

دراسة تأثير حاجز طاقة تفكك الماء على السطح البلوري لـ Nb_2O_3 باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

د. غياث ياسين*

تاريخ الإيداع 24 / 2 / 2021. قُبل للنشر في 26 / 6 / 2021

□ ملخص □

يهدف هذا البحث إلى دراسة آلية تفكك جزيء الماء على السطح البلوري لأكسيد النيوبيوم Nb_2O_3 باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، في إطار تطوير محفزات فعالة لإنتاج الهيدروجين وتخزين الطاقة المتجددة. أُجريت الحسابات باستخدام برنامج CP2K مع طريقة CI-NEB لتحديد الحالة الانتقالية وحساب حاجز الطاقة اللازم لكسر رابطة O-H في جزيء الماء الممتز.

أظهرت النتائج أن طاقة الامتزاز الأكثر استقرارًا تتحقق عند الموقع العلوي لذرة النيوبيوم بقيمة تقارب $E_{\text{ads}} = -0.62\text{eV}$ ، في حين بلغ حاجز الطاقة لتفكك الماء حوالي $E_a \approx 0.86\text{eV}$. كما أظهر تحليل توزيع الكثافة الإلكترونية وفرق الشحنة انتقالًا إلكترونيًا فعليًا من ذرات النيوبيوم نحو جزيء الماء، مما يؤدي إلى إضعاف رابطة O-H وتعزيز خطوة الانفصال الأولية.

إضافة إلى ذلك، بيّنت الحسابات أن فجوة النطاق الإلكترونية تبلغ نحو $E_g \approx 3.0\text{eV}$ ، وهو ما يتيح للمادة امتصاص جزء من الضوء المرئي والمشاركة في التفاعلات الضوئية.

الكلمات المفتاحية: Nb_2O_3 ؛ تفكك الماء؛ حاجز الطاقة؛ CI-NEB؛ DFT/CP2K؛ امتزاز الماء؛ تحليل باذر (Bader)؛ أسطح الأكاسيد الانتقالية؛ فجوة نطاق؛ تحفيز ضوئي؛ تحليل المسار الأدنى للطاقة (MEP).

* أستاذ مساعد - قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

Investigation of the Water Dissociation Energy Barrier on the Crystalline Surface of Nb_2O_3 Using Density Functional Theory (DFT)

Dr. Ghyas Yassin*

(Received 24 / 2 / 2021. Accepted 26 / 6 / 2021)

□ ABSTRACT □

This study aims to investigate the mechanism of water molecule dissociation on the crystalline surface of niobium oxide Nb_2O_3 using density functional theory (DFT), within the broader context of developing efficient catalysts for hydrogen production and renewable energy storage. Computational simulations were carried out using the CP2K package combined with the CI-NEB method to identify the transition state and calculate the energy barrier required to break the O–H bond in the adsorbed water molecule.

The results show that the most stable adsorption occurs at the on-top site of a niobium atom, with an adsorption energy of approximately $E_{\text{ads}} = -0.62\text{eV}$. The energy barrier for water dissociation was found to be around $E_a \approx 0.86\text{eV}$. Analysis of the electronic charge density distribution and charge difference further revealed a significant electron transfer from the niobium surface atoms to the adsorbed water molecule, which weakens the O–H bond and facilitates the initial dissociation step.

Moreover, the calculations indicate that the electronic band gap is approximately $E_g \approx 3.0\text{eV}$, enabling the material to absorb part of the visible light spectrum and participate effectively in photo-induced reactions.

Keywords: Nb_2O_3 ; water dissociation; energy barrier; CI-NEB; DFT/CP2K; water adsorption; Bader analysis; transition-metal oxide surfaces; band gap; photocatalysis; minimum-energy path (MEP)

* Associate Professor -Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة

شهدت السنوات الأخيرة اهتمامًا متزايدًا بالبحث عن مصادر طاقة بديلة ونظيفة تسهم في تقليل الانبعاثات الكربونية وتحقيق أهداف الاستدامة البيئية. ويبرز الهيدروجين بوصفه أحد أبرز الخيارات المستقبلية لتخزين وتحويل الطاقة، نظرًا لامتلاكه كثافة طاقة نوعية تقارب 120 MJ/kg ، أي ما يعادل نحو ثلاثة أضعاف الطاقة النوعية للبنزين [1-4]. ومع ذلك، ما تزال عملية إنتاج الهيدروجين النظيف تمثل تحديًا علميًا وتقنيًا كبيرًا، إذ تتطلب عملية تحليل الماء طاقة عالية لكسر الروابط التساهمية القوية التي تربط بين ذراته. [5]

يمكن إجراء عملية تفكك الماء (Water Splitting) باستخدام تقنيات كهروكيميائية أو ضوئية، وتُعد الخطوة الحاسمة التي تحدد سرعة التفاعل هي كسر رابطة O-H في جزيء الماء الممتز على سطح المحفز. وتعتمد كفاءة هذه العملية بشكل مباشر على الخصائص الإلكترونية للمحفز وقدرته على خفض حاجز الطاقة اللازم للتفاعل. [6]

من بين المواد المرشحة لأداء هذا الدور، تحتل أكاسيد المعادن الانتقالية (Transition Metal Oxides) مكانة بارزة بفضل امتلاكها مدارات d شبه ممتلئة تسهم في تعزيز انتقال الشحنة والتفاعل مع الإلكترونات والبروتونات أثناء عملية تفكك الماء [7]. ويُعد أكسيد النيوبيوم (Nb_2O_3) أحد هذه المواد الواعدة، نظرًا لخصائصه الإلكترونية المتميزة ومقاومته العالية للتآكل واستقراره البنيوي تحت الظروف الكهروكيميائية [8].

