

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f

Н.В. Токий, В.В. Токий

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ ПРИ ТЕРМИНАЛЬНОМ ГИДРАТИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ (111) ПЛАСТИНЫ КУБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 22 мая 2019 года

*Проведена квантово-механическая оценка влияния расстояния между молекулой терминальной воды и поверхностью (111) кубического диоксида циркония  $ZrO_2$  на электрические заряды воды, а также увлажненного и сухого слоев. Моделирование выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT). Применения для диоксида циркония проведены на основе приближения локальной плотности. Обнаружено, что в процессе гидратирования происходит перераспределение электронов, которое характеризуется локальными плотностями зарядов увлажняемого и сухого слоев, а также разностью этих плотностей. Приближаясь к увлажняемому слою поверхности (111)  $ZrO_2$ , молекула терминальной воды приобретает отрицательный электрический заряд, который можно характеризовать локальной плотностью влажного слоя (слой атмосферы с терминальной водой).*

**Ключевые слова:** моделирование, теория функционала плотности, поверхность (111) кубического диоксида циркония, вода, электрический заряд, увлажненный слой, сухой слой

### Введение

Адсорбция воды на различных поверхностях кубического диоксида циркония, рассматриваемая теоретически из первых принципов, является актуальной проблемой и привлекает внимание исследователей по настоящее время [1–6]. В работе [7] нами была проведена квантово-механическая оценка влияния расстояния между молекулой терминальной воды и металлической поверхностью (111)  $ZrO_2$  на полную энергию системы и ее составляющие. Минимизацией полной энергии ячейки определено предсказываемое равновесное положение молекулы терминальной воды относительно увлажняемой поверхности. Минимум полной энергии наблюдается при нахождении терминальной воды на расстоянии  $3.25/24a$  от металлической поверхности (111)  $ZrO_2$ . Иными словами, возникает равновесное состояние терминальной воды на поверхности пластины. Однако в указанных исследованиях отсутствует рассмотрение электрических явлений, сопутствующих взаимодействию воды с поверхностью оксида, хотя экспериментальный интерес к этим явлениям в последнее время возрастает [8,9].

Цель настоящей работы – начать теоретическое изучение перераспределения электрических зарядов на молекуле терминальной воды и в поверхностных (111) слоях бесконечной трехслойной пластины кубического диоксида циркония при изменении расстояния между водой и поверхностными слоями.

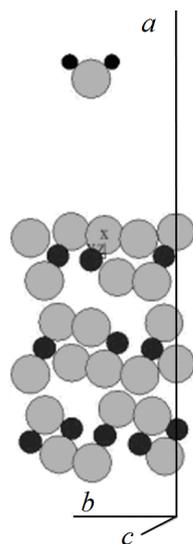
### 1. Атомная модель ячейки бесконечной трехслойной пластины кубического диоксида циркония с поверхностью (111)

Для изучения особенностей терминального гидратирования поверхности (111) пластины кубического диоксида циркония нами построена атомная модель ее ячейки. В качестве формы ячейки выбран прямоугольный параллелепипед с ребрами  $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , длина которых  $a = 36.16175676042302$  bohr,  $b = 7.38148768880637$  bohr,  $c = 12.7851117124568$  bohr (1 bohr = 0.5291772108 Å). Базисный вектор для ядра атома  $s$  в ячейке можно записать в виде  $\boldsymbol{\tau}_s = \tau_a^s \mathbf{a} + \tau_b^s \mathbf{b} + \tau_c^s \mathbf{c}$ . Ячейка, моделирующая гидратирование поверхности (111) диоксида циркония (рис. 1), состоит из 6 атомов циркония, 13 атомов кислорода и 2 атомов водорода с координатами, приведенными в таблице.

