

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ДВУМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ОЛОВА

А.А. УНАНЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: areg.hunanyan.ah@gmail.com

(Поступила в редакцию 19 июня 2021 г.)

Двумерный диоксид олова – перспективный материал, на основе которого создаются газовые сенсоры. В работе методом первых принципов исследовано взаимодействие молекул воды с двумерным диоксидом олова. Для различных адсорбционных структур рассчитаны энергии адсорбции, перенос заряда, плотность состояний и функция локализации электронов (ELF). В результате расчетов показано, что при взаимодействии молекул воды и двумерного диоксида олова, имеет место не химическая, а физическая адсорбция.

1. Введение

Диоксид олова (SnO_2) – металлооксидный полупроводник n-типа с широкой прямой запрещенной зоной 3.6 эВ при 300 К. SnO_2 интересен для различных применений из-за своей высокой химической и термодинамической стабильности, оптической прозрачности и других свойств [1]. SnO_2 применяется в различных областях, таких как газовые сенсоры [2], солнечные батареи [3], суперконденсаторы [4], литий-ионные батареи [5] и т.д. В частности, SnO_2 применяется в области газовых сенсоров из-за высокой химической чувствительности, низкой цены и быстрого газового отклика на газ [6–8]. Сегодня спрос на более чувствительные и селективные сенсоры растет. Параметры газовых сенсоров могут быть значительно улучшены за счет уменьшения размерности материала, что приводит к изменению его физических свойств. В частности, двумерные (2D) материалы имеют большое преимущество при применении в газовых сенсорах, потому что тонкие 2D-листы имеют большое отношение поверхности к объему и количество активных центров [9, 10]. В литературе по 2D SnO_2 имеется несколько работ, где теоретически описаны его свойства [11]. Кроме того экспериментально получены структуры с несколькими слоями SnO_2 [12].

Вода и водород являются наиболее распространенными материалами в окружении человека. Они оказывают огромное влияние на характеристики газовых сенсоров. Из экспериментальных и теоретических работ известно, что вода имеет тенденцию к диссоциации на поверхности объемного SnO_2 (110) [13]. В

данной работе изучен механизм адсорбции молекулы воды на 2D SnO₂ при помощи теории функционала плотности.

2. Теории и методы расчетов

Структурные и электронные свойства были исследованы с использованием первых принципов на основе теории функционала плотности [14,15]. Расчеты проводились с помощью программного пакета Vienna ab initio simulation package (VASP [16, 17]). Для структурной оптимизации используется функционал обменно-корреляционного обобщённого градиентного приближения (GGA), предложенного Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [18]. Для расчетов мы выбрали 4×4×1 суперячейку, которая состоит из 48 атомов, после чего был сделан расчет сходимости граничной энергии и *k*-точек. В результате для интегрирования в обратном пространстве использовалась схема Г-центрированного Monkhorst-Pack [19] с сеткой 3×3×1 *k*-точек зоны Бриллюэна, а граничная энергия была выбрана 600eV.

Энергия адсорбции E_{ads} рассчитывается по следующей формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{system}} - E_{2\text{D}} - E_{\text{molecule}}.$$

Здесь E_{system} – полная энергия системы с молекулами H₂O и 2D SnO₂, $E_{2\text{D}}$ – полная энергия 2D материала, а E_{molecule} – полная энергия молекулы.

Для изучения связей и вида адсорбции были рассчитаны функции локализации электронов, плотность состояний и был сделан Bader - анализ носителей заряда [20,21]. Кристаллические структуры были визуализировали с помощью программного обеспечения VESTA [22].

3. Обсуждение результатов

Прежде чем исследовать адсорбцию мы провели оптимизацию структуры. 2D SnO₂ имеет гексагональную (honeycomb) структуру (Рис.1), он принадлежит к тригональной кристаллической системе и имеет симметрию $\bar{R}3m1$ (пространственная группа № 164). Параметры кристаллической решетки и координат атомов приведены в таблице 1.

