

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ С АНИОННОЙ ПРИМЕСЬЮ

Токий В.В., Савина Д.Л., Токий Н.В., Константинова Т.Е.

Донецкий Физико-Технический Институт НАН Украины, 72, ул.Р.Люксембург,
83114 Донецк, Украина, nat1976@mnogo.ru

Введение

Ранее нами были построены квантово-механические модели алмазных [1] и оксидных [2] наночастиц с использованием теории сильной связи [3] и было рассмотрено влияние водорода на электронную структуру. На основе этих моделей в рамках компьютерного моделирования процессов в работах [4-6] мы оценивали влияние катионных S и D примесных элементов на энергию связи водорода с наночастицами диоксида циркония. Настоящая работа посвящена исследованию влияния анионных примесей на энергию связи водорода с поверхностью диоксида циркония

Результаты и обсуждение

Исследование производилось на модели наночастицы кристаллического диоксида циркония. Эта модель состояла из четырех плоскостей (111), образуемых атомами кислорода (атомы кислорода занимали узлы четырех соседних плоскостей (111) анионной подрешетки флюорита). Атомы циркония двух соседних плоскостей (111) катионной подрешетки флюорита располагались между кислородными плоскостями, как показано на рисунке.

Один из кислородов на поверхности частиц имеет соседом атом водорода, образуя гидроксильную группу ОН мостикового типа связи. Одноэлектронные волновые функции в частице без анионной примеси искали в виде разложения по атомным функциям, которое может быть представлено как

$$\Phi_{\alpha} = \sum_j^{NZr} (c_s^j |5s^j\rangle + \sum_{k=1}^5 c_{p_k}^j |4d_k^j\rangle) + \sum_j^{NO} \sum_{i=1}^3 c_{p_i}^j |2p_i^j\rangle + \sum_j^{NH} (c_s^j |1s^j\rangle)$$

где NZr --число атомов циркония;

NO - число атомов кислорода;

NH --число водородных атомов;

i - пробегает значение трех координатных осей.

$c_{v\alpha}$ - решение одноэлектронных уравнений для кластера:

$$\sum_v^n (H_{\mu v} - \delta_{\mu v} E_{\alpha}) c_{v\alpha} = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, n$$

где E_{α} - одноэлектронное собственное значение энергии кластера;

$H_{\mu v}$ - матричные элементы между атомными орбиталями.

Атом анионной примеси помещали в соседний узел анионной подрешетки рассматриваемой наночастицы на место одного из атомов кислорода. Одноэлектронные волновые функции в частице с анионной примесью искали в виде разложения по атомным функциям, которое может быть представлено как

$$\Phi_{\alpha} = \sum_j^{NZr} (c_s^j |5s^j\rangle + \sum_{k=1}^5 c_{p_k}^j |4d_k^j\rangle) + \sum_j^{NO} \sum_{i=1}^3 c_{p_i}^j |2p_i^j\rangle + \sum_{i=1}^3 c_{p_k}^A |n_A p_i\rangle + \sum_j^{NH} (c_s^j |1s^j\rangle)$$

где $|n_A p_i\rangle$ - p-орбиталь анионной примеси.

Химическая формула этого кластера может быть записана в виде $Zr_8AO_{14}(OH)$, где ($A = B, C, N, O, F, Ne$).

При исследовании дегидратации рассматривалась кристаллическая наночастица диоксида циркония с молекулой воды также мостикового типа связи на месте гидроксильной группы. Химическая формула такого кластера может быть записана в виде $Zr_8AO_{15}(OH_2)$.

Все расчеты велись с использованием квантово механической теории сильной связи.

При моделировании процесса дегидрогенизации мы начинали удалять атом водорода. Мы выполнили анализ электронной структуры легированной наночастицы диоксида, вычислили полные энергии всех занятых одноэлектронных молекулярных

орбиталей при различных смещениях водорода из идеального положения.

Значение полной энергии системы задается суммой энергий всех заполненных одноэлектронных молекулярных орбиталей. Т.е.

$$E_{tot} = \sum n_{\alpha} E_{\alpha} ,$$

где E_{α} - одноэлектронное собственное значение энергии кластера и n_{α} - занятость α орбитали.

