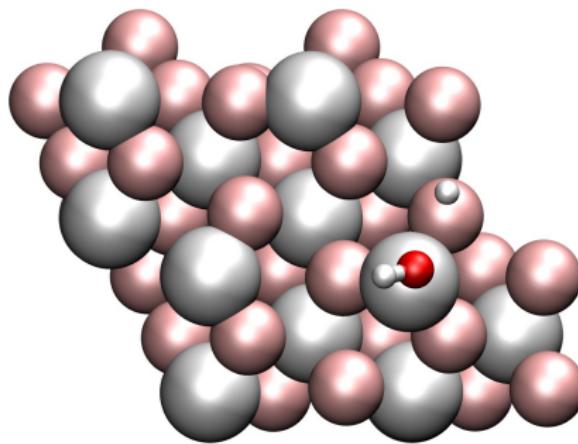
- Reine Oberfläche bei 0 und 300 K
- Präadsorbierte Oberfläche bei 0 und 300 K



# (0001) Oberflächen- und Strahlenmodelle

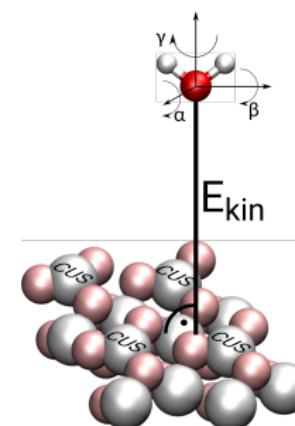
## Oberflächenmodelle

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



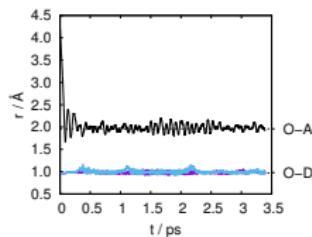
## Strahlenmodelle

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

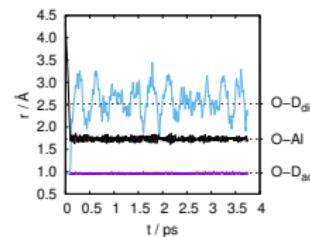


# Adsorption und Dissoziationsprozess

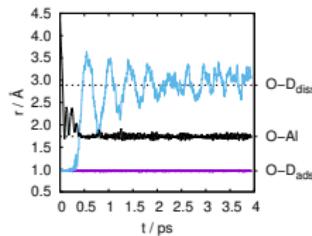
Beispieltrajektorien für molekulare Adsorption, Dissoziation



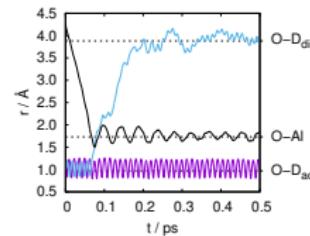
(e) molekulare Ads.



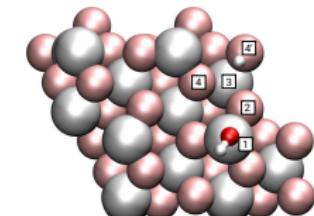
(f) 1-2 Diss.



(g) 1-4 Diss.

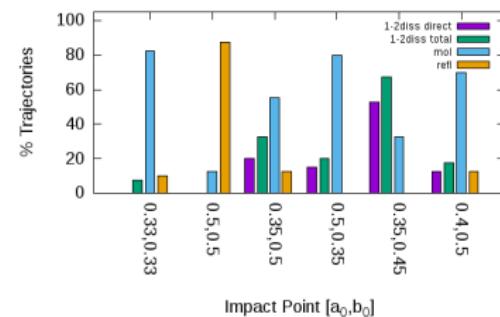


(h) 1-4' Diss.



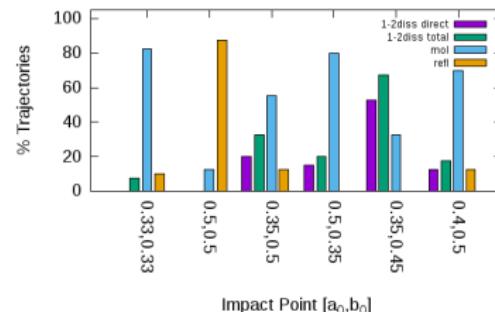
# Dissoziations- und Adsorptionswahrscheinlichkeiten

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

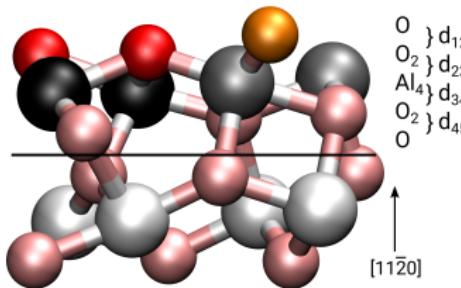
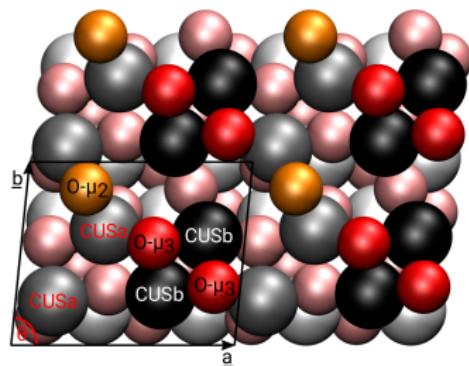
- Auftreffpunkt
- Temperatureffekte
- vorherige Bedeckung
- Schwingungsanregung

wenig abhängig von

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

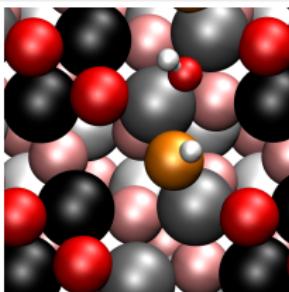
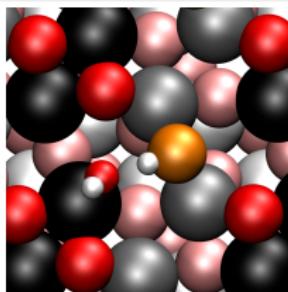
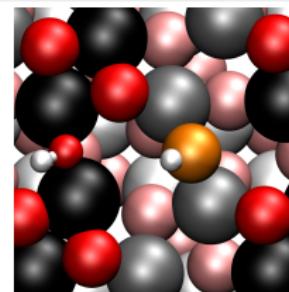
Heiden, S.; Wirth, J.; Campen, R. K.; Saalfrank, P., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (27), 15494–15504.

## (11̄20) Oberfläche



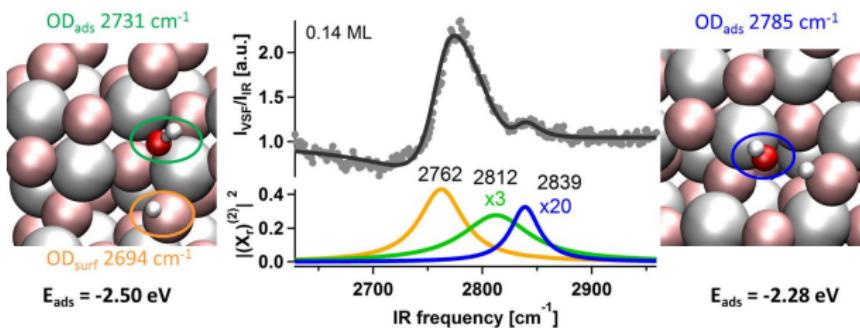
- Optimierte Struktur (UHV 0 K)
- 8 CuSa und 8 CuSb Al-Atome, 8 dreifach-koordinierte und 4 zweifach-koordinierte O-Atome

# Wasseradsorption auf der (11̄20) Oberfläche

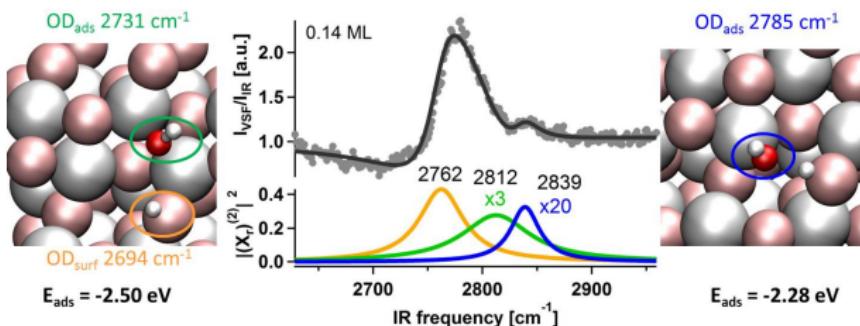
inter-CUSa||O- $\mu_2$ CUSb||O- $\mu_2$ inter-CUSb||O- $\mu_2$ 

Adsorbierte Spezies	$E_{\text{ads}}$ [eV]
CUSb	-1.78
inter-CUSa  O- $\mu_2$	<b>-2.50</b>
inter-CUSa  O- $\mu_3$	-1.67
CUSb  O- $\mu_2$	<b>-2.28</b>
CUSb  O- $\mu_3$	-1.19
inter-CUSb  O- $\mu_2$	<b>-2.09</b>
inter-CUSb  O- $\mu_3$	-1.89

# Vibrationsfrequenzen der OD Spezies



# Vibrationsfrequenzen der OD Spezies

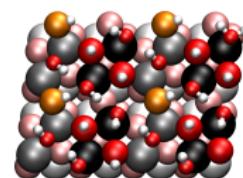
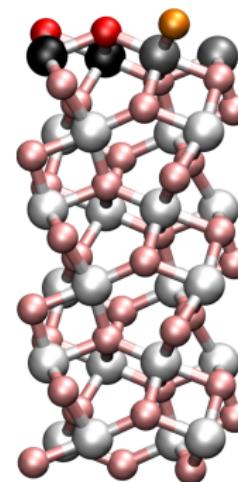
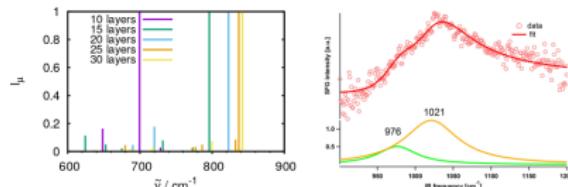


Spezies	$\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$
inter-CUSa  O- $\mu_2$ $\text{OD}_{\text{surf}}$	2694		2762	
inter-CUSa  O- $\mu_2$ $\text{OD}_{\text{ads}}$	2731	37	2812	50
CUSb  O- $\mu_2$ $\text{OD}_{\text{ads}}$	2785	91	2839	77

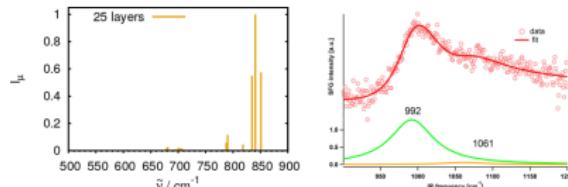
Heiden, S.; Yue, Y.; Kirsch, H.; Wirth, J.; Saalfrank, P.; Campen, R. K., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (12), 6573–6584.

# 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  $E_{\text{ads}}$
- Annäherung ans Experiment bei der Berechnung von Vibrationsfrequenzen
- Verbesserung von Barrieren und Reaktionsraten

# Zusammenfassung

## (0001) Oberfläche

- Neuberechnung von  $E_{\text{ads}}$
  - 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  $E_{\text{ads}}$
- 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: G. Melani, Dr. J. Wirth, Dr. R. Włodarczyk, Spaßraum 2

