

РП9: Квантови суперкомпютърни симулации

1. Основни дейности и резултати.

Задача 9.1 Корелирана квантова динамика на многочастични системи.

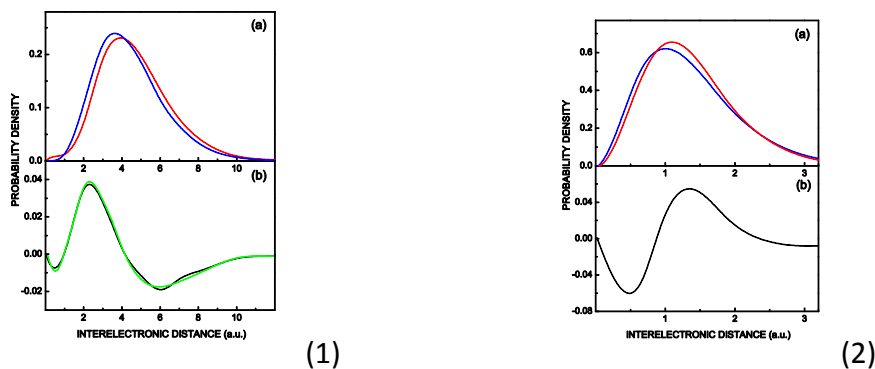
Една типична проява на многочастичните квантови ефекти е корелацията между електроните, която произтича от характерните кулонови и обменни взаимодействия между тях, протичащи в присъствие на квантовата нелокалност. Понеже по принцип електронните корелации влияят върху разпределението на вероятността в конфигурационното пространство, този ефект трудно може да се оцени за системи с висока размерност. Поради това, освен едночастичните свойства на квантовите системи, каквато е например електронната плътност, е необходимо да се разгледат величини, характеризиращи например разстоянията между двойките частици. Подходяща такава величина е вероятността за намиране на два електрона на разстояние \mathbf{u} един от друг:

$$I(\mathbf{u}, t) = \left\langle \Psi(\mathbf{R}, t) \left| \sum_{i < j} \delta[(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) - \mathbf{u}] \right| \Psi(\mathbf{R}, t) \right\rangle ,$$

където \mathbf{r}_i е радиус-вектора на i -тия електрон, а с $\Psi(\mathbf{R}, t)$ е означена многочастичната вълнова функция, която е обект разположен в конфигурационното пространство.

Важността на плътността на двойките електрони идва от това, че тя е свързана с някои експериментални данни, получавани при разсейване на рентгенови лъчи, и освен това, тя може да се използва за онагледяване на т.н. обменни и корелационни дупки, които заобикалят квантовите частици.

В този отчет докладваме резултатите по изчисляване на плътностите на електронните двойки за 2^1S и 2^3S състоянията на хелиевия атом с използване на наскоро предложения квантов Монте-Карло метод със зависимост от времето. В квантовия Монте-Карло метод със зависимост от времето всеки електрон се представя като статистически ансамбъл от Монте-Карло частици, като всяка такава частица се води от отделна пилотна вълна. Пилотните вълни, от своя страна, удовлетворяват система свързани уравнения на Шрьодингер, в които електрон-електронните взаимодействия се отчитат чрез нелокални кулонови потенциали. Поради характерната паралелност на Монте-Карло задачите в нашия случай се достига висока степен на паралелизъм, който значително намалява времето за изчисление на компютър с много изчислителни ядра. Нашите резултати за плътността на електронните двойки в хелия, и следващите от тях дупки вследствие кулоновото и обменното взаимодействия са показани на фигура 1. Резултатите от тези изчисления са публикувани в работа IC_13.



Фиг.1 Плътност на електронните двойки като функция на разстоянието между електроните за ортохелий (1) и парохелий (2).

Задача 9.3. Адсорбция на водород върху кълстери на преходни метали с газова фаза и върху носител.