Рассчитали энергетические барьеры процесса дегидрогенизации. Аналогичные расчеты мы проводили при моделировании процесса дегидратации, но вместо водорода удалялась молекула воды.

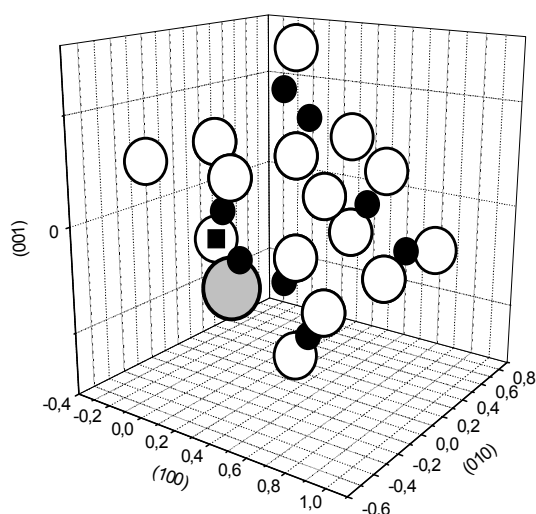


Рис.1 Структура трехкоординированной гидроксильной группы (воды) на поверхности (111) кристаллической наночастицы диоксида циркония.

● - атомы циркония,
○ – атомы кислорода,
● - гидроксильная группа (или молекула воды),
■ - атом анионной примеси

Выводы

1. Анализ результатов квантовомеханического моделирования показал, что при дегидрогенизации гидроксильной группы мостикового типа анионные примеси бора, углерода и азота увеличивают энергию связи водорода с поверхностью, а примеси фтора и неона снижают энергию связи водорода с поверхностью диоксида циркония.

2. При дегидратации молекулы воды мостикового типа квантовомеханическое моделирование показало качественно противоположное влияние анионных примесей. Примеси бора, углерода и азота снижают энергетический барьер процесса дегидратации с поверхности диоксида циркония, а примеси фтора и неона наоборот его увеличивают. Однако следует отметить, что величина этих изменений на порядок уступает изменениям энергии при дегидрогенизации.

Литература

1. Tokiy N.V., Savina D.L., Tokiy V.V. Influence of hydrogen on reconstruction of diamond (111) (2x1) surface by the ESR// Functional materials. –1995. V.2, №1.-P. 156-159.
2. N.Tokiy, T.Konstantinova, D.Savina, V.Tokiy. Computational modeling of electron properties of 26 d-elements in nanolayer Y-doped tetragonal zirconia.// Computational Modeling and Simulation of Materials II, Advances in Science and Technology, 36, P Vincenzini, A. Lami (Eds), Techna Srl, (2003) p.121-128. (ISBN 88-86538-38-3)
3. Tokiy V.V., Savina D.L. Calculation of Phosphorus electronic levels in diamond /Wide Bans Gape Electronic Materials, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, p.171-179, (1995).
4. Токий Н.В., Константинова Т.Е., Савина Д.Л., Токий В.В. Моделирование дегидратации и дегидрогенизации в чистом и Ва-, Са-, Sr- or Y-модифицированном нанослое диоксида циркония. / “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов”, книга тезисов VIII Межд. конф. ICHMS`2003, ИПМ НАНУ, с.958-961, (2004).
5. Tokiy N.V., Konstantinova T.Ye., Savina D.L., Tokiy V.V. Modeling of degydration and degydrogenation in pure and Ba-,Ca-, Sr- or Y-modified zirconia nanolayer/ Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, eds.:T.N.Veziroglu et al., p.291-298, Kluwer Academic Publishers. Netherlands. (2004)
6. Токий В.В., Константинова Т.Е., Савина Д.Л., Токий Н.В. Моделирование дегидрогенизации в чистых и модифицированных D-элементами наночастицах и пластине диоксида циркония./ Тезисы докл. рос. конф. ”Физические проблемы водородной энергетики”, с. 65-66, С-Петербург, (2004)