Таблица

Координаты ядер атомов

Атом	$\tau_a$	$\tau_b$	$\tau_c$		Слой	
O	3/24	0	1/3	$\alpha$	Сухой	
		1/2	5/6			
Zr	4/24	0		$B$		
		1/2				
O	5/24	0	2/3	$\gamma$		
	7/24	1/2	1/6			
Zr		8/24	0	2/3	$C$	Средний
	1/2		1/6			
O	9/24	0	1/3	$\alpha$		
	11/24	0	2/3			
Zr		12/24	1/2	1/6	$\gamma$	
	1/2		5/6			
O	13/24	0	1/3	$A$	Увлажненный	
		1/2	5/6			
O	13/24	0		$\beta$		
		1/2				
O <sub>t</sub>	14.75/24–19/24	1/2	5/6			Атмосфера терминальной воды
H <sub>1</sub>	15.486/24–19.736/24	0.612/2	5/6			
H <sub>2</sub>	15.486/24–19.736/24	1.388/2	5/6			



**Рис. 1.** Модель ячейки кубического диоксида циркония с молекулой воды:  $\bigcirc$  – атомы кислорода,  $\bullet$  – атомы циркония,  $\bullet$  – атомы водорода

## 2. Метод теории функционала плотности в программном пакете ABINIT

Моделирование терминального гидратирования поверхности (111) пластины кубического диоксида циркония было выполнено в рамках DFT [7,8,10]. Главной идеей DFT является описание взаимодействия системы фермионов через трехмерную электронную плотность, а не через их многомерные волновые функции. Приложения DFT для диоксида циркония проведены нами на основе приближения для так называемого обменно-корреляционного потенциала. Нужно, однако, отметить, что до сих пор существуют проблемы выбора обменно-корреляционного потенциала и базисных волновых функций. Широкое распространение получил способ выбора этого локального потенциала в виде потенциала для однородного электронного газа – так называемое приближение локальной плотности (LDA).

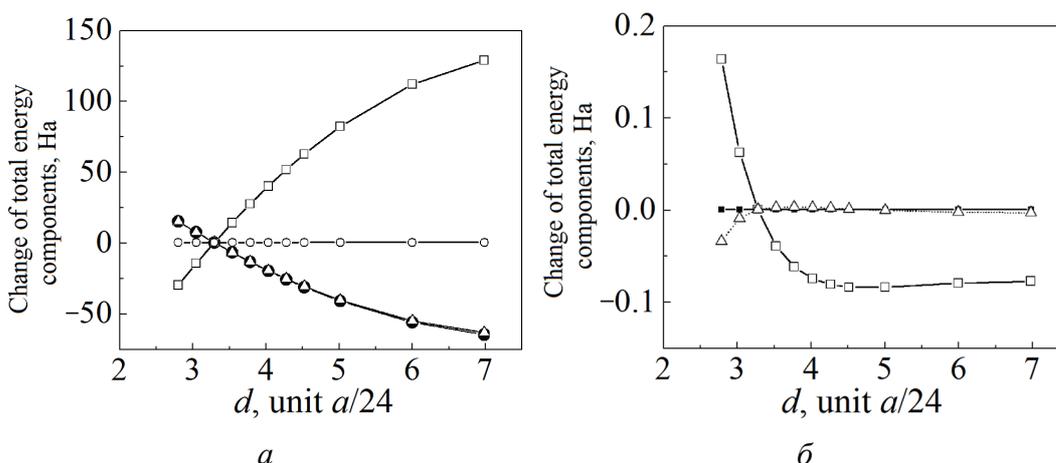
Моделирование проводили в программе ABINIT [11] с помощью abinit-инструмента nanoHUB [11–14]. Реализацию DFT [10] LDA для энергии обменной корреляции электронов осуществляли с использованием псевдопотенциалов Troullier–Martins для Zr, O и H, а также энергии обрезания для плоских волн 60 Ha.

## 3. Изменение составляющих полной энергии ячеек при терминальном гидратировании поверхности (111) диоксида циркония

При контакте терминальной воды с поверхностью (111) бесконечной трехслойной пластины кубического диоксида циркония, т.е. при гидратировании этой поверхности, обнаружено как монотонное, так и немонотонное (с минимумом или максимумом) изменения составляющих полной энергии.

К группе монотонных относятся изменения следующих составляющих (рис. 2,а) локального электрон-ионного взаимодействия, энергии Хартри валентных электронов, кулоновского ион-ионного взаимодействия, обменно-корреляционной энергии валентных электронов. Группа немонотонных вклю-

чает изменение нелокального электрон-ионного взаимодействия (с максимумом) и кинетической энергии (с минимумом) (рис. 2,б).



**Рис. 2.** Влияние расстояния  $d$  от молекулы терминальной воды до поверхности (111) пластины  $ZrO_2$  на изменение составляющих полной энергии: *а*: □ – локального электрон-ионного взаимодействия, ● – энергии Хартри валентных электронов, △ – кулоновского ион-ионного взаимодействия, ◊ – обменно-корреляционной энергии валентных электронов; *б*: △ – нелокального электрон-ионного взаимодействия, □ – кинетической энергии, ■ – энергии коррекции ионного остова

Моделирование энергии коррекции ионного остова продемонстрировало, что в нашем приближении положительная величина этой составляющей не изменяется (рис. 2,б).

#### 4. Распределение электрических зарядов при терминальном гидратировании поверхности (111) бесконечной трехслойной пластины кубического диоксида циркония

В результате моделирования получена зависимость электронной плотности от расстояния между молекулой воды и увлажняемым металлическим слоем поверхности (111)  $ZrO_2$ . Рассчитана электронная плотность ячейки при минимуме полной энергии, наблюдаемом при нахождении терминальной воды на расстоянии  $3.25/24a$  от металлического слоя поверхности (111) диоксида циркония, иными словами, при равновесном состоянии терминальной воды на поверхности пластины.

Используя полученное распределение электронной плотности по объему ячейки  $\rho(x_1, x_2, x_3)$ , рассмотрим послойное распределение электрического заряда.

##### 1. Изменение заряда терминальной воды при приближении к увлажняемому слою поверхности (111) диоксида циркония

Электрический заряд молекулы терминальной воды представим в виде

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = q_e \int_0^b dx_2 \int_0^c dx_3 \int_{\tau_0}^{\tau_H} \rho(x_1, x_2, x_3) dx_1 + |q_e| [Z_{\text{O}} + 2Z_{\text{H}}], \quad (1)$$

где  $q_e = -1.602 \cdot 10^{-19}$  С – заряд электрона;  $\tau_H, \tau_0$  – соответственно верхняя и нижняя границы слоя атмосферы, увлажненного молекулой терминальной воды;  $Z_{\text{O}}, Z_{\text{H}}$  – заряды ионов соответственно кислорода и водорода.

При приближении к увлажняемому слою  $\text{ZrO}_2$  (рис. 3, ●) молекула терминальной воды, захватывая электроны поверхностного слоя, приобретает отрицательный электрический заряд. Слой атмосферы с терминальной водой можно характеризовать величиной  $q_{\text{H}_2\text{O}}/bc$ , которая достигает в равновесном состоянии значения  $-0.186 \text{ C/m}^2$ .

2. Изменение электрического заряда увлажняемого слоя поверхности (111) диоксида циркония при приближении к нему терминальной воды

Электрический заряд увлажняемого слоя  $\text{ZrO}_2$  будем характеризовать величиной

$$\sigma_{\text{H}} = \frac{q_{\text{H}}}{bc} = \frac{q_e}{bc} \int_0^b dx_2 \int_0^c dx_3 \int_{10a/24}^{14a/24} \rho(x_1, x_2, x_3) dx_1 + \frac{|q_e|}{bc} [4Z_{\text{O}} + 2Z_{\text{Zr}}], \quad (2)$$

где  $Z_{\text{Zr}}$  – заряд иона циркония.

Результаты вычислений изменения заряда  $\text{ZrO}_2$  при приближении терминальной воды к его увлажняемому слою поверхности (111) представлены на рис. 3, ▼. Как видим, увлажняемый слой, теряя электроны, приобретает положительный электрический заряд, характеристика которого достигает в равновесном состоянии значения  $+0.201 \text{ C/m}^2$ .

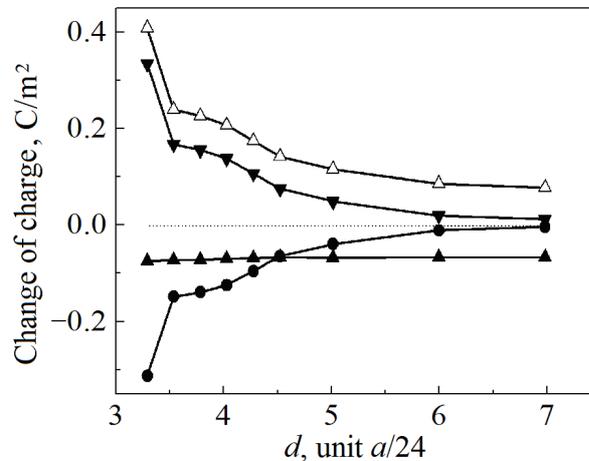


Рис. 3. Влияние расстояния  $d$  от молекулы терминальной воды до металлической поверхности (111) пластины  $\text{ZrO}_2$  на изменение заряда терминальной воды (●), увлажняемого (▼) и сухого (▲) слоев пластины,  $\Delta$  – разность поверхностных зарядов увлажняемого и сухого слоев

3. Изменение электрического заряда сухого слоя поверхности (111) диоксида циркония при приближении терминальной воды к увлажняемому слою

Электрический заряд сухого поверхностного слоя пластины  $ZrO_2$  представим в виде

$$\sigma_0 = \frac{q_0}{bc} = \frac{q_e}{bc} \int_0^b dx_2 \int_0^c dx_3 \int_{2a/24}^{6a/24} \rho(x_1, x_2, x_3) dx_1 + \frac{|q_e|}{bc} [4Z_O + 2Z_{Zr}]. \quad (3)$$

Из рис. 3,▲ следует, что при приближении молекулы терминальной воды к увлажняемому слою диоксида циркония, сухой слой, захватывая часть электронов увлажняемого слоя, приобретает отрицательный электрический заряд, характеристика которого достигает в равновесном состоянии значения  $-0.04 \text{ C/m}^2$ .

4. Изменение разности электрических зарядов увлажняемого и сухого слоев поверхности (111) диоксида циркония при приближении терминальной воды к увлажняемому слою

Результаты вычислений изменения разности электрических зарядов увлажняемого и сухого слоев поверхности (111) диоксида циркония при приближении к увлажняемому слою терминальной воды представлены на рис. 3,Δ. Как видим, эта разность увеличивается и достигает в равновесном состоянии значения  $+0.245 \text{ C/m}^2$ .

### Выводы

При контакте терминальной воды с поверхностью (111) бесконечной пластины кубического диоксида циркония, т.е. когда эта поверхность увлажняется, электроны перераспределяются, что может характеризоваться электрическими зарядами молекулы воды, увлажненного и сухого слоев пластины, а также разницей этих зарядов.

Приближаясь к увлажняемому слою поверхности (111)  $ZrO_2$ , молекула терминальной воды приобретает отрицательный электрический заряд. По мере приближения терминальной воды увлажняемый слой, теряя электроны, приобретает положительный заряд, а сухой слой, захватывая электроны, приобретает отрицательный заряд.

1. D.T. Chaopradith, D.O. Scanlon, C.R.A. Catlow, J. Phys. Chem. **C119**, 22526 (2015).
2. F. Silveri, M.G. Quesne, A. Roldan, N.H. de Leeuw, C.R.A. Catlow, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 5335 (2019).
3. B. Hou, S. Kim, T. Kim, J. Kim, S. Hong, C.B. Bahn, C. Park, J.H. Kim, Scientific Reports **6**, 27916 (2016).
4. B. Hou, C. Park, S. Kim, T. Kim, J.H. Kim, J. Kim, S. Hong, C.B. Bahn, ECS Meeting Abstracts MA2016-02, 1140 (2016).
5. S. Kouva, J. Andersin, K. Honkala, J. Lehtonen, L. Lefferts, J. Kanervo, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 20650 (2014).

6. *S. Muhammad, S.T. Hussain, M. Waseem, A. Naeem, J. Hussain, M. Tariq Jan*, Iranian Journal of Science and Technology **36**, 481 (2012).
7. *Н.В. Токий, Н.А. Гребенюк, В.В. Токий*, Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля № 5 (11), 57 (2018).
8. *Н.А. Гребенюк, Н.В. Токий, В.В. Токий, А.И. Любчик*, Сборник тезисов докладов участников I-й региональной научно-практической интернет-конференции преподавателей, молодых ученых, аспирантов и студентов «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук», А.Д. Гладкая, Д.И. Измайлова (ред.), ГО ВПО ДонНУЭТ имени Михаила Туган-Барановского, Донецк (2017), № 2, с. 26–28.
9. *А.С. Дорошкевич, А.И. Любчик, А.В. Шило, Т.Ю. Зеленьяк, В.А. Глазунова, В.В. Бурховецкий, А.В. Сапрыкина, Х.Т. Холмуродов, И.К. Носолев, В.С. Дорошкевич, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, В.И. Боднарчук, П.П. Гладышев, В.А. Турченко, С.А. Снякина*, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 5, 48 (2017).
10. *P. Hohenberg, W. Kohn*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
11. <http://www.abinit.org/>
12. <https://www.nanohub.org/>
13. *G. Klimeck, G.B. Adams III, S.P. Brophy, M. McLennan, M.S. Lundstrom*, Computing in Science and Engineering **10**, № 5, 17 (2008).
14. *A. Palaria, X. Wang, B.P. Haley, M. Mannino, G. Klimeck*, «ABINIT on nanoHUB».

*N.V. Tokiy, V.V. Tokiy*

## ELECTRIC CHARGE DISTRIBUTION UNDER TERMINAL HYDRATION OF (111) SURFACE OF A CUBIC ZIRCONIA PLATE

In this paper we performed a quantum mechanical estimation of effect of the distance between the terminal water molecules and (111) surface of cubic zirconia on electrical charges of the wetted and dry layers and water. The modeling was done within the framework of the density functional theory (DFT). Applications for zirconia are based on the approximation of local density. It is found that electron redistribution takes place in the course of hydration. The redistribution is characterized by local charge densities of the wetted and dry layers and the difference between the charge densities. When approaching the wetted layer of zirconia, the terminal water molecule acquires a negative electrical charge that can be characterized by the local density of the wet layer (the layer of atmosphere with terminal water).

**Keywords:** modeling, density functional theory, (111) surface of cubic zirconia, water, electrical charge, wetted layer, dry layer

**Fig. 1.** Cell of cubic  $ZrO_2$  with  $H_2O$ .  $\circ$  – oxygen,  $\bullet$  – zirconium,  $\bullet$  – hydrogen

**Fig. 2.** The effect of the distance  $d$  from the terminal water molecule to the (111) surface on the  $ZrO_2$  components of the total energy:  $a$ :  $\square$  – local electron-ion interaction,  $\bullet$  – Hartree energy of valence electrons,  $\Delta$  – Coulomb ion-ion interaction,  $\circ$  – exchange-correlation energy of valence electrons;  $b$ :  $\Delta$  – non-local electron-ion interaction,  $\square$  – kinetic energy,  $\blacksquare$  – energy of correction of the ion core

**Fig. 3.** The influence of the distance  $d$  from the terminal water molecule to the metal (111) surface of the  $ZrO_2$  plate on the charge of the terminal water ( $\bullet$ ), wetted ( $\blacktriangledown$ ) and dry ( $\blacktriangle$ ) layers of the plate,  $\Delta$  – difference in the electric charges of the wetted and dry layers