Теоретично изследване на взаимодействието на H₂O с CeO_x (x ≤ 2)

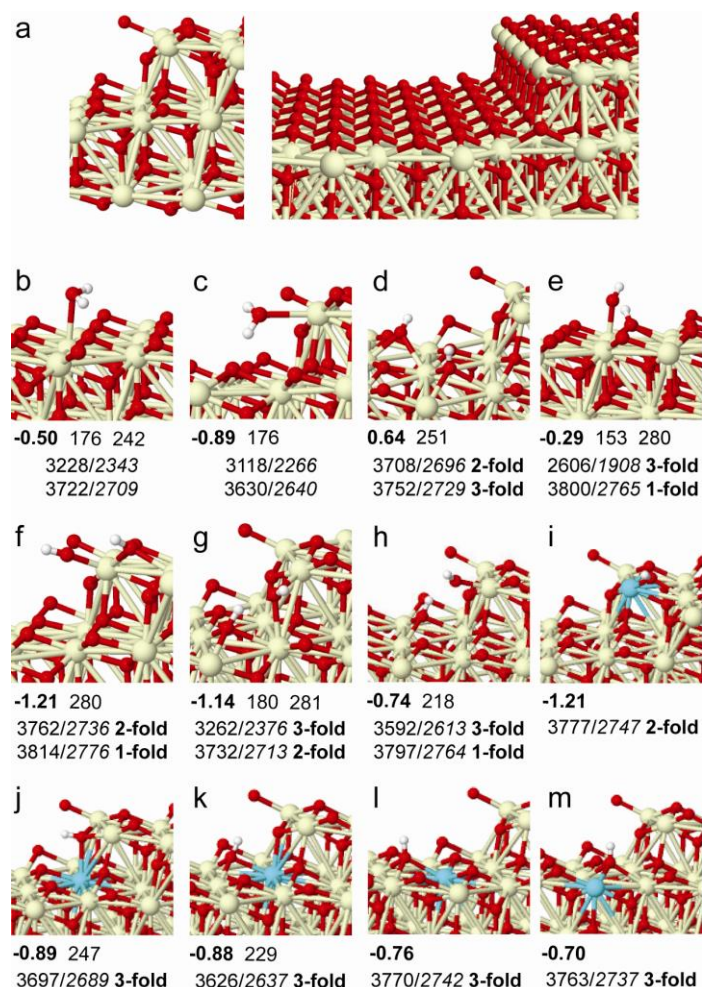
Модел състоящ се от два O-Ce-O тройни слоя с ред от единичен O-Ce-O слой беше използван за моделирането на стъпаловиден ръб по протежението на $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ направлението върху (111) повърхност (Фигура 1a; другите панели на фигурата показват структурите на всички изследвани адсорбционни комплекси **b - m**). Адсорбцията на вода оценена чрез адсорбционната енергия, E_{ad}(H₂O), на повърхността, структура **b**, и на стъпалото, структура **c**, е екзотермичен процес, което предполага, че и двете места може да бъде адсорбирана вода. За позиция **b** получихме E_{ad}(H₂O) = -0.50 eV, докато в позиция **c** водата е свързана по-силно с 0.39 eV, E_{ad}(H₂O) = -0.89 eV.

В допълнение към молекуланат адсорбция, разгледахме и хетеролитична дисоциация на вода на повърхността, структури **d** и **e**, и в близост до стъпалото структури **f - h**, на стехиометричен CeO₂(111). Резултатите показват, че дисоциираната вода на повърхността в по-малко стабилна от физически адсорбираната с 1.14 или 0.21 eV (в съгласие с Fronzi и съавт.¹) в зависимост от адсорбционното място **d** или **e**, съответно. Дисоциацията, обаче, става изгоден процес при конфигурации **f** (E_{ad}(H₂O) = -1.21 eV) и **g** (E_{ad}(H₂O) = -1.14 eV) с 0.32 и 0.25 eV, съответно. В най-стабилната конфигурация, полученият водороден катион формира ОН група с дву-координиран, докато ОН⁻ остава едно координиран към Ce⁴⁺ йони. О-Н вибрационната честота на дву-координираната ОН група, 3762 cm⁻¹, (2736 cm⁻¹; тук и навсякъде в текста О-D честотите са дадени в *italics*), е близо до тази на изолираната ОН група в структура **i**, докато честотата на едно-координираната група е с около 50 cm⁻¹ по-висока.

Според Fronzi и съавт.¹ формирането на хидроксилни групи от дисоциирана вода върху редуциран CeO_{2-x} може да бъде моделиран като адсорбция на водородни атоми върху стехиометричен цериев диоксид. Във всеки от нашите модели, показани на Фигура 1, структури **i - m**, хидроксилната група е получена чрез добаване на Н атом на съответния повърхностен О център; същевременно, един от повърхностните Ce⁴⁺ йони около ОН групата е редуциран до Ce³⁺ (показан в синьо на Фигура 1).

Добавянето на Н към три-координиран О център в конфигурации **l** и **m** води до стабилизиране (изчислено спрямо ½ H₂) чрез -0.76 и -0.70 eV, съответно. Съответните ОН групи не формират водородни връзки с най-близките кислородни йони. Три-координираните ОН групи в близост до стъпалото, обаче, формират слаби водородни връзки с най-близките кислородни йони, структури **j** и **k**, които са стабилизиран с -0.89 eV. Оттук, енергиите за формиране на тази водородни връзки могат да бъдат оценени на 0.1 - 0.2 eV.

¹ Fronzi, M.; Piccinin, S.; Delley, B.; Traversa, E.; Stampfl, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 9188-9199.



Фиг. 1. Оптимизирани модели на $\text{CeO}_2(111)$ повърхност със стъпало - (a) чиста повърхност, повърхност с адсорбирана (b-c) или дисоциирана (d-h) молекула вода (повърхностни ОН групи) или адсорбиран водороден атом (i-m). Под всяка структура са показани: адсорбционната енергия на H_2O (b-c), енергията на дисоциация на H_2O спрямо водна молекула в газова фаза (d-h), адсорбционна енергия на Н спрямо $\frac{1}{2} \text{H}_2$ в газова фаза (i-m), в eV (всички стойности са в bold); дължината на водородните връзки (ако има такива), в pm; изчислени О-Н/О-Д вибрационни честоти (най-долна линия), в cm^{-1} . Атомите на съответните елементи са означени в: О – червено, Ce^{4+} – жълто, Ce^{3+} – синьо, Н – бяло.

ОН групата при двукоординиран О атом при стъпалото, позиция i, стабилизирана с -1.21 eV, е енергетично най-изгодна. Това предполага преференциално формиране на двукоординирани в сравнение с три-координирани функционални групи.

По темата са работили: Християн Александров, Петко Петков, Георги Вайсилов

Задача 9.4. Взаимодействие между металната частица и подложката

Моделиране на CeO_2 адсорбционни комплекси върху $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ повърхност

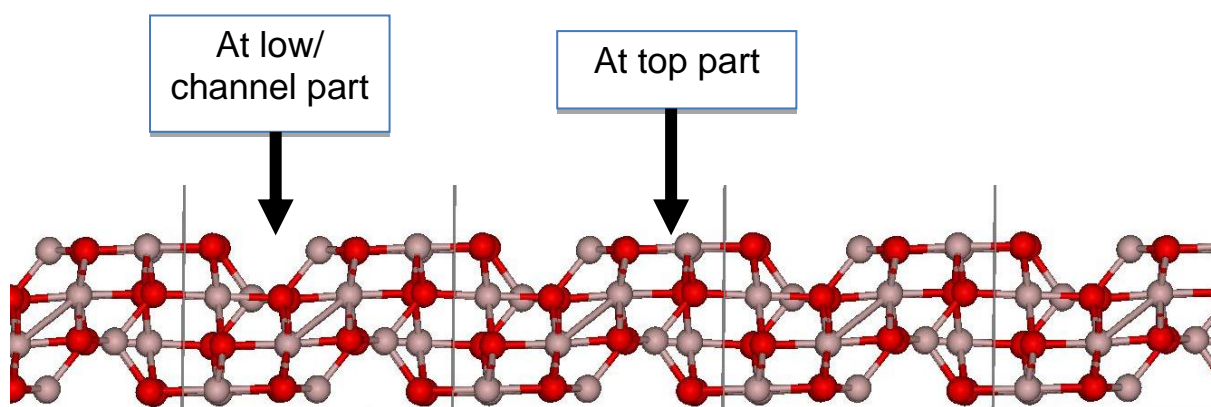
Двумерен модел на $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ повърхност за периодични изчисления с VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) беше създаден. Първоначалните изчисления са направени, използвайки относително малък модел, състоящ се от четири слоя от Al и О атоми (общо 80 атома). Най-долният слой от атоми е фиксиран. Чистата $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ повърхност, е стъпко-образна и има две части: “ниска част” (low part) и “висока част” (top part) (Фигура 2).

Моделирахме и няколко структури с адсорбирани 1 - 3 CeO_2 частици върху $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ (част от тях са показани на Фигура 3). Резултатите ни показаха, че формирането на CeO_2 частици на повърхността от Al_2O_3 е неизгодно спрямо повърхностни двумерни модели на CeO_2 и Al_2O_3 (Таблица 1), (енергиите на свързване на CeO_2 частиците са положителни). Във всички случаи CeO_2 частиците са по-стабилни, когато са разположени в „ниската част” на $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ повърхността. CeO_2 частици са най-стабилни, когато са разделени и не взаимодействат помежду си; $(\text{CeO}_2)_3$ структурите подредени в линия или в триъгълна форма са по-малко стабилни с 0.32 и 0.65 eV, съответно, в сравнение с изолираните CeO_2 частици (Таблица 1).

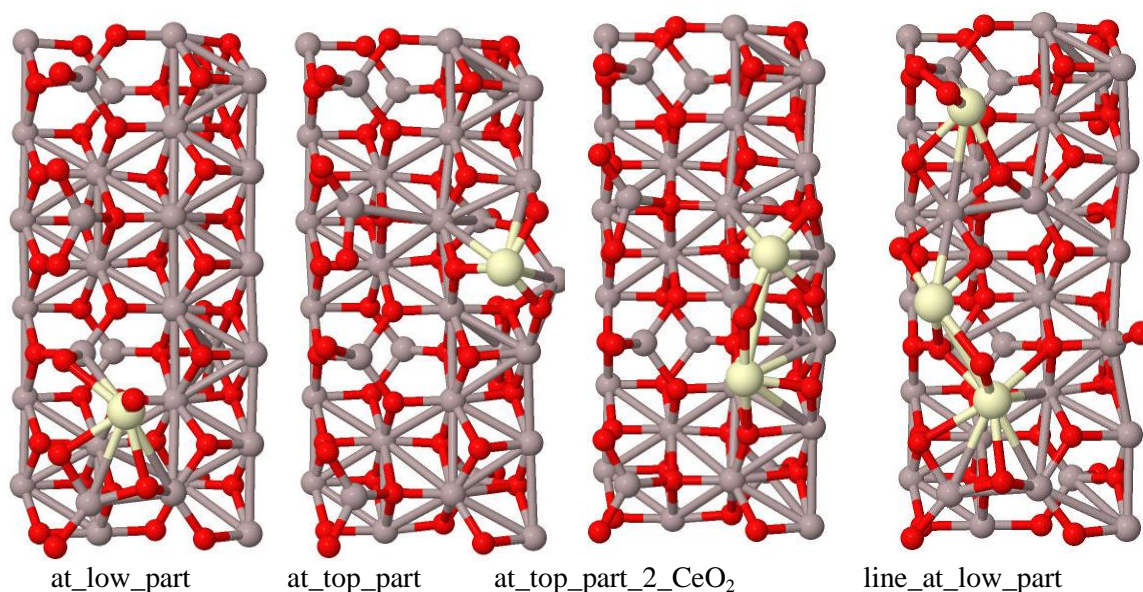
Таблица 1. Енергии на свързване (в eV) на CeO_2 върху $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ (отнесено за CeO_2 частица) спрямо повърхностни модели на $(\text{CeO}_2)_{54}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$:

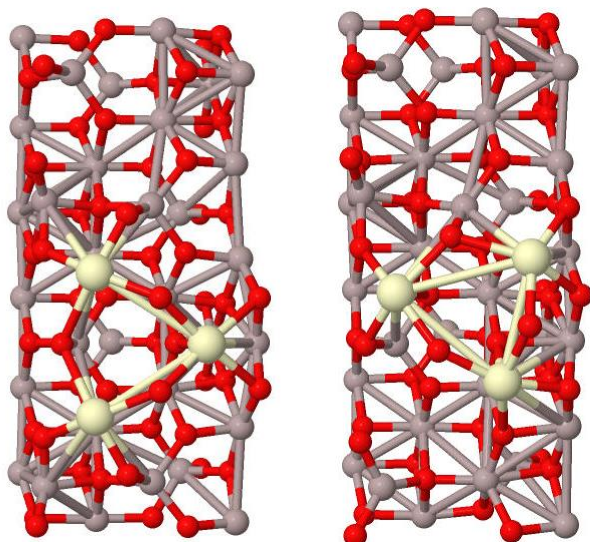
$$BE(\text{CeO}_2) = \{E[(\text{CeO}_2)_N/\text{Al}_2\text{O}_3(100)] - E[\text{Al}_2\text{O}_3(100)] - N \cdot E[(\text{CeO}_2)_{54}]/54\}/N ; N = 1 - 3$$

Структура	N	BE(CeO_2)
at_top_part	1	3.88
at_low_part	1	1.27
at_top_part_2_CeO2	2	3.17
triangle_at_low	3	1.92
triangle_at_top	3	2.18
line_at_low_part	3	1.59



Фиг. 2. Повърхностен модел на $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$. “Low part” и “top part” са означени.





triangle_at_low triangle_at_top

Фиг. 3. Избрани оптимизирани модели на $(\text{CeO}_2)_N/\text{Al}_2\text{O}_3(100)$ системи ($N = 1-3$). Атомите на съответните елементи са означени в: О – червено; Al – кафяво; Се – жълто

Изследването беше извършено от Х. Александров и Г. Вайсилов.

Задача 9.5. Сорбция на водород и други малки молекули в MOFs.

Квантово-химично моделиране на свръхфини взаимодействия и ЕПР параметри в металорганична структура съдържаща $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ димери при адсорбция на $^{13}\text{CO}_2$ и ^{13}CO върху медните йони

Съхранението и разделянето на “green house” газове, като например CO и CO_2 , представлява голям изследователски интерес. Адсорбцията на CO и CO_2 в порести материали се изследва много интензивно, особено в т.нар металорганични решетки (MOP).

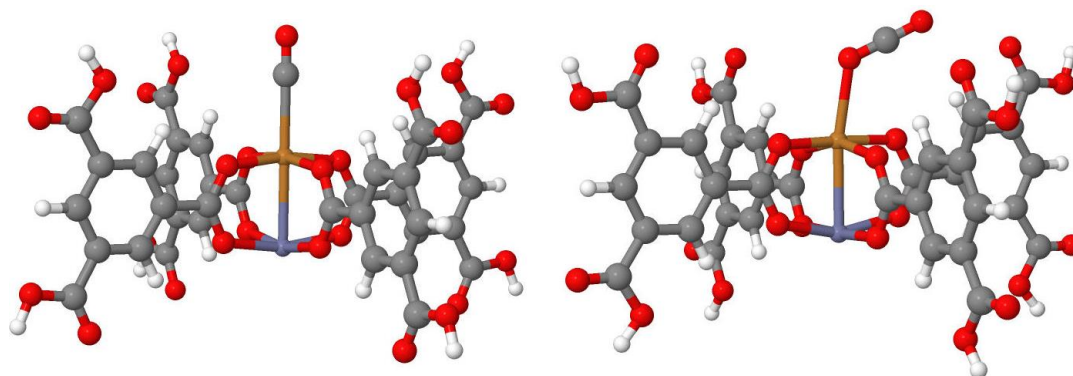
Свръхфините константи на взаимодействие (hfc) на ^{13}C бяха изчислени с теорията на функционала на плътността, на ниво PBE, включваща корекции за отчитане на релативистичните ефекти, като ZORA и спин-орбитални корекции.

В оптимизирани структури на комплексите (Фиг. 4) с CO координиран към Cu^{2+} йоните, се наблюдава линейна координация на CO, докато CO_2 молекулата след адсорбция е наклонена към една от Cu-O връзките, като ъгъла между оста свързваща Cu-Zn йоните и оста на CO_2 молекулата е 22° . Адсорбцията на CO не променя съществено структурата на металорганичната решетка, докато адсорбцията на CO_2 води до понижаване на симетрията на комплекса от C_{4h} до C_{2v} .

Изчислените константи на свръхфино взаимодействие за ^{13}C при адсорбция на CO са в добро съответствие с експериментално определените стойности. $A_{xx/yy}$ компонентите на ^{13}C на тензора на свръхфино взаимодействие са изродени по стойност, -1.71 MHz, докато A_{zz} компонента е 1.3 MHz. Поради наклонената ориентация на молекулата на CO_2 и понижената симетрия на комплекса бяха направени допълнителни изчисления, които показаха, че се наблюдава прецесия на молекулата на CO_2 около оста свързваща Cu-Zn йоните. Поради тази причина компонентите на тензора на свръхфино взаимодействие за ^{13}C бяха определени като се използват различни ориентации на CO_2 около оста свързваща Cu-Zn йоните и $A_{xx/yy}$ и A_{zz} компонентите бяха осреднени.

Таблица 1: ^{13}C параметри на свръхфино взаимодействие при адсорбция на $^{13}\text{CO}_2$ и ^{13}CO върху МОР със структура $\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}(\text{btc})_2$

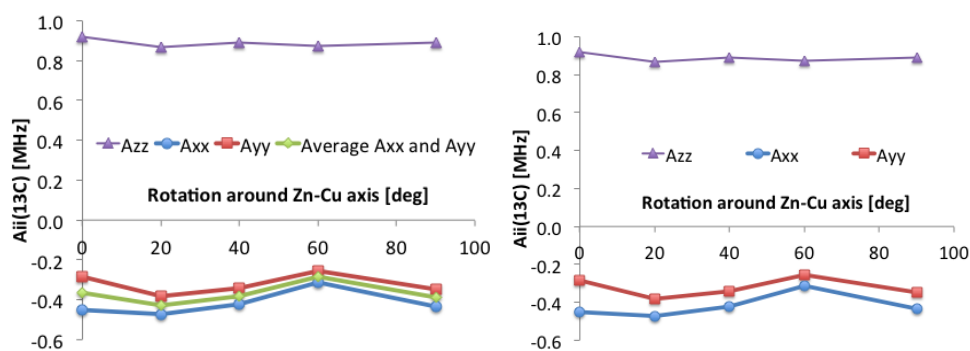
	$A_{xx,yy}^{13\text{C}}$	$A_{zz}^{13\text{C}}$	β	$A_{\text{iso}}^{13\text{C}}$	$T_{\perp}^{13\text{C}}$	$r_{\text{Cu}\cdots\text{C}}$
$^{13}\text{CO}_2, \text{ads. (2)}^a$	-0.6	1.0	25°	-0.060	0.533	3.34 \AA
Calculated	-0.4 ^b	0.9 ^b	22°			3.27 \AA
$^{13}\text{CO}_{\text{ads. (3)}}^a$	-2.0	1.5	0°	-0.833	1.167	2.57 \AA
Calculated	-1.7	1.3	0°			2.42 \AA



$\text{CO}/\text{CuZn}(\text{BTC})_4$ complex

$\text{CO}_2/\text{CuZn}(\text{BTC})_4$ complex

Фиг. 4. Оптимизирани структури на комплексите с CO и CO_2 . Сив цвят – C, червен цвят – O, охра – Cu^{2+} , син цвят – Zn^{2+}



Фиг. 5. Промяна в $A_{xx/yy}$ и A_{zz} компонентите на $A^{13\text{C}}$ тензора за CO_2 , изчислена при различни ориентации на CO_2 около Zn-Cu оста.

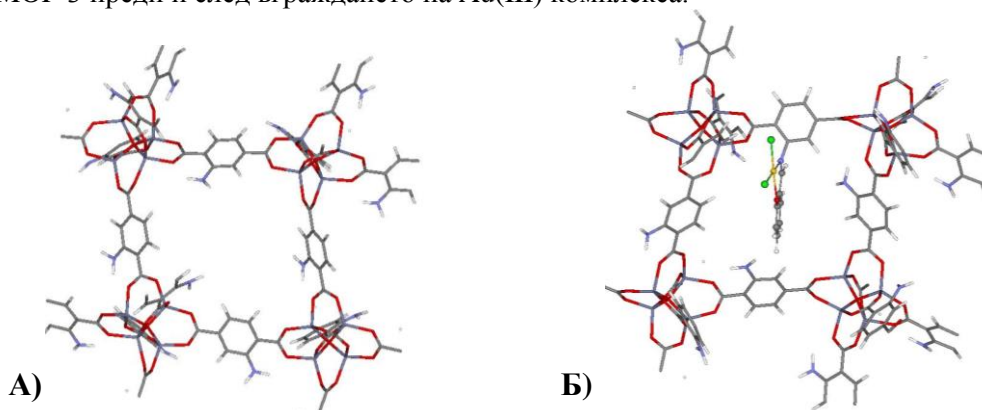
Като може да се види от Фиг. 5, $A_{xx/yy}$ компонентите са по-чувствителни към ориентацията на CO_2 около Zn-Cu оста, докато A_{zz} компонента на ^{13}C от CO_2 остава непроменен при прецесията на CO_2 около Cu-Zn оста.

Това изследване е проведено от П. Петков и Г. Вайсилов.

Моделиране на структурата и свойствата на извънрешетъчни златни йони в метал-органични решетки

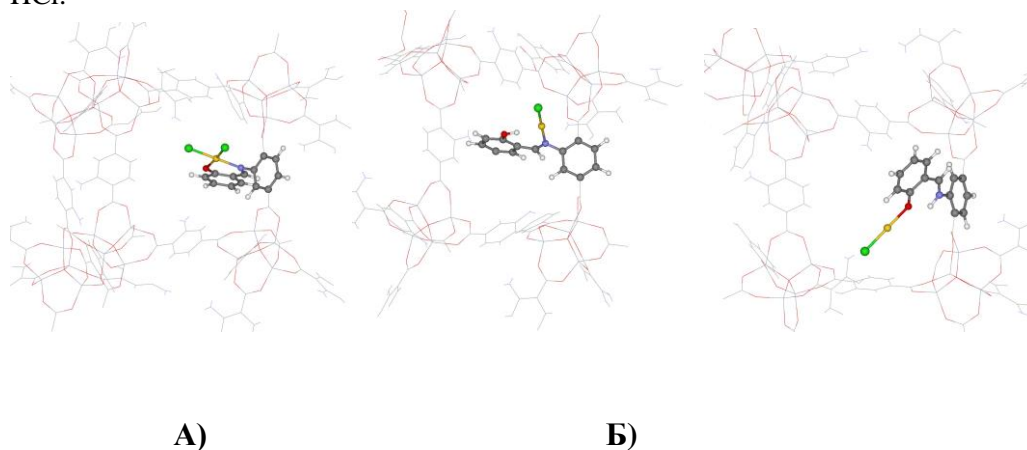
Моделирана е метал-органична решетка IRMOF-3, в която е вграден комплекс на злато (III). Вграждането на златния комплекс води до деформации в структурата на метал-органичната

решетка. За да се избегне стерично пречене в органичния линкер една от карбоксилните групи се завърта перпендикулярно на ароматния пръстен. На фиг. 6 са показани структурите на IRMOF-3 преди и след вграждането на Au(III) комплекса.



Фиг. 6. Оптимизирана структура на IRMOF-3 преди(А) и след вграждане на златния комплекс(Б)

Моделирано е и взаимодействието на злато(III) дотираната структура с водород като процес на активация в реакцията на хидрогениране на алкени. Изследвани са два различни типа на хетеролитична дисоциативна адсорбция на водород към златния комплекс. Най-стабилните структури включват редуциране на Au^{3+} катиона до Au^+ като от комплекса се отцепва молекула HCl. При адсорбцията се образуват структури с хидроксилна (L(OH)N-AuCl/HCl) или амино група (L(NH)O-AuCl/HCl), които са съответно с 158 и 203 kJ/mol по-стабилни спрямо изходния комплекс. На фиг. 7 е показана оптимизираната геометрия на изходния комплекс и на най-стабилните получени структури след взаимодействие с водород и отстраняване на молекулата HCl.



Фиг. 7. Структура на изходния злато(III) комплекс(А) и на най-стабилните структури, получени след адсорбция на водород с формиране на хидроксилна група(Б) и NH група (В)

1. Публикации по темата на проекта, където е цитиран договора.

Излезли от печат:

[IC_13] I. P. Christov, "Electron-pair densities with time-dependent quantum Monte Carlo", Journal of Atomic and Molecular Physics, vol.2013, Article ID 424570 (2013).

[GV_1] Y. Lykhach, V. Johánek, H. A. Aleksandrov, S. M. Kozlov, M. Happel, T. Skála, P. St. Petkov, N. Tsud, G. N. Vayssilov, K. C. Prince, K. M. Neyman, V. Matolín, J. Libuda "Water Chemistry on Model Ceria and Pt/Ceria Catalysts" The Journal of Physical Chemistry C, 116, 12103–12113 (2012). (IF = 4.81)

[GV_2] B. Jee, P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, T. Heine, M. Hartmann, A. Pöpl "A Combined Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic and DFT Analysis of the $^{13}\text{CO}_2$ and ^{13}CO Adsorption in the Metal-Organic Framework $\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}(\text{btc})_2$ " The Journal of Physical Chemistry C, 117, 8231–8240 (2013). (IF = 4.81)

2. Презентации и доклади по темата на проекта:

[GV_1] G. N. Vayssilov, H. A. Aleksandrov, P. St. Petkov "Application of Computational Chemistry for Investigation the Structure and Properties of Heterogeneous Catalysts" (invited) Humboldt kolleg "New Prospects for Science and Education in the MENA region", Marrakech, Morocco, 2012

[GV_2] G. N. Vayssilov, P. St. Petkov, H. A. Aleksandrov, G. P. Petrova (plenary) "Understanding and predicting the structure and properties of nanostructured ceria-based catalysts using density functional modeling" National conference of Bulgarian Catalytic Club, Sofia, 2012

[GV_3] G. N. Vayssilov, P. St. Petkov, H. A. Aleksandrov, G. P. Petrova, S. K. Kolev "Computational modeling of the structure and dynamics of nanosized systems and surfaces" PRACE Workshop "HPC Approaches in Life Sciences and Chemistry", Sofia, Bulgaria, 2012

[GV_4] Georgi N. Vayssilov, Petko St. Petkov, Hristiyan A. Aleksandrov, Valentin Valtchev "Evaluation of the relative stability of defect sites in zeolites by periodic density functional calculations" (invited) 1st Europe-Asia Zeolite Conference, Macao, January 2013.

[GV_5] Georgi Vayssilov, Petko Petkov, "Density Functional Modeling of the Structure and Dynamics of Transition Metal Clusters and Complexes in Zeolites", International Workshop Zeolites - Prospects and Challenges, May 2013, Caen, France (invited talk).

[GV_6] Georgi N. Vayssilov, "Density functional modeling of catalytic surfaces and nanoparticles" (invited) The Second International Conference on "Research to Applications & Markets", June 2013, Sousse, Tunisia.

[PP_1] Petko St. Petkov, "Spectroscopic features of adsorbates in MOFs - Computational modeling", 3th Annual congress of Nano science and technology, September 26-28 2013, Xian, China

[HA_1] Hristiyan Aleksandrov, "Computational modeling of the influence of surface H and/or subsurface C atoms on hydrogen absorption capacity of Pd nanoparticles", 3th Annual congress of Nano science and technology, September 26-28 2013, Xian, China

[GV_7] Georgi Vayssilov, “Modeling of catalytic surfaces and nanoparticles”

3th Annual congress of Nano science and technology, September 26-28 2013, Xian, China

[GV_8] Georgi Vayssilov, “Computational Studies of Structure and Properties of Surface Species on Ceria”, Seminar at ETH Zurich, March 2013, Zurich, Switzerland.

[GV_9] Georgi Vayssilov, “Adsorbents and Catalysts as Studied by Computational Chemistry Methods”, Seminar at UOP company, May 2013, Chicago, USA.

[GV_10] Georgi Vayssilov, “Computational modeling of catalysts”, Seminar at University of Chicago, May 2013, Chicago, USA.

[GV_11] Petko Petkov, “Modeling of the adsorption properties of porous materials containing metal ions”, Seminar at Beijing Computational Science Research Center, September 2013.

[GV_12] Hristiyan Aleksandrov, “Transformations of hydrocarbons on transition metal surfaces and nanoparticles”, Seminar at Beijing Computational Science Research Center, September 2013.