Comparative Study of the Electronic Structure and Thermodynamics of Water Adsorption on Mn_2O_3 and ZrO_2 Oxide Surfaces

Dr. Ghyas Yassin*

(Received 19 / 9 / 2021 . Accepted 9 / 1 /2022)

□ ABSTRACT □

This study investigates the adsorption and dissociation mechanism of water molecules on Mn_2O_3 and ZrO_2 surfaces using Density Functional Theory (DFT) within the CP2K computational framework.
The aim is to evaluate and compare the catalytic behavior of both oxides toward **water** splitting for hydrogen production**.**
Results reveal that Mn_2O_3 exhibits higher electronic activity and catalytic efficiency due to its narrower band gap (~2.1 eV) and the presence of an electronic tail extending up to +0.2 eV above the Fermi level, facilitating local charge transfer to the adsorbed water molecule. Conversely, ZrO_2 possesses greater chemical stability but lower catalytic activity owing to its wider band gap (~4.8 eV) and the absence of active surface states.
The calculated adsorption energies and reaction barriers confirm that Mn_2O_3 offers a more favorable pathway for water dissociation than ZrO_2**.**
The findings suggest that integrating the high catalytic activity of Mn_2O_3 with the chemical stability of ZrO_2 could provide a promising route for designing hybrid catalysts for efficient and sustainable hydrogen generation.

Keywords: Water splitting, Density Functional Theory (DFT), Manganese oxide, Zirconium oxide, Adsorption energy, Band gap, Partial Density of States (PDOS).

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

دراسة مقارنة للبنية الإلكترونية والديناميكا الحرارية لامتزاز الماء على أسطح أكاسيد ZrO_2 و Mn_2O_3

د. غياث ياسين*

(تاريخ الإيداع 19 / 9 / 2021. قُبِل للنشر في 9 / 1 /2022)

□ ملخّص □

درسنا في هذا البحث آلية امتزاز وتفكك جزيء الماء على سطحي أكسيد المنغنيز (Mn_2O_3) وأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ضمن برنامج CP2K لتقييم السلوك التحفيزي لهذين الأكسيدين في عملية تحليل الماء لإنتاج الهيدروجين.

أظهرت النتائج أن سطح Mn_2O_3 يتميّز بنشاط إلكتروني وتحفيزي أعلى نتيجة فجوة نطاق أصغر (≈2.1 eV) ووجود ذيل إلكتروني يمتد حتى +0.2 eV فوق مستوى فيرمي، مما يسمح بنقل شحنة أكثر فاعلية نحو جزيء الماء.

في المقابل، يتمتع ZrO_2 باستقرار كيميائي أعلى لكنه ذو نشاط تحفيزي أضعف بسبب فجوة نطاق واسعة (≈4.8 eV) وغياب الحالات السطحية الفعالة.

كما أوضحت الحسابات أن طاقة الامتزاز وحاجز التفاعل على Mn_2O_3 أقل بكثير من تلك الخاصة بـZrO_2 ، مما يجعل المنغنيز مرشحًا أفضل لتفاعلات التحليل الكهروكيميائي للماء.

تؤكد الدراسة أن الدمج بين نشاط Mn_2O_3 واستقرار ZrO_2 قد يشكّل أساسًا لتصميم محفزات هجينة متقدمة لإنتاج الهيدروجين المستدام.

الكلمات المفتاحية: تحليل الماء، نظرية الكثافة الوظيفية(DFT) ، أكسيد المنغنيز، أكسيد الزركونيوم، طاقة الامتزاز، فجوة النطاق، الكثافة الجزئية للحالات.(PDOS)

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

مقدمة:

يعد الهيدروجين من أكثر مصادر الطاقة التي تحظى باهتمام علمي وصناعي واسع، كونه وقودًا نظيفًا لا ينتج عنه سوى بخار الماء عند الاحتراق [1]. غير أن إنتاج الهيدروجين بطرق اقتصادية ومستدامة ما يزال تحديًا تقنيًا جوهريًا، حيث تُعَد عملية تفكك الماء (Water Splitting) الأساس الكيميائي لإنتاج الهيدروجين النقي، وتتطلب محفزات فعالة لتقليل حاجز الطاقة المرتفع المصاحب لهذه العملية.[2,3]