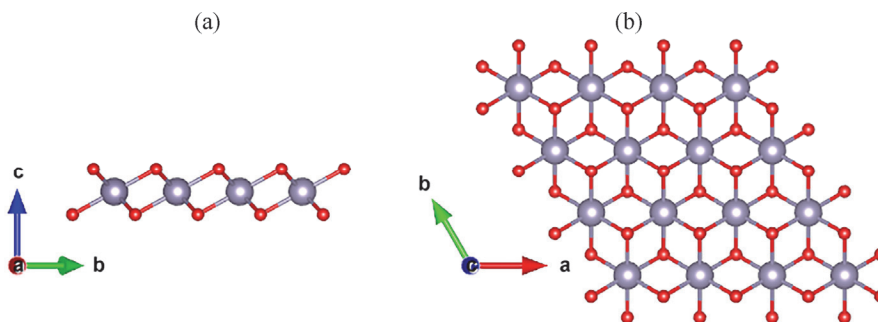


Рис.1. Структура 2D SnO₂, вид сбоку и сверху

Табл.1. Параметры кристаллической решетки 2D SnO₂

Кристаллическая система	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Атомные дробные координаты
Тригональная	3.225	3.225	20.0	90.0	90.0	119.99	Sn (0.166 0.166, 0.500) O (0.500,0.833,0.550), (0.833, 0.500, 0.449)

Для суперячейки были выбраны несколько возможных адсорбционных центров. Мы выбрали две ориентации молекулы - при первом положении ближе к точке находится атом водорода, а при втором положении атом кислорода. Молекула была расположена над атомами Sn, O, а также в промежуточных двух точках (см. положения M1, M2 на рис.2). Расстояние между молекулой и центрами приблизительно равно 1.9–2.7 Å. Наименьшая энергия адсорбции получена в по-

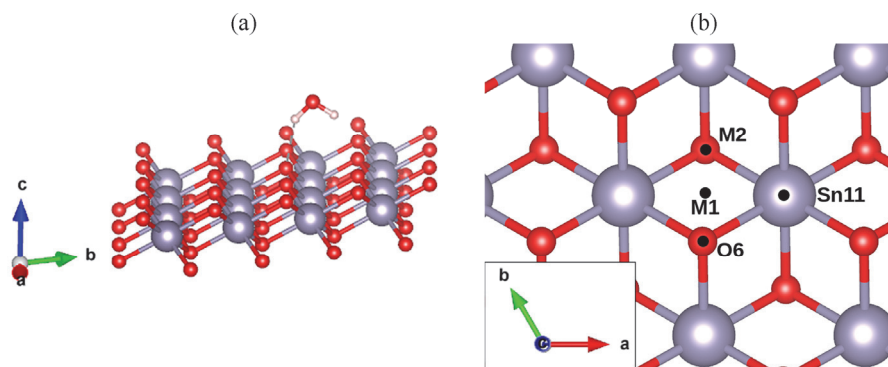


Рис.2. (a) Финальная структура адсорбции и (b) точки адсорбции.

ложении M1. Молекула расположена так, что атом водорода находится над атомом O (Рис.2а). Энергия адсорбции в этом случае –1.77 eV (Таблица 2) а дистанция между атомами H и O – 2.028 Å. Bader-анализ заряда показал, что суммарный заряд структуры и суммарный заряд молекулы не меняются (256e для структуры, 8e для молекулы). Это означает, что между молекулой и 2D

Табл.2. Энергии адсорбции и минимальная дистанция молекулы от структуры

Точка адсорбции	Положение молекулы	Энергия адсорбции, eV	Минимальная дистанция молекулы от структуры, Å
Sn11	1	–1.719	2.075
O6	1	–1.689	2.424
M1	1	–1.772	2.028
M2	1	–1.676	1.958
Sn11	2	–1.708	2.559
O6	2	–1.615	2.564
M1	2	–1.716	2.315
M2	2	–1.693	2.664

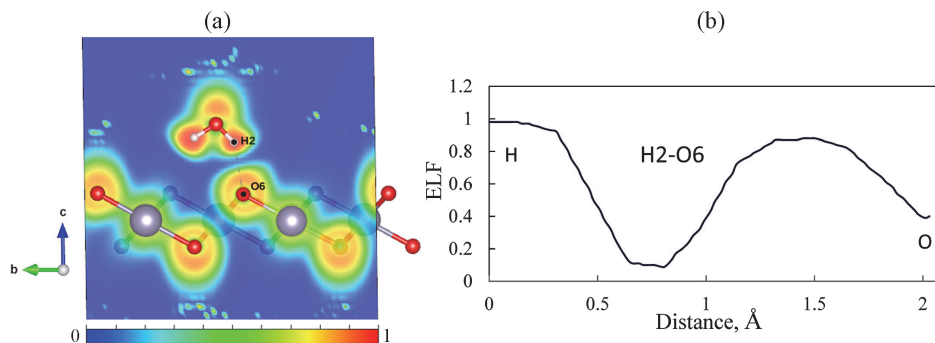


Рис.3. Функции локализации электронов (a) для финальной структуры (b) с H2 на O6.

материалом переноса заряда не наблюдается. Функция локализации электронов показала, что между молекулами H и O накопление носителей отсутствует. Из этого следует что адсорбция не химическая, а физическая (Рис.3).

Расчеты плотности состояний показали, что в адсорбционной структуре состояния не меняются, а только добавляются состояния молекулы (Рис.4), что еще раз доказывает, что адсорбция – физическая.

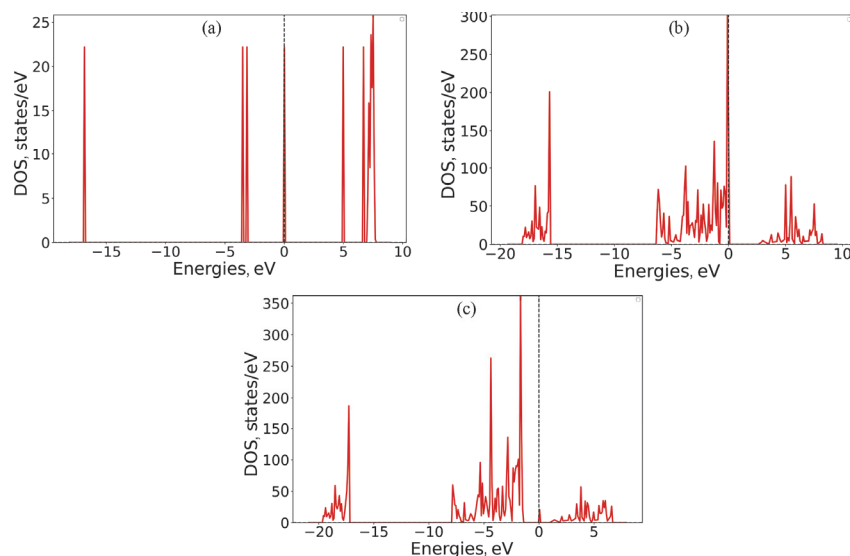


Рис.4. Плотность состояний для (a) молекулы воды, (b) двумерной SnO_2 и (c) адсорбционной структуры.

4. Заключение

В данной работе было изучено взаимодействие молекул воды с двумерным диоксидом олова с помощью теории функционала плотности. Были изучены 8 стартовых конфигураций молекулы и двумерной структуры. Bader-анализ заряда, функция локализации электронов и плотности состояний для релаксированных структур показали, что имеет место физическая адсорбция.

В процессе работы за содержательные обсуждения и техническую поддержку автор благодарен Айку Закарян. Автор благодарен Институту проблем информатики и автоматизации НАН РА (<http://cloud.asnet.am/>) за компьютерные ресурсы, предоставленные для вычислений. Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 20AA-2F022.

ЛИТЕРАТУРА

1. **S. Das, V. Jayaraman.** Prog. Mater. Sci., **66**, 112 (2014).
2. **Q. Zhang, Q. Zhou, Z. Lu, Z. Wei, L. Xu, Y. Gui.** Front. Chem., **6**, 364 (2018).
3. **D. Liu, Y. Wang, H. Xu, H. Zheng, T. Zhang, P. Zhang, F. Wang, J. Wu, Z. Wang, Z. Chen, S. Li.** Sol. RRL, **3**, 1 (2019).
4. **Y. Zhang, Z. Hu, Y. Liang, Y. Yang, N. An, Z. Li, H. Wu.** J. Mater. Chem. A, **3**, 15057 (2015).
5. **L. Song, S. Yang, W. Wei, P. Qu, M. Xu, Y. Liu.** Sci. Bull., **60**, 892 (2015).
6. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 281 (2018).
7. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, A. Sayunts, G. Shahnazaryan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Viček, K. Gharajyan, H. Kasparyan.** Armen. J. Phys., **10**, 122 (2017).
8. **V.M. Arakelyan, V.M. Aroutiounian, M.S. Aleksanyan, A.G. Sayunts, G.E. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J.A. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost.** The 18th Int. Conference on Sensors and Measurement Technology (AMA Conferences – SENSOR 2017). 2017, p.714.
9. **G. Gerasimov.** Adv. Environ. Anal. Appl. Nanomater. vol. 2, The Royal Society of Chemistry, 2017, pp. 133–152.
10. **K. Rajkumar, R.T.R. Kumar.** Gas Sensors Based on Two-Dimensional Materials and its Mechanisms, Elsevier Ltd, 2019.
11. **A. Patel, B. Roondhe, P.K. Jha.** AIP Conf. Proc., **1961**, 1 (2018).
12. **W. Wan, Y. Li, X. Ren, Y. Zhao, F. Gao, H. Zhao.** Nanomaterials, **8**(2), 112 (2018).
13. **H. Zakaryan.** Armen. J. Phys., **9**, 283 (2016).
14. **W. Kohn, L.J. Sham.** Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
15. **P. Hohenberg, W. Kohn.** Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
16. **G. Kresse, J. Furthmüller.** Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
17. **G. Kresse, D. Joubert.** Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
18. **J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof.** Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
19. **H.J. Monkhorst, J.D. Pack.** Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
20. **R.F.W. Bader.** Atoms in Molecules : A Quantum Theory, Oxford: Clarendon Press, 1990.
21. **G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson.** Comput. Mater. Sci., **36**, 354 (2006).
22. **K. Momma, F. Izumi.** J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272 (2011).

ՋՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ԵՎ ԵՐԿՉԱՓ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ա. ՀՈՒՆԱՆՅԱՆ

Երկչափ անագի երկօքսիդը խոստումնալից նյութերից է, որը կարող է օգտագործվել գազային տվիչներում: Այս աշխատության մեջ ուսումնասիրվել են ջրի մոլեկուլների փոխազդեցությունը երկչափ անագի երկօքսիդի հետ՝ օգտագործելով առաջին սկզբունքների մեթոդները: Ադսորբցիայի էներգիաները, լիցքի փոխանակումը, վիճակների խտությունը և էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիաները հաշվարկվում են տարբեր ադսորբցիոն կառուցվածքների համար: Արդյունքում ցույց է տրվել, որ ջրի մոլեկուլների և երկչափ անագի երկօքսիդի փոխազդեցության ընթացքում տեղի է ունենում ոչ թե քիմիական, այլ ֆիզիկական ադսորբցիա:

INTERACTION OF WATER MOLECULE WITH
TWO-DIMENSIONAL TIN DIOXIDE

A.A. HUNANYAN

Two-dimensional tin dioxide is a promising material that can be widely used in gas sensors. The interaction of water molecules with two-dimensional tin dioxide was investigated in this work using first principles (ab initio) methods. The adsorption energies, charge transfer, density of states and electron localization functions (ELF) are calculated for various adsorption structures. As a result, it was shown that during the interaction of water molecules and two-dimensional tin dioxide physical adsorption occurs (not chemical).