

## **РП6: Квантови суперкомпютърни симулации**

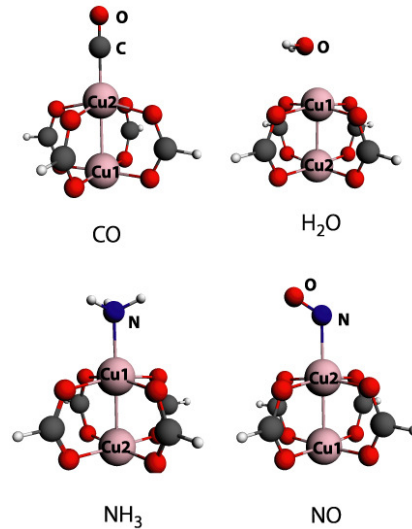
### ***1. Основни дейности и резултати***

***Задача 6.1: Корелирана квантова динамика на многочастични системи.*** През отчетният период бяха извършени изследвания по корелирана квантова динамика в атоми и молекули. В рамките на разработения едномерен квантов Монте Карло модел беше показано, че експоненциалното скалиране, присъщо на уравнението на Шрьодингер за много частици, може да бъде сведено до полиномиално такова, при запазване на повечето съществени особености на корелираната квантова динамика. Това се постига чрез обединяване на стандартната Копенхагенска интерпретация на Квантовата механика с тази на дьо Бройл и Бом, като се използват едновременно вълни и частици в система свързани уравнения на Шрьодингер. Тази система се интерпретира като квантов Монте Карло модел със зависимост от времето, като е създадена компютърна програма, която използва естествения паралелизъм на този тип модели. Както е описано в [C\_09], моделът е тестван и сравнен с численото решение на двумерното уравнение на Шрьодингер, като съответствието между резултатите е много добро. От моделите се вижда разпределението на Монте Карло частиците в конфигурационното пространство за пара-хелий и орто-хелий, като еднаквостта на електронния спин в случая на ортохелий се отчита с помощта на явно включване на обменната „дупка“ около всяка частица. Това става с помощта на допълнително екраниране на електрон-електронното взаимодействие.

Имайки предвид, че режимът на тестване е особено тежък по отношение на прецизността, поради достиганата висока степен на йонизация на атома в полето на мощен лазерен импулс, резултатите са повече от обнадеждаващи. Впоследствие моделът бе развит за две пространствени размерности и време. Текущата работа по проекта е свързана с изследване на устойчивостта на числените решения и намиране на по-прецизни схеми за третиране на динамиката на системата вълни и частици. По тази точка от работната програма е работил И. Христов. През последните три месеца на проекта беше подготвена и изпратена обзорна работа по метода, която ще бъде публикувана в Proceedings of the American Institute of Physics.

***Задача 6.2: Адсорбция на водород върху клъстери на преходни метали ш газова фаза и върху носител.*** Тъй като взаимодействието на клъстери на преходните метали в газова фаза с  $H_2$  от газовата фаза е от съществено значение за тяхното характеризирание и приложение като катализатори, в рамките на настоящото изследване сме моделирали дисоциативната адсорбция на до 6 молекули  $H_2$  от газовата фаза върху неутрален и заредени иридиеви тетрамери в газова фаза като зарядът на клъстера варира от +1 до +3 е. Структурите на чистите и хидрогенирани клъстери са оптимизирани без симетрични ограничения на ниво DFT като е използван обменно-корелационният функционал на Becke и Perdew. С увеличаване на количеството на водородните лиганди, координирани към металния клъстер, се наблюдава увеличаване на средните междуатомни разстояния в металния клъстер от  $247 \pm 1$  pm в чистия клъстер (неутрален или положително зареден) до  $268 \pm 2$  pm в клъстерите с 12 H лиганда. Освен геометрията на получените частици интерес представляват и техните енергетични и електронни характеристики. Оценена е относителната енергия,  $\Delta E$ , на всички моделирани хидрогенирани  $[Ir_4H_n]^k$  комплекси спрямо енергията на съответния чист  $[Ir_4]^k$  клъстер и съответния брой молекули водород. С увеличаване на водородното покритие относителната стабилност на хидрогенираните клъстери нараства. Сравнение между четирите моделирани серии от заредни клъстери -  $[Ir_4H_n]^k$  ( $k = 0-3$ ), показва че най-стабилни са клъстерите с общ заряд +3 е, следвани от неутралните частици. Енергията на дисоциативна адсорбция, отнесена за водороден атом, в тези случаи е -76.7 и -72.6 kJ/mol, съответно за  $[Ir_4H_n]^{3+}$  и неутралните  $Ir_4H_n$  частици.

Адсорбционната енергия при  $[\text{Ir}_4\text{H}_n]^+$  и  $[\text{Ir}_4\text{H}_n]^{2+}$  клъстерите е с около 10 kJ/mol по –ниска, - 63.4 и -65.8 kJ/mol съответно, но процесът на адсорбцията на водород остава силно екзотермичен. По темата са работили Г. Вайсилов и Г. Петрова.



**Фигура 1.** Геометрична структура на изследваните комплекси на Cu-BTC с по една CO, H<sub>2</sub>O, NO, NH<sub>3</sub> молекула.

**Задача 6.3: Взаимодействие между метална частица и подложка – пренос на водород от и към носителя.** Метал-органичните материали (MOF) притежават голяма повърхност и порьозност, освен това възможността за вариране на химичният им състав ги прави добри кандидати за адсорбционни материали с голям капацитет, както за водород, така и за други газове. Cu-BTC е порест материал съставен от диядренни комплекси на Cu<sup>2+</sup> и 1,3,5-бензен трикарбоксилна киселина, представен за пръв път от Williams. Едно от най-интересните свойства на този материал е наличието на метални центрове по стените на материала, който след дехидратиране на материала са достъпни за координиране на газови молекули. На основа на моделиране на адсорбция на H<sub>2</sub>O, CO, NO, NH<sub>3</sub> върху моделен клъстер от структурата на Cu-BTC са определени относителната енергия на адсорбция на изследваните молекули при последователна адсорбция на един и два лиганда. За комплексите с CO са изчислени и вибрационните спектри на комплексите с цел да бъдат сравнени с наличните експериментални спектри за изясняване на поведението на някои ивици с неясен произход. На основа на направените изчисления е установено, че двата Cu<sup>2+</sup> йона в структурата на Cu-BTC са еквивалентни при взаимодействие с лиганди. При адсорбция на един H<sub>2</sub>O, CO, NO лиганд (Фиг. 1) относителната енергия на адсорбция е много близка -0.35 до -0.40 eV, докато при адсорбцията на една молекула NH<sub>3</sub> се наблюдава значително повишение на енергията на адсорбция до -0.76 eV. По темата са работили П. Петков и Х. Александров.

**Задача 6.4. Освобождаване на водород от водородни носители катализиран от метални клъстери.** Ще бъде реализирана на следващ етап на проекта.

## 2. Публикации по темата на проекта, където е цитиран проект ДО 02-115/08

а) излезли от печат:

[C\_09] I. P. Christov, Polynomial-Time-Scaling Quantum Dynamics with Time-Dependent Quantum Monte Carlo, J. Phys. Chem. A 2009, 113, 6016–6021

***б) приети за печат***

[C\_09a] I. P. Christov, Time-Dependent Quantum Monte Carlo-principles and perspectives, to be published in the American Institute of Physics Conference Proceedings.

***в) изпратени за публикуване***

***з) в процес на подготовка***

[PVR\_09p] G. P. Petrova, G. N. Vayssilov, and N. Rösch, Oxidation or Reduction of Tetrahedral Iridium Clusters by Hydrogen Depending on the Cluster Charge

[PPVR\_09p] P. St. Petkov, G. P. Petrova, G. N. Vayssilov, and N. Rösch, Computational Model Study of Hydrogen Adsorption on Rhodium and Platinum Clusters in Gas Phase or Supported on Zeolite

***3. Презентации и доклади***

[1] I. P. Christov, Time-Dependent Quantum Monte Carlo-principles and perspectives, Invited talk at the CAMEL Conference in Nesebar, 24-28 June, 2009

[2] I. P. Christov, The same title, as invited plenary talk at the Light at extreme intensities Conference in Brasov, Romania, Oct.16-21, 2009

[3] G. P. Petrova, G. N. Vayssilov, N. Rösch, Density Functional Study of the Interaction of Ethene and Ethyne with Bare and Hydrogenated Ir<sub>4</sub> clusters, oral presentation at the 1<sup>st</sup> Workshop of the Catalysis Research Center of the TU Munich, Germany, January 2009

[4] G. N. Vayssilov, Computational Studies of Transition Metal Clusters in Zeolites and their Interaction with Hydrogen, invited talk at the 1<sup>st</sup> Workshop of the Catalysis Research Center of the TU Munich, Germany, January 2009

[5] G. Vayssilov, Computational Studies of Transition Metal Clusters in Zeolites, Invited lecture at the Jacobs University Bremen, Germany, March 2009

[6] G. Vayssilov, Modeling the Interaction of Transition Metal Clusters with Hydrogen, Invited lecture at the University of Barcelona, Spain, July 2009