من بين الاستراتيجيات الواعدة لتحسين كفاءة تفكك الماء، برز استخدام أكاسيد المعادن الانتقالية (Transition Metal Oxides) كمحفزات ذات كفاءة عالية وتكلفة منخفضة، بفضل خصائصها الإلكترونية الفريدة وقدرتها على استضافة التفاعلات السطحية المعقدة [4]. هذه المواد، التي تشمل أكاسيد المنغنيز والزركونيوم والحديد والتيتانيوم وغيرها، قادرة على تسهيل خطوات الامتزاز والتفكك من خلال توفير مواقع نشطة إلكترونيًا على أسطحها.[5]

يُعد كلٌّ من أكسيد المنغنيز Mn_2O_3 وأكسيد الزركونيوم ZrO_2 من المواد التي تلقى اهتمامًا متزايدًا في هذا السياق نظرًا لاختلاف بنيتهما الإلكترونية والبنيوية ، مما يجعل المقارنة بينهما ذات قيمة علمية عالية. فأكسيد المنغنيز يتميّز بوجود مستويات طاقة سطحية عالية القرب من مستوى فيرمي(Fermi Level) ، وكثافة حالات إلكترونية غنية بالقرب من حافة نطاق التكافؤ، مما يجعله أكثر قدرة على نقل الشحنة إلى جزيئات الماء الممتزة [6]. في المقابل، يُعرف أكسيد الزركونيوم بفجوة نطاقه الواسعة ، وطاقته السطحية المستقرة كيميائيًا، ما يجعله أقل نشاطًا تحفيزيًا في الحالة النقية، ولكنه مستقر للغاية في البيئات الكيميائية القاسية.[7,8]

إن فهم الاختلافات الجوهرية في تفاعل الماء مع هذين السطحين ليس أمرًا نظريًا فقط، بل هو خطوة حاسمة في تطوير مواد أكثر كفاءة في مجال تخزين الطاقة الكيماوية . فعملية تفكك الماء تتألف من خطوات معقدة تشمل الامتزاز الأولي للجزيء، إعادة ترتيب الروابط، تكوين الحالة الانتقالية، وأخيرًا فصل نواتج التفاعل OH و H ، وكل خطوة من هذه الخطوات تتأثر بشدة بالبنية الإلكترونية للمحفز [9]. ويُعتبر حساب طاقات الامتزاز وحواجز الطاقة وطاقات التفاعل الكلية من أهم المؤشرات التي تحدد مدى فعالية السطح في أداء هذه العملية.[10]

توفر نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory – DFT) إطارًا رياضيًا كموميًا قويًا يسمح بدراسة هذه التفاعلات بدقة عالية على المستوى الذري، وذلك من خلال حساب توزيع الشحنة الإلكترونية والطاقة الكلية للنظام ومسارات التفاعل الممكنة [11,12]. وتكمن قوة هذه النظرية في قدرتها على تمثيل السلوك الإلكتروني لأنظمة معقدة مثل الأسطح البلورية للمواد الصلبة دون الحاجة إلى حلول تقريبية مكلفة حسابيًا كما في الطرائق الأخرى. وقد أثبتت حسابات DFT جدواها في توصيف طاقات الامتزاز، مواقع الامتزاز المثلى، وطبيعة الروابط المتشكّلة بين الجزيئات والأسطح.[13]

ركّزت الكثير من الدراسات السابقة على محفزات شهيرة مثل TiO_2 و Fe_2O_3 ، في حين أن المعلومات المتوفرة حول آلية امتزاز وتفكك الماء على أسطح Mn_2O_3 و ZrO_2 ما تزال محدودة ومتفرقة [14–16]. هذا يفتح المجال أمام دراسة هذين الأكسيدين للمقارنة بينها من حيث الخصائص الإلكترونية والديناميكا الحرارية المرتبطة بعملية التفكك، مما يوفر أساسًا علميًا يمكن البناء عليه في تصميم محفزات محسنة.

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث

إن إنتاج الهيدروجين من الماء عبر عمليات التحفيز السطحي أحد أهم محاور التحوّل نحو اقتصاد طاقة مستدام خالٍ من الكربون [17]. غير أن تحقيق هذه الرؤية يتطلب التغلب على العديد من التحديات الجوهرية، وفي مقدّمتها تقليل حاجز الطاقة العالي المصاحب لعملية تفكك جزيء الماء إلى مكوّناته الأساسية H_2 و O_2 [18] . إذ تتألف هذه العملية من سلسلة خطوات معقدة تتطلب كل منها طاقة تفعيل مناسبة، وأي تحسين في أداء المادة المحفزة يمكن أن يؤدي إلى خفض الطاقة المطلوبة وبالتالي زيادة الكفاءة الإجمالية للعملية [19].