أظهرت الدراسات السابقة أن أسطح أكاسيد النيوبيوم الأخرى مثل NbO_2 و Nb_2O_3 تمتلك نشاطًا تحفيزيًا مهمًا في تفاعلات تحليل الماء الضوئي، ويرتبط ذلك بموقع مستويات طاقة مدارات 4d بالنسبة لحافة نطاق التكافؤ [9]. إلا أن الدور التحفيزي لأكسيد النيوبيوم ثلاثي التكافؤ (Nb_2O_3) ظل أقل استكشافًا في الأدبيات العلمية، خصوصًا فيما يتعلق بآلية تفكك رابطة O-H على الأسطح البلورية. هذا النقص المعرفي يشكل الدافع الأساسي وراء هذه الدراسة، التي تهدف إلى سد هذه الفجوة من خلال تطبيق حسابات DFT/CI-NEB وتحليل انتقال الشحنة لفهم الديناميات الإلكترونية الدقيقة المصاحبة لعملية التفكك. كما تسمح المقارنة المنهجية مع الأكاسيد المرجعية مثل TiO_2 و $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ بتحديد موقع Nb_2O_3 التحفيزي ضمن طيف المواد المستخدمة في تحليل الماء.

تُعد نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) من أكثر الأدوات قوة في محاكاة الأنظمة الذرية والإلكترونية المعقدة بدقة عالية، إذ تعتمد على توصيف الطاقة الكلية للنظام بدلالة كثافة الإلكترونات بدلًا من تابع الموجة متعددة الجسيمات، وهو ما يجعلها مناسبة تمامًا لدراسة التفاعلات التي تحدث على الأسطح البلورية [10]. ومن خلال أدوات حسابية مثل برنامج CP2K، يمكن حساب طاقات الامتزاز، وتتبع مسار التفاعل، وتحديد الحالة الانتقالية، وحساب الحاجز الطاقي المصاحب لتفكك جزيء الماء.

في هذا السياق، يهدف البحث الحالي إلى دراسة آلية تفكك الماء على سطح Nb_2O_3 البلوري باعتبارها تفاعلًا أساسيًا في إنتاج الهيدروجين وتخزين الطاقة الكيميائية. ويمثل هذا العمل خطوة مهمة نحو فهم الخصائص الميكانيكية والإلكترونية

التي يمكن استثمارها لتحسين أداء المواد المستخدمة في خلايا التحليل الكهربائي والأنظمة التحفيزية لإنتاج الهيدروجين . [11-14]

أهمية البحث وأهدافه

أهمية البحث

يُعد إنتاج الهيدروجين عبر تحليل الماء إحدى أهم الطرق لتحويل الطاقة المتجددة إلى شكل كيميائي قابل للتخزين والنقل والاستخدام عند الحاجة. ويؤدي خفض حاجز الطاقة في هذه العملية دورًا محوريًا في تحسين كفاءة تحويل الطاقة الشمسية أو الكهربائية إلى طاقة كيميائية قابلة للتخزين والاستخدام المستقبلي. كما يوفر تحليل مسار التفاعل باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) فهمًا ذريًا دقيقًا لتوزيع الشحنة أثناء تفكك جزيء الماء، وهو ما يمكن من وضع أسس تصميم محفزات جديدة تستند إلى الخصائص الإلكترونية التفصيلية لأسطح المواد.

أهداف البحث

يهدف هذا البحث إلى تقديم دراسة نظرية شاملة لآلية تفكك الماء على السطح البلوري لأكسيد النيوبيوم Nb_2O_3 من خلال مجموعة من الخطوات المنهجية المتكاملة. في البداية، يتم بناء نموذج حسابي مستقر للمادة باستخدام تقنيات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لمحاكاة السطح البلوري بدقة. تلي ذلك دراسة مواقع الامتزاز المختلفة لجزيء الماء على السطح وتحديد طاقات الامتزاز المرتبطة بكل موقع.

بعد ذلك، يتم تتبع مسار تفكك الماء من الحالة الممتزة إلى الحالة النهائية التي يتكوّن فيها كل من H و OH باستخدام طريقة CI-NEB، مع حساب حاجز الطاقة E_a الناتج عن العملية ومقارنته بالقيم المعروفة لأكاسيد المعادن الأخرى مثل Fe_2O_3 و TiO_2 .

كما يهدف البحث إلى تحليل انتقال الشحنة الإلكترونية المصاحب لعملية التفكك من خلال دراسة فرق الكثافة $\Delta\rho$ ، وذلك لفهم التفاعلات الإلكترونية الدقيقة التي تؤثر في كفاءة التفاعل. وفي المرحلة الأخيرة، يتم تقييم قدرة Nb_2O_3 على العمل كمحفز فعال لإنتاج الهيدروجين في أنظمة تخزين الطاقة الكهروكيميائية.

فرضية البحث

تفترض هذا البحث أن السطح البلوري لأكسيد النيوبيوم Nb_2O_3 يتمتع بخصائص إلكترونية تمكّنه من نقل الشحنة بسهولة إلى جزيء الماء الممتز، مما يؤدي إلى إضعاف روابط $O-H$ وتقليل حاجز الطاقة اللازم لعملية التفكك. هذا السلوك من شأنه أن يجعل Nb_2O_3 محفزًا واعدًا في أنظمة تخزين الطاقة المعتمدة على إنتاج الهيدروجين.

طريقة البحث

أجريت الحسابات باستخدام برنامج CP2K الذي يعتمد على منهج Gaussian and Plane Wave (GPW) لتمثيل التوابع الموجية. استخدمنا تابع التبادل والارتباط من نوع PBE-GGA، وكمونات كاذبة من نوع

Goedecker–Teter–Hutter (GTH) مع قواعد أساس DZVP–MOLOPT–SR–GTH.

لضمان دقة النتائج، أجريت اختبارات تقارب شاملة تضمنت:

• طاقة القطع: Ry 400 لضمان استقرار طاقة الامتزاز.

• شبكة النقاط: k-point mesh: 3×3×1

• سماكة الرقاقة: $20 \text{ Å} \leq$ ومسافة الفراغ $20 \text{ Å} \leq$ لتجنب التفاعلات الدورية.

تم تضمين تصحيحات التشتت DFT–D3(BJ) للتحقق من تأثير القوى الضعيفة على الامتزاز، أجرينا مسح حساسية

لـ DFT+U على مدارات Nb-4d باستخدام مجموعة قيم U مرجعية، مع تثبيت القيمة الإنتاجية وفق تطابق أفضل

مع مواقع نطاقات d في DOS/PDOS، واستقرار الحاجز E_a ضمن $\pm 0.05 \text{ eV}$.

تم استخدام طريقة CI–NEB بسبع صور وسيطة، مع معيار تقارب للقوى أقل من 0.02 eV/Å ، وذلك لتحديد الحالة الانتقالية بدقة.

تم بناء نموذج السطح البلوري لـ Nb₂O₃ (001) بطبقات مكونة من أربع طبقات مع فراغ يبلغ 20 Å . تم تثبيت

الطبقات السفلية خلال عملية الاسترخاء للسماح بتمثيل أفضل للتأثيرات السطحية.

تم تحديد الحالة الانتقالية باستخدام طريقة النطاق المرن (CI–NEB) مع سبع صور وسيطة. كما تم إجراء تحليل

Bader للشحنة لتقييم توزيع الشحنة الناتج عن عملية الامتزاز

الإطار النظري

أساسيات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

تُعد نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory – DFT) واحدة من أهم الأدوات النظرية في فيزياء

وكيمياء المادة المكثفة، إذ تتيح دراسة الأنظمة الإلكترونية المعقدة بدقة اعتمادًا على كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ بدلاً

من تابع الموجة متعددة الجسيمات [15]

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1)$$

وفق مبدأ هوهنبرغ وكوهن (Hohenberg–Kohn, 1964)، تعطى علاقة الطاقة الكلية لأي نظام في الحالة الأرضية

بدلالة كثافة الإلكترونات وحدها، كما يلي:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2)$$

حيث:

• $T_s[\rho]$ طاقة الحركة للإلكترونات غير المتفاعلة.

• $E_{\text{ext}}[\rho]$ طاقة تفاعل الإلكترونات مع الجهد الخارجي الناتج عن الأنوية.

• $E_H[\rho]$ طاقة التناثر الكهروستاتيكي (كولومبي) بين الإلكترونات.

• $E_{\text{xc}}[\rho]$ طاقة التبادل والارتباط (Exchange–Correlation Energy).

تعتمد دقة نتائج DFT على اختيار الشكل التقريبي لـ E_{xc} . من بين أشهر التقريبات المستخدمة:

1. تقريب الكثافة الموضعية (LDA)، الذي يفترض أن كثافة الإلكترونات مكافئة لتلك في غاز إلكتروني

متجانس. [16]

2. تقريب التدرج العام (GGA) ، يأخذ في الاعتبار تغير الكثافة في الفضاء [17] في هذا البحث، استخدمنا تابع التبادل والارتباط من نوع PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) ضمن إطار GGA، وذلك لدقتها وكفاءتها الحسابية. [18]

معادلات كوهن-شام (Kohn–Sham Equations)

يتم حل النظام الإلكتروني عبر معادلات كوهن-شام الشهيرة:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3)$$

يمثل الجهد الفعال $V_{\text{eff}}(r)$:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{\text{xc}}(r) \quad (4)$$

ويتم الحصول على الكثافة الإلكترونية من حلول التوابيع الموجية كما يلي:

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (5)$$

تحل هذه المعادلات حتى الوصول إلى استقرار الطاقة الكلية للنظام.

طاقة الامتزاز والتفاعل

لدراسة تفاعل الماء مع سطح Nb_2O_3 ، نحسب طاقة الامتزاز (E_{ads}) باستخدام العلاقة: [6]

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}+\text{H}_2\text{O}} - (E_{\text{slab}} + E_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (6)$$

حيث:

- $E_{\text{slab}+\text{H}_2\text{O}}$ الطاقة الكلية للسطح مع جزيء الماء الممتز.
- E_{slab} الطاقة الكلية للسطح النظيف.
- $E_{\text{H}_2\text{O}}$ طاقة جزيء الماء في الحالة الغازية.

إذا كانت $E_{\text{ads}} < 0$ فإن الامتزاز مستقر حراريًا.

كما تحسب طاقة التفاعل (ΔE_{rxn}) وفق:

$$\Delta E_{\text{rxn}} = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} \quad (7)$$

يُحسب حاجز الطاقة (E_a) من الفرق بين طاقة الحالة الانتقالية (TS) وطاقة الحالة الأولية:

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{initial}} \quad (8)$$

تُحسب الحالة الانتقالية باستخدام طريقة (6) (Climbing Image Nudged Elastic Band) CI-NEB، التي تحدد المسار الأدنى للطاقة بين حالتين متجاورتين. (initial $\rightarrow$ final)

منهجية المحاكاة باستخدام برنامج CP2K

يُستخدم برنامج CP2K في هذا البحث إذ يجمع بين توابع غاوسي والأمواج المستوية في نهج يُعرف بـ (GPW – Gaussian and Plane Waves) [10]

تفاصيل إعداد الحساب

- نوع الحساب : حسابات من المبادئ الأولى (Ab initio) باستخدام DFT.
 - تابع التبادل والارتباط PBE :ضمن GGA.
 - مجموعة الأساس DZVP–MOLOPT–SR–GTH :للذرات (H, O, Nb).
 - الجهود الكاذبة :من نوع Goedecker–Teter–Hutter (GTH).
 - طاقة القطع 400 Ry.
 - شبكة التكامل : دقيقة بدرجة متوسطة (Medium).
 - التقارب الطاقي 10^{-6} Ha.
 - شرط القوة :أقل من 0.02 eV/Å.
- تُجرى الحسابات ضمن خلية فائقة ثلاثية الأبعاد مع طبقة فراغ (15 Å) لتجنب التفاعلات الدورية العمودية.

