



Universiteit
Leiden

The Netherlands

From adsorption to dissipation: insights from computer simulations of solid H₂O and CO

Ferrari, B.C.

Citation

Ferrari, B. C. (2026, June 10). *From adsorption to dissipation: insights from computer simulations of solid H₂O and CO*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4304940>

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/1887/4304940>

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

Samenvatting

Van adsorptie tot dissipatie: Inzichten uit computersimulaties van vast H_2O en CO

In dit proefschrift worden de effecten van wisselwerkingen op microscopische schaal kenbaar gemaakt in simulaties. De simulaties maken gebruik van potentialen die gevonden zijn met behulp van kwantumchemie op basis van “first principles” of van empirische potentialen.

Inzicht in deze microscopische wisselwerkingen helpt bij het verklaren van macroscopische verschijnselen zoals katalyse, kristalgroei en faseovergangen. Met name adsorptie en vibratielerelaxatie van energie (VER) staan in direct verband met katalyse. Adsorptie is vaak de initiële stap in een katalytisch proces, terwijl VER veelal de snelheidsbepalende stap is in een katalytische cyclus. Daarom is begrip van de microscopische mechanismen die adsorptie en VER sturen essentieel voor het begrip van katalytische processen.

Adsorptie

Adsorptie is het proces waarbij moleculen of atomen zich aan een oppervlak hechten en in de loop van de tijd een dunne film of laag vormen. Experimenten leveren doorgaans de meest realistische waarden voor bindingsenergieën, maar meten meestal alleen het statistische gemiddelde. Daardoor kunnen experimentele technieken moeite hebben met het identificeren van bijzondere gevallen. Metingen van bindingsenergieën zijn vaak gebaseerd op desorptie bij een bepaalde temperatuur. Hierdoor zijn gevallen zoals H_2O dat op H_2O adsorbeert met een bindingsenergie groter dan de cohesie energie van de vaste stof bijna niet experimenteel te karakteriseren. Simulaties kunnen deze lacunes opvullen door volledige verdelingen van bindingsenergieën te leveren, inclusief zeldzame of lokaal maximaal bindende configuraties.

Vibratielerelaxatie van Energie (VER)

Vibratielerelaxatie (VER) is het proces waarbij een vibrationeel aangeslagen molecuul terugkeert naar de grondtoestand door overtollige energie over te dragen aan de omgev-

ing. Dit proces is belangrijk in vele chemische en fysische contexten, zoals energieoverdracht in biologische systemen, katalyse en de selectiviteit van reacties. VER kan verlopen via verschillende mechanismen: vibratie–vibratie (V–V), vibratie–translatie (V–T), vibratie–rotatie (V–R) en vibratie–elektronische (V–E) energieoverdracht. De efficiëntie van VER hangt af van de eigenschappen van het molecuul, de omgeving van het molecuul en het energieverval tussen aangeslagen toestand en grondtoestand van het molecuul.

In simulaties wordt vibratie energie relaxatie veelal bestudeerd met niet-evenwichts moleculaire dynamica (NEMD). Hierbij wordt het onderzochte molecuul in een hogere vibratietoestand gebracht en het relaxatieproces in de tijd gevolgd. Algemene trends tonen dat VER levensduren meestal afnemen met toenemende temperatuur. Een hogere temperatuur verhoogt de bezetting van de niveaus van de vibraties in het bad gevormd door de omringende moleculen en vergroot daardoor de koppeling tussen het aangeslagen molecuul en zijn omgeving. Hierdoor wordt het effectieve energie verschil kleiner.

Dit proefschrift

Hoofdstuk 3: Een in Julia ontwikkeld pakket voor atomistische simulaties, *YetAnotherSimulationSuite.jl* (YASS), wordt beschreven. Benchmarkvergelijkingen met het veelgebruikte Python-pakket ASE laten zien dat het Julia-pakket in veel gevallen tot ongeveer zes keer sneller is. De initiële overhead door compilatie maakt korte berekeningen trager, naarmate de rekentijd toeneemt neemt de relatieve snelheidswinst toe.

Hoofdstuk 4: De bindingsenergie van een water (H_2O) molecuul aan het oppervlak van ijs met de Ih(0001) structuur wordt onderzocht. De verschillende fysisch-chemische bijdragen aan de adsorptie energie worden opgesplitst en zorgvuldig geanalyseerd. We vinden een overvloed aan bindingsplaatsen met een bindingsenergie groter dan de cohesie energie van het kristal. Dit heeft belangrijke consequenties voor kristalgroei modellen: het standaardmodel is in dergelijke gevallen niet meer toepasbaar. Daarnaast onderzoeken we hoe de lokale omgeving in het oppervlak de bindingsenergie beïnvloedt en ontwikkelen we een grootheid die de lokale omgeving karakteriseert en gebruikt kan worden om bindingsenergieën te voorspellen.

Hoofdstuk 5: De bindingsenergie van CO op amorf en kristallijn CO wordt bestudeerd. De belangrijkste bijdragen aan de bindingsenergie worden geïdentificeerd en het belang van interacties met lange dracht wordt geanalyseerd. Verder wordt een

benchmark van DFT-functionalen uitgevoerd, waarbij het best presterende functional wordt gepresenteerd. We vinden dat de CO-binding hoofdzakelijk door dispersie wordt bepaald, met verwaarloosbare bijdragen van veeldeeltjes-effecten in vast CO.

De verdeling van bindingsenergieën voor CO op amorf CO is breed (200–1600 K) en hangt af van de grootte van het bestudeerde cluster, wat erop wijst dat de interacties met lange dracht relevant zijn. Correcties voor nulpuntsenergie binnen de harmonische benadering verlagen de gemiddelde bindingsenergie met ongeveer 20–30%. De bindings energie van CO op kristallijn CO in de α -phase heeft een smallere verdeling (circa 650–800 K) en is oriëntatie-afhankelijk. De gemiddelde waarden voor amorf en kristallijn CO zijn vergelijkbaar, wat eerdere aannames ondersteunt. Ten slotte blijkt de ω B97M-V functionaal het beste te presteren voor de CO–CO dimeer wisselwerking.

Hoofdstuk 6: Met NEMD-simulaties wordt het VER-proces voor CO in amorf en kristallijn CO onderzocht. Er is een nieuwe analysetechniek geïntroduceerd om te bestuderen hoe de tijdsconstante voor het proces van verval van de vibratieenergie afhangt van het frequentie verschil. De resultaten tonen aan dat anharmonische koppeling tussen een aangeslagen CO-molecuul en een ander CO molecuul met een andere isotoop samenstelling leidt tot snellere VER wanneer het aangeslagen molecuul een lagere frequentie heeft dan het accepterende molecuul. In kristallijne clusters vertoont de afhankelijkheid van het frequentieverschil geen sterke trends, behalve een maximale efficiëntie bij een verschil rond 50 cm^{-1} . Vibratieaangeslagen CO-moleculen in vast CO herverdelen hun energie voornamelijk via vibratie–vibratie overdracht. Dit is het gevolg van het grote verschil in frequenties van de CO-vibraties en die van de rotatie en roostertrillingen van het cluster. De VER volgt een tweekanaals afhankelijkheid van het frequentie verschil. Dit is analoog aan de kwantummechanische verwachting dat VER overschakelt van een één-foton mechanisme naar een mechanisme gebaseerd op twee foton–overgangen. De gebruikte klassieke paarpotentials beschrijven de benodigde fysisch-chemische eigenschappen voor VER adequaat.

Vooruitblik

De vier artikelen in dit proefschrift presenteren niet alleen nieuwe resultaten, maar ook kansen voor toekomstige studies om ons begrip van de bestudeerde onderwerpen verder te vergroten. In eerder gepubliceerde artikelen zijn sommige van deze nieuwe mogelijkheden al benut en zijn er vervolpublicaties door anderen verschenen.

In het bijzonder zijn de resultaten uit Hoofdstuk 5 en Hoofdstuk 6 gebruikt om-

Samenvatting

experimentele resultaten te verklaren. Resultaten die inzicht geven in waargenomen gasvormige CO-concentraties in de interstellaire ruimte. Verder kan *YetAnotherSimulationSuite.jl* blijven groeien en zich ontwikkelen als open-source pakket. Naarmate het meer gebruikers en ontwikkelaars aantrekt, kan het uitgroeien tot een belangrijk hulpmiddel voor de computationele chemie gemeenschap.