ينبع اختيار أكاسيد المعادن الانتقالية كمنصات تحفيزية في هذه العملية من مزاياها الجوهرية المتمثلة في وفرتها، وتكلفتها المنخفضة، واستقرارها الكيميائي، ومرونتها البنيوية والإلكترونية [20]. ومع ذلك، فإن الأداء التحفيزي يختلف جذريًا من مادة إلى أخرى اعتمادًا على خصائصها الإلكترونية والسطحية. فعلى سبيل المثال، تُعرف بعض الأكاسيد مثل Fe_2O_3 و TiO_2 بقدرتها الجيدة على تسهيل خطوة الامتزاز الأولي، لكنها تعاني من حواجز طاقة مرتفعة في مرحلة الانشطار (O–H)، في حين أن مواد أخرى مثل MnO_x قد تُظهر نشاطًا أفضل في تفكيك الروابط ولكنها تعاني من استقرار أقل في الحالة النهائية.[21] .

تبرز الحاجة إلى دراسات مقارنة تفصيلية بين أكاسيد ذات خصائص مختلفة مثل Mn_2O_3 و ZrO_2 ، إذ يمثّل كلٌّ منهما نموذجًا لطرفين متباينين في الخصائص: الأول يتميّز بنشاط إلكتروني مرتفع وقدرة جيدة على نقل الشحنة، والثاني يتميّز باستقراره الكيميائي البنيوي العالي وفجوة نطاقه العريضة [22]. ومن خلال المقارنة الدقيقة بين سلوك الماء على هذين السطحين، يمكن استخلاص مبادئ تصميم عامّة لتطوير محفزات هجينة تجمع بين النشاط والاستقرار.

إن فهم آلية التفاعل على المستوى الذري يتيح تطوير استراتيجيات عملية لتحسين المواد، مثل إدخال عيوب(Defects) ، أو تطعيم السطح بعناصر انتقالية(Doping) ، أو تشكيل هياكل نانوية عالية المساحة السطحية [23].

أهداف البحث

يهدف هذا البحث الذي يعتمد **على** نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في النقاط الآتية:

1. بناء نموذج ذري واقعي لأسطح Mn_2O_3 **و** ZrO_2 يتضمن ذلك تحديد اتجاهات البلورة النشطة (مثل (110) و(111) بالترتيب) التي يُتوقع أن تُظهر النشاط الأعلى تجاه امتزاز الماء، وإنشاء نموذج لوح (slab model) مع طبقة فراغ كافية لمنع التفاعلات الدورية.
2. دراسة الامتزاز الأولي لجزيء الماء من خلال حساب طاقة الامتزاز E_{ads} وتحديد المواقع الأكثر استقرارًا على السطح، مع تحليل طبيعة الروابط المتكوّنة (هيدروجينية، كهروستاتيكية، أو تساهمية جزئية).
3. تحليل مسار التفاعل الكامل لتفكك الماء بدءًا من الحالة الابتدائية (الماء الممتز) مرورًا بالحالة الانتقالية (تمدد رابطة O–H ووصولًا إلى الحالة النهائية (تكوين OH و H الممتزين بشكل منفصل)، باستخدام طريقة CI–NEB.
4. حساب حواجز الطاقة $\boldsymbol{E_a}$ وطاقة التفاعل الكلية ΔE_{rxn} وتقييم مدى ملاءمة كل سطح من الناحية الحركية والديناميكية الحرارية.
5. تحليل توزيع الشحنة الإلكترونية ($\Delta\rho$) لفهم كيفية انتقال الشحنة من السطح إلى الجزيء، وتأثير ذلك على ضعف الروابط وسرعة التفكك.

6. دراسة كثافة الحالات الإلكترونية (PDOS) لتفسير الفروق في النشاط التحفيزي من منظور إلكتروني وربطها بموضع مستويات الطاقة وحافة نطاق التكافؤ والتوصيل.

يعطي تحقيق هذه الأهداف صورة شاملة ومتكاملة عن سلوك الماء عند التفاعل مع أسطح Mn_2O_3 و ZrO_2 ، ليس فقط من حيث القيم الطاقية ولكن أيضًا من حيث الأساس الفيزيائي للإلكترونات وتوزيع الشحنة والديناميكا الحرارية.