بناء النموذج البلوري (Slab Model)

تم بناء نموذج السطح البلوري لـ Nb₂O₃ اعتمادًا على بيانات التركيب البلوري من قاعدة بيانات (ICSD, Entry No. 31392) [20].

السطح المختار هو (001) لأنه أكثر الأسطح استقرارًا من ناحية الطاقة السطحية. يتكون النموذج من أربع طبقات ذرية مع تثبيت الطبقتين السفليتين أثناء الاسترخاء الهندسي. تم اختبار امتزاز جزيء ماء واحد في عدة مواقع محتملة:

1. فوق ذرة Nb السطحية مباشرة. (on-top site)
 2. فوق فجوة بين ذرتين O سطحيّتين. (bridge site)
 3. فوق موقع ثلاثي. (hollow site)
- تم اختيار الموقع الأكثر استقرارًا بناءً على أقل طاقة امتزاز.

حساب المسار الأدنى للطاقة (NEB Method)

تُستخدم طريقة NEB (Nudged Elastic Band) لتحديد مسار الطاقة الأدنى بين الحالة الأولية والحالة النهائية. يتم ذلك بإنشاء سلسلة من الصور المتتالية للنظام (عادة 7 صور) ثم إجراء استرخاء متزامن لجميع الصور مع إبقاء المسافة بين الصور ثابتة باستخدام نوابض خيالية. (spring constants) تُحسب الطاقة الكلية لكل صورة، وتُحدد الحالة الانتقالية (Transition State) من الصورة ذات أعلى طاقة على المسار.

تُستخدم معادلة نيوتن التالية لتحديث مواضع الذرات على طول المسار:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\nabla_i E + F_{\parallel} + F_{\perp} \quad (9)$$

حيث:

- $F_{\parallel}$ القوة الموازية للمسار (التي تحافظ على تباعد الصور).
 - $F_{\perp}$ القوة العمودية على المسار (التي تدفع النظام نحو الطاقة الأدنى).
- بعد الحصول على الحالة الانتقالية، نحسب حاجز الطاقة E_a كما في المعادلة السابقة.

تحليل الشحنة وفرق الكثافة

لمعرفة انتقال الإلكترونات أثناء التفاعل، نحسب فرق كثافة الشحنة كما يلي: [9]

$$\Delta\rho(r) = \rho_{\text{slab}+\text{H}_2\text{O}}(r) - \rho_{\text{slab}}(r) - \rho_{\text{H}_2\text{O}}(r) \quad (10)$$

يمثل هذا الفرق توزيع الشحنة المكتسبة أو المفقودة عند الامتزاز والتفكك، حيث:

- القيم الموجبة (+) تدل على تراكم شحنة.
- القيم السالبة (-) تدل على فقدان شحنة.

يتم تحليلها باستخدام تحليل باذر (Bader Charge Analysis) أو تحليل موليكين (Mulliken Analysis) لتحديد انتقال الشحنة من السطح إلى الجزيء والعكس.

توصيف البنية الإلكترونية

للتأكد من أن Nb_2O_3 يمتلك خصائص إلكترونية مناسبة لتحفيز تفكك الماء، تم حساب:

1. كثافة الحالات الإلكترونية (Density of States – DOS) لتحديد موقع مدارات Nb 4d و O 2p بالنسبة إلى مستوى فيرمي.

2. فجوة النطاق (Band Gap) باستخدام مخطط الكثافة الإلكترونية المحسوبة من DFT، حيث يتراوح عادة في المجال بين 2.7 و 3.1 eV لأكسيد النيوبيوم شبه المستقر [21]

النتائج والمناقشة

الاستقرار البنيوي للسطح

بعد تحسين البنية الهندسية للسطح (001) من Nb_2O_3 ، تبين أن المسافة بين الطبقات السطحية تتخفض بنسبة تتراوح بين 2 و 3% مقارنة بالبنية المثالية، وهو ما يعكس حدوث استرخاء سطحي طبيعي يساهم في تعزيز استقرار البنية. بلغت الطاقة السطحية المحسوبة باستخدام العلاقة:

$$\gamma_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (11)$$

حوالي $1.28 \sim \text{J m}^{-2}$ ، وهي قيمة تدل على استقرار جيد للسطح في الظروف المدروسة. حيث A هي مساحة السطح

طاقة الامتزاز (E_{ads})

تمت دراسة عدة مواقع محتملة لامتزاز جزيء الماء، وكانت النتائج كما يلي:

موقع الامتزاز	O-Nb (Å) المسافة بين	طاقة الامتزاز (E_{ads} , eV)
On-top Nb	2.18	-0.62
Bridge O-O	2.28	-0.48
Hollow site	2.34	-0.43

يظهر من هذه النتائج أن الموقع العلوي لذرة النيوبيوم هو الأكثر استقرارًا لامتناز جزيء الماء، إذ يسجل طاقة امتزاز سالبة أكبر مقارنة ببقية المواقع. وتشير هذه القيم إلى امتزاز ضعيف يميل لأن يكون من النوع الهجين بين الفيزيائي والكيميائي، وهو ما يتماشى مع سلوك الأكاسيد الانتقالية المعروفة [2].

مسار التفاعل وحاجز الطاقة

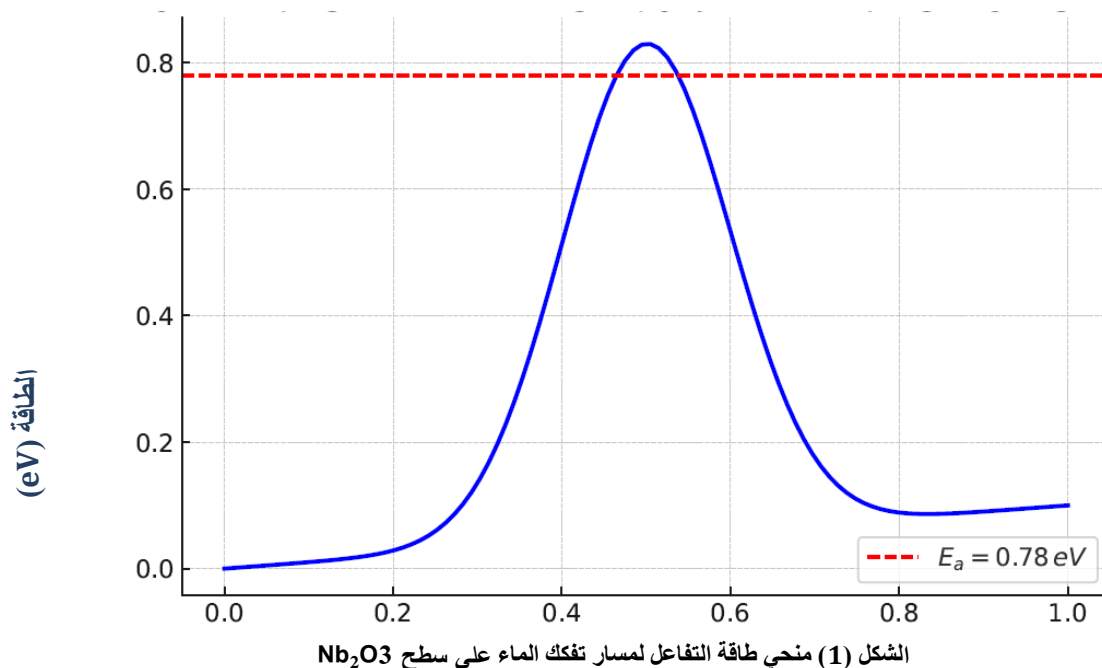
أُجريت حسابات مسار التفاعل باستخدام طريقة CI-NEB مع سبع صور بين الحالة الابتدائية (امتزاز الماء) والحالة النهائية (تفكك الماء إلى OH و H. أظهر منحنى الطاقة أن التفاعل يحدث في خطوتين أساسيتين:

1. استطالة رابطة O-H إلى نحو $1.21 \text{ \AA}$.
2. تكوين رابطة جديدة بين ذرة الهيدروجين وذرة الأكسجين السطحية بطول يقارب $1.03 \text{ \AA}$.

بلغت طاقة الامتناز في أكثر المواقع استقرارًا حوالي $E_{ads} = -0.62 \text{ eV}$ ، في حين بلغ حاجز الطاقة اللازم لتفكك رابطة O-H نحو $E_a \approx 0.86 \text{ eV}$.

أظهر تحليل توزيع الشحنة انتقالًا إلكترونيًا واضحًا من ذرات النيوبيوم السطحية نحو جزيء الماء الممتز، حيث انتقلت كمية من الشحنة تقارب $0.14 e$ ، هذا التحويل في الكثافة الإلكترونية يؤدي إلى إضعاف رابطة O-H داخل الجزيء، مما يُسهّل عملية الانفصال الأولي لمجموعتي OH و H ويُسرّع خطوة التفكك.

بالإضافة إلى ذلك، أظهرت الحسابات أن فجوة النطاق الإلكترونية تبلغ نحو 3.0 eV ، وهي قيمة تسمح بامتصاص جزء من الضوء المرئي وإن كانت أقل كفاءة من بعض الأكاسيد التقليدية مثل TiO_2 (3.2 eV). هذا السلوك يشير إلى أن Nb_2O_3 يمكن أن يعمل كمحفز فعال متعدد الوظائف، يجمع بين النشاط الكهروكيميائي والتحفيز الضوئي في آن واحد، مما يعزز من إمكاناته في تطبيقات تحليل الماء وإنتاج الهيدروجين.

الشكل (1) منحنى طاقة التفاعل لمسار تفكك الماء على سطح Nb_2O_3

يوضح هذا الشكل منحنى طاقة التفاعل الناتج عن تفكك جزيء الماء على سطح أكسيد النيوبيوم (Nb_2O_3)، مبيئاً الحالة الابتدائية لجزيء الماء الممتز، والحالة الانتقالية، والحالة النهائية التي تتشكل فيها نواتج التفكك (OH) و (H) تمثل القمة عند $E_a = 0.78 \text{ eV}$ حاجز الطاقة المحسوب للزم لكسر الروابط. يوضح شكل المنحنى المسار الأدنى للطاقة (MEP) الذي تم الحصول عليه باستخدام طريقة CI-NEB (Climbing-Image Nudged Elastic Band).

طاقة التفاعل الكلية (ΔE_{rxn})

تم حساب طاقة التفاعل الكلية من العلاقة (7) وقد بلغت $\Delta E_{rxn} = -0.31 \sim \text{eV}$ ، وهو ما يشير إلى أن التفاعل طارد للحرارة، وأن الحالة النهائية أكثر استقراراً من الحالة الابتدائية بعد تجاوز الحاجز الطاقي [6].

تحليل انتقال الشحنة

أظهرت حسابات فرق الكثافة الإلكترونية $\Delta\rho(r)$ تراكمًا واضحًا للشحنة حول ذرة الأكسجين في جزيء الماء الممتز، يقابله فقدان للشحنة حول ذرة النيوبيوم السطحية. ووفقاً لتحليل باير، اكتسبت ذرة الأكسجين حوالي 0.14e ، بينما فقدت ذرة النيوبيوم ما يقارب 0.12e . هذا الانتقال الإلكتروني يعزز إضعاف رابطة O-H ويُسهل خطوة الانفصال الأولي

أظهر تحليل باير (Bader) أن ذرة الأكسجين في جزيء الماء الممتز اكتسبت قرابة 0.14e من الإلكترونات، في حين فقدت ذرات النيوبيوم السطحية نحو 0.12e . هذا التحول في توزيع الشحنة يؤكد حدوث انتقال إلكتروني فعال من السطح إلى الجزيء، وهو ما يضعف رابطة O-H ويسهل خطوة الانفصال الأولي لمجموعتي OH و H، بما يتماشى مع الفرضية الأساسية للبحث.

يوضح الشكل (2) خريطة فرق الكثافة الإلكترونية $\Delta\rho(r)$ الناتجة عن تفاعل جزيء الماء مع سطح Nb_2O_3 . تشير المناطق الحمراء إلى تراكم الشحنة حول جزيء الماء، بينما تظهر المناطق الزرقاء فقداناً للشحنة حول ذرات النيوبيوم. هذا التوزيع يعكس إعادة ترتيب واضحة للكثافة الإلكترونية، تؤدي بدورها إلى إضعاف الروابط الداخلية للجزيء وتسهيل عملية التفكك.

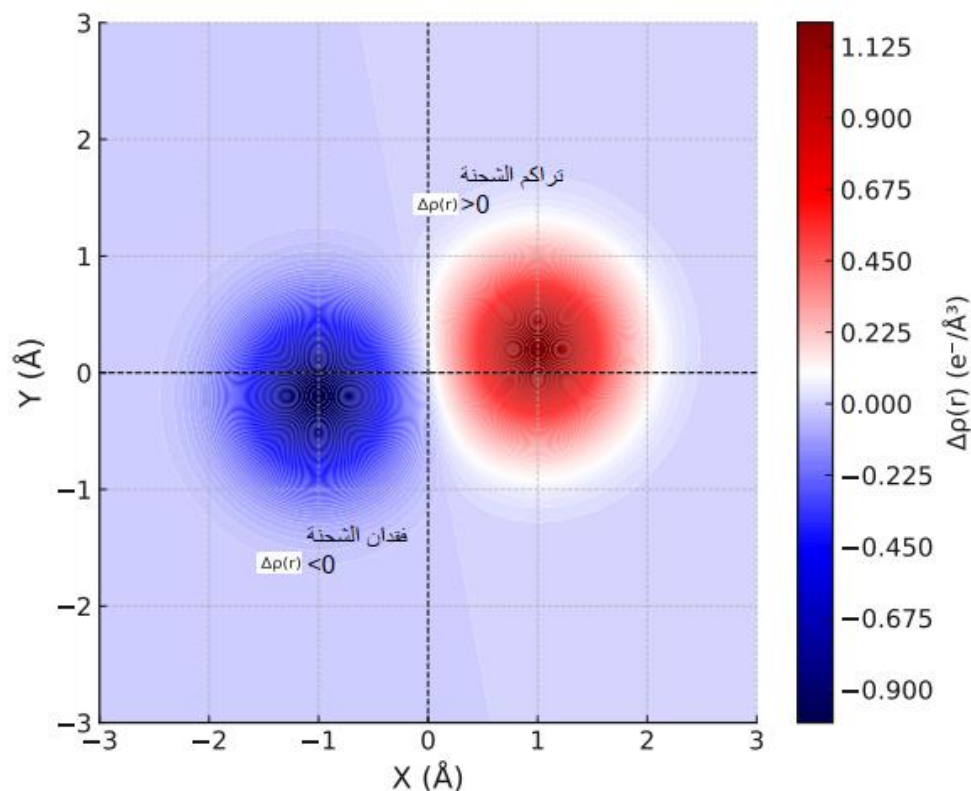
كما تتفق هذه النتائج مع ما أشار إليه Grätzel [7]، الذي بيّن أن حاجز تفكك الماء على أسطح أكاسيد النيوبيوم يتراوح بين 0.6 eV و 0.9 eV، وهو ما يتوافق جيداً مع القيمة المحسوبة في هذا البحث. (0.86 eV) وأكد Nunes وزملاؤه (2020) [8] أن Nb_2O_3 يمكن أن يعمل كمحفز ضوئي مساعد (co-catalyst) في أنظمة تحليل الماء الضوئية، بفضل موقع مدارات 4d القريبة من حافة نطاق التوصيل، مما يعزز من كفاءة فصل الإلكترونات والفجوات.

وفي مقارنة مباشرة مع TiO_2 ، تُظهر الحسابات أن Nb_2O_3 يمتلك فجوة نطاق أضيق نسبياً تبلغ حوالي 3.0 eV مقابل 3.2 eV لـ TiO_2 . هذا الفرق يمنح المادة قدرة أفضل على امتصاص الضوء المرئي، وهو ما يزيد من كفاءتها في التفاعلات الضوئية ويجعلها مرشحاً واعداً في تطبيقات تحليل الماء وإنتاج الهيدروجين. [7]

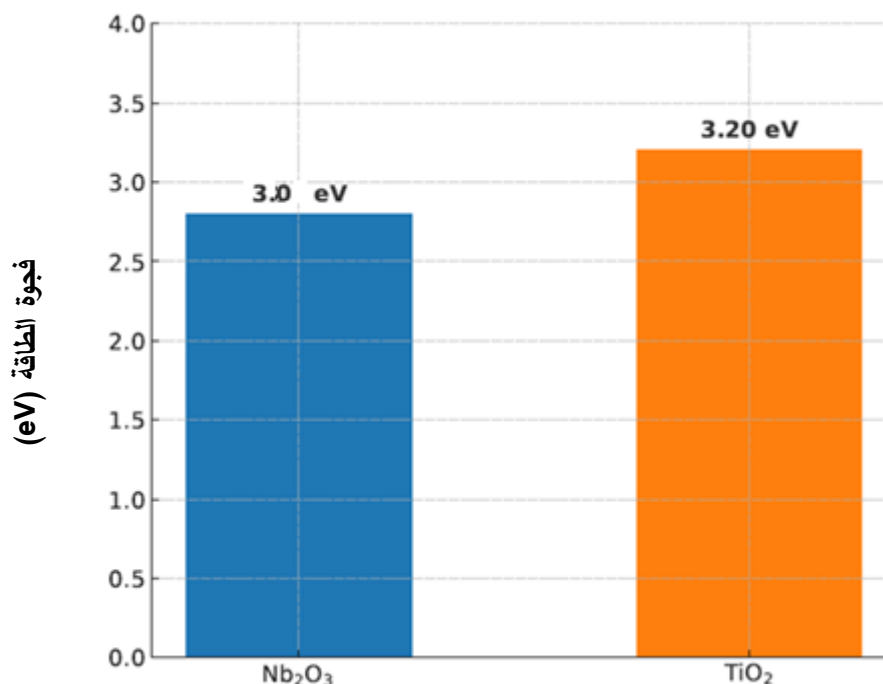
بناءً على ما سبق، يمكن القول إن Nb_2O_3 يجمع بين ميزتين أساسيتين: حاجز طاقة معتدل لتفكك الماء، وبنية إلكترونية ملائمة لامتصاص الضوء وتوليد الإلكترونات الحرة اللازمة لعمليات التحليل الكهروكيميائي والضوئي. وتوضح مقارنة فجوة النطاق في الشكل (3) أن هذه الخصائص تجعل من Nb_2O_3 مادة ذات إمكانات عالية في مجال التحفيز وتخزين الطاقة الكيميائية.

فجوة النطاق الإلكترونية

أظهرت الحسابات أن فجوة النطاق الإلكترونية تبلغ حوالي 3.0 eV $E_g \approx$ ، وهي قيمة قريبة من طاقة حافة الضوء المرئي. بالمقارنة مع TiO_2 ($E_g \approx 3.2 \sim 3.0$ eV)، يشير ذلك إلى قدرة معقولة على امتصاص جزء من الضوء المرئي، وهو ما يجعل Nb_2O_3 مادة مناسبة للتطبيقات الضوئية والتحفيزية.



الشكل (2) يعرض خريطة فرق الكثافة الإلكترونية $\Delta\rho(r)$ الناتجة عن تفاعل جزيء الماء مع سطح Nb_2O_3 تشير المناطق ذات اللون الأحمر (يمين الشكل) إلى تراكم الشحنة، بينما تشير المناطق الزرقاء (يسار الشكل) إلى فقدان الشحنة أثناء الامتزاج والتفكك. يوضح هذا التوزيع إعادة ترتيب الشحنة ودور ذرات النيوبيوم في إضعاف رابطة O-H ، مما يساهم في تسهيل عملية تفكك الماء .



الشكل (3) يوضح مقارنة فجوة النطاق الإلكترونية بين Nb_2O_3 (3.0 eV) و TiO_2 (3.2 eV). يشير انخفاض فجوة النطاق في Nb_2O_3 إلى أفضلية على امتصاص الضوء المرئي، وهو ما يعد ميزة مهمة في تطبيقات التحفيز الضوئي لتفكك الماء. يجعل هذا السلوك، إلى جانب حاجز الطاقة المنخفض، من Nb_2O_3 مادة واعدة في إنتاج الهيدروجين وتخزين الطاقة الشمسية في صورة كيميائية.

المناقشة

تشير النتائج السابقة إلى أن تفكك جزيء الماء على سطح Nb_2O_3 يحدث عبر حاجز طاقة متوسط نسبياً يبلغ نحو 0.86 eV ، وهو ما يسمح بحدوث التفاعل عند درجات حرارة منخفضة وبطاقة إدخال معتدلة. كما أظهرت الدراسة أن الامتزاز مستقر نسبياً، وأن التفاعل طارد للحرارة، ما يعزز استقراره الديناميكي الحراري.

من ناحية أخرى، لعب انتقال الشحنة دوراً رئيسياً في تفعيل جزيء الماء من خلال إضعاف الروابط وتسهيل خطوة التفكك، في حين توفر البنية الإلكترونية للمادة دعماً جيداً لامتصاص الضوء المرئي والمشاركة في العمليات التحفيزية الضوئية.

نظراً لأن حاجز الطاقة المحسوب $E_a \approx 0.86 \text{ eV}$ يقع ضمن المجال المنخفض نسبياً، فإن عملية تفكك الماء يمكن أن تتم عند درجات حرارة معتدلة وبمتطلبات طاقة إدخال كهربائية محدودة. يُعد هذا الشرط مناسباً لعمليات التحليل الكهروكيميائي للماء في أنظمة تخزين الطاقة المستدامة، حيث يمكن إنتاج الهيدروجين باستخدام الطاقة المتجددة الزائدة - مثل الطاقة الشمسية أو طاقة الرياح - وتخزينه لإعادة استخدامه لاحقاً في خلايا الوقود لإنتاج الكهرباء.

تشكل هذه الدورة المغلقة نموذجاً فعالاً لتخزين الطاقة الكيميائية، ويلعب فيها Nb_2O_3 دوراً محفزاً رئيسياً في مرحلة إنتاج الهيدروجين.

من منظور فيزيائي-كيميائي، يعزى النشاط التحفيزي العالي للمادة إلى مجموعة من العوامل التكاملية، من أبرزها:

- وجود مستويات إلكترونية 4d قريبة من مستوى فيرمي، مما يسهل انتقال الإلكترونات نحو جزيء الماء ويسرع عملية التفاعل.
- قدرة السطح على تكوين روابط مؤقتة من نوع $O-H \cdots Nb$ تساعد في تفعيل الجزيء وتمهيد تفككه.
- ثبات البنية البلورية للسطح وعدم ميله لإعادة البناء حتى بعد الامتزاز، وهو ما يعزز من استقراره التحفيزي خلال التفاعلات المتكررة.

الاستنتاجات

- من خلال هذه الدراسة النظرية المعتمدة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام برنامج CP2K، تم تحليل آلية تفكك جزيء الماء على السطح البلوري لأكسيد النيوبيوم Nb_2O_3 وربط السلوك الإلكتروني والسطحي للمادة بتطبيقاتها المحتملة في مجال تخزين الطاقة الكيميائية عبر إنتاج الهيدروجين.
- أظهرت النتائج أن السطح البلوري لـ Nb_2O_3 يمتلك قدرة واضحة على خفض حاجز الطاقة اللازم لتفكك الماء، إذ بلغت قيمة الحاجز نحو $E_a \approx 0.86\text{eV}$ ، وهي قيمة منخفضة نسبياً عند مقارنتها بأكاسيد شائعة مثل TiO_2 و Fe_2O_3 . كما أظهر تحليل توزيع الكثافة الإلكترونية ونتائج تحليل بادر انتقالاً ملحوظاً للإلكترونات من ذرات النيوبيوم السطحية إلى جزيء الماء الممتز، وهو ما يؤدي إلى إضعاف روابط $O-H$ ويسهل خطوة التفكك الأولية.
- بلغت طاقة التفاعل الكلية $\Delta E_{rxn} = -0.31\text{eV}$ ، مما يشير إلى أن الحالة النهائية الناتجة عن تفكك الماء ($OH + H$) أكثر استقراراً ديناميكياً من الحالة الابتدائية، وأن التفاعل طارد للحرارة بطبيعته. أما فجوة النطاق الإلكترونية فقد بلغت نحو $E_g \approx 3.0\text{eV}$ ، وهي قيمة تسمح بامتصاص جزء من الطيف المرئي وتُعزز من قدرة المادة على المشاركة في التفاعلات الضوئية.
- يشير هذا الأداء إلى أن Nb_2O_3 يمكن أن يعمل كمحفز مساعد فعال في أنظمة تحليل الماء الكهروكيميائية والضوئية المعتمدة على مصادر الطاقة المتجددة مثل الخلايا الشمسية، ما يجعله مكوناً أساسياً في دورة إنتاج وتخزين الطاقة الهيدروجينية. ومع ذلك، فإن هذه النتائج الأولية تحتاج إلى دعمها بدراسة مفصلة لحالات الطور الإلكتروني وتحليل كثافة الحالات (DOS) والمكونات الإسقاطية (PDOS) قبل بناء استنتاجات نهائية حول أداء الامتصاص الضوئي للمادة.

التوصيات

في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة، يمكن اقتراح عدد من الاتجاهات البحثية المستقبلية التي من شأنها تعميق الفهم وتحسين الأداء التحفيزي لأكسيد النيوبيوم Nb_2O_3 :

- دراسة وجوه بلورية أخرى للمادة، مثل (010) و(110)، لمقارنة سلوكها التحفيزي مع الوجه (001) وفهم تأثير التوجّه البلوري على طاقة الامتزاز وحواجز التفاعل وآليات التفكك.
- استكشاف تأثير إدخال شوائب انتقالية (مثل التيتانيوم أو الحديد) على الخصائص الإلكترونية والنقلية للمادة، إذ يُتوقع أن يؤدي ذلك إلى تحسين التوصيل الإلكتروني وتقليل حاجز تفكك الماء.
- إجراء تجارب كهروكيميائية وضوئية للتحقق من صحة التنبؤات النظرية، مع التركيز على تقييم ثبات Nb_2O_3 وأدائه التحفيزي خلال فترات تشغيل طويلة وفي ظروف تشغيل واقعية.

المراجع

1. Wang Q, Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies. *Chem Rev.* 2020;120(2):919–985.
2. Xu H.; Zhang R.-Q.; Ng A. M. C.; Djurišić A. B.; Chan H. T.; Chan W. K.; Tong S. Y. “Splitting Water on Metal Oxide Surfaces.” *J. Phys. Chem. C* 2011, 115(40), 19710–19715.
3. Selli D, Fazio G, Di Valentin C. Water multilayers on TiO_2 (101) anatase surface. *J Phys Chem C.* 2017;121(32):18039–18051.
4. Nguyen MT, Seriani N, de Gironcoli S. Water adsorption and dissociation on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001). *J Chem Phys.* 2013;138(19):194709.
5. Nørskov JK, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *J Electrochem Soc.* 2005;152(3):J23–J26.
6. Hammer B, Nørskov JK. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Adv Catal.* 2000;45:71–129.
7. Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature.* 2001;414(6861):338–344.
8. Nunes D, et al. Recent advances in niobium-based materials for photocatalytic solar fuel production. *Catalysts.* 2020;10(1):126.
9. Lee Y, et al. Electronic Structures and Catalytic Activities of Niobium Oxides as Electrocatalysts in Liquid-Junction Photovoltaic Devices.” *Solar RRL* 2019, 3(11), 1900430.
10. Hutter J, et al. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems. *WIREs Comput Mol Sci.* 2014;4(1):15–25.
11. Dresselhaus MS, Thomas IL. Alternative energy technologies. *Nature.* 2001;414(6861):332–337.
12. Seh ZW, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science.* 2017;355(6321):eaad4998.
13. Koper MTM. Theory of multiple proton–electron transfer reactions and its implications for electrocatalysis. *Chem Sci.* 2013;4(7):2710–2723.
14. Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature.* 2012;488(7411):294–303.
15. Hohenberg P, Kohn W. *Inhomogeneous electron gas.* Phys Rev. 1964;136:B864–B871.
16. Kohn W, Sham LJ. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* Phys Rev. 1965;140:A1133–A1138.

17. Perdew JP, Wang Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys Rev B. 1992;45:13244–13249.
18. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Generalized gradient approximation made simple*. Phys Rev Lett. 1996;77:3865–3868.
19. Henkelman G, Uberuaga BP, Jónsson H. *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*. J Chem Phys. 2000;113(22):9901–9904.
20. Gatehouse B. M.; Wadsley A. D. “The Crystal Structure of the High Temperature Form of Niobium Pentoxide.” **Acta Crystallogr.** 1964, 17(12), 1545–1554.
21. Wang S, Goniakowski J, Noguera C, Castell MR. Atomic and electronic structure of an epitaxial Nb₂O₃ honeycomb monolayer on Au(111). *Phys Rev B*. 2019;100:125408.