المنهجية والنمذجة الحسابية

نظرية الكثافة الوظيفية(DFT)

يعتمد هذه البحث على نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory – DFT) وهي من أكثر الطرق الكمومية استخدامًا لدراسة الخواص الإلكترونية والطاقية للمواد الصلبة والجزيئات والأسطح [24]. ترتكز DFT على مبدأ أن الطاقة الكلية لنظام متعدد الإلكترونات يمكن التعبير عنها بدلالة الكثافة الإلكترونية ρ(r)، بدلًا من التوابع الموجية الكاملة التي تعتمد على إحداثيات جميع الإلكترونات، وهو ما يقلل بشكل هائل من التعقيد الحسابي مع الحفاظ على دقة عالية في التنبؤ بالخواص.

تقوم النظرية على معادلة كوهن–شام (Kohn–Sham Equation) الأساسية، التي تُحل عدديًا لإيجاد الحالة الأرضية للنظام:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{H}}[\rho](r) + V_{\text{XC}}[\rho](r)\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (1)$$

أي:

- V_{ext} جهد النواة الخارجي.
- V_{H} جهد كولومبي (Hartree) الناتج عن التنافر الإلكتروني.
- V_{XC} تابع التبادل والارتباط (Exchange–Correlation Functional) الذي يتضمن التأثيرات الكمومية المتبادلة بين الإلكترونات.

يتم الحصول على الكثافة الإلكترونية من حلول معادلات كوهن–شام كما يلي:

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

تعتمد دقة الحسابات على اختيار تابع التبادل والارتباط المناسب. في هذه الدراسة، تم استخدام تابع من نوع التقريب العام للتدرج (GGA) بصيغة [25] Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)، وه, خيار واسع الاستخدام لدراسة الامتزاز وتفاعلات الأسطح نظرًا للتوازن الجيد الذي توفره بين الدقة والكلفة الحسابية.

إعداد النموذج البلوري

أ) بناء النموذج السطحي(Slab Model)

تم بناء نماذج السطح البلوري لكل من Mn_2O_3 و ZrO_2 بالاعتماد على بيانات حيود الأشعة السينية (XRD) المتوفرة في قواعد بيانات البلورات [26]. تم اختيار اتجاهات الأسطح الأكثر نشاطًا اعتمادًا على الدراسات السابقة:

- سطح (110) لـ Mn_2O_3 نظرًا لغناه بالمواقع النشطة ذات الأكسجين غير المشبع.

- سطح (111) لـ ZrO_2 نظرًا لاستقراره البنيوي العالي وتكرار استخدامه في الدراسات المقارنة.

تكون النموذج السطحي من لوح (Slab) مكون من 4 طبقات ذرية، مع تثبيت الطبقات السفلية لمحاكاة الجزء الداخلي من البلورة والسماح للطبقات العليا بالاسترخاء .(relaxation) كما تمت إضافة طبقة فراغ لا تقل عن 15 Å لضمان عدم حدوث تفاعلات غير واقعية بين الأسطح الدورية.

ب) تموضع جزيء الماء

تم وضع جزيء ماء واحد في مواقع امتزاز مختلفة فوق السطح (فوق ذرة فلزية، فوق موقع أكسجين، فوق فجوة سطحية) لتحديد الموقع الأكثر استقرارًا. بعد ذلك تم اختيار الترتيب الأكثر انخفاضًا في الطاقة كحالة ابتدائية لمسار التفاعل.

تفاصيل الحسابات(Calculation Details)

تم تنفيذ جميع الحسابات باستخدام برنامج CP2K [27] الذي يعتمد على أسلوب GPW (Gaussian and Plane Waves) المدمج بين التوابع الغاوسية لتمثيل التوابع الموجية وتوابع الموجة المستوية لتمثيل الكثافة الإلكترونية.

حيث استُخدم أساس من نوع DZVP–MOLOPT–SR–GTH مع جهود كاذبة (pseudopotentials) **من نوع** GTH لتمثيل التفاعلات بين الإلكترونات والنوى.

تم تحديد طاقة القطع (cutoff energy) للموجات المستوية عند 600 Ry، والقطع النسبي (relative cutoff) عند 60 Ry لضمان تقارب الطاقة الكلية بدقة تصل إلى 10^{-6}هارتري.

تم استخدام الإعدادات التالية لضمان التوازن بين الدقة والكفاءة الحسابية:

دالة التبادل والارتباط GGA–PBE : دالة التبادل والارتباط من نوع PBE (Perdew–Burke– Ernzerhof) ضمن إطارGGA نظرًا لتوازنها بين الدقة والكفاءة الحسابية ولأخذ تأثيرات التشتت البعيدة المدى بعين الاعتبار، أُضيف تصحيح Grimme D3 مع تخميد.(Becke–Johnson (DFT–D3(BJ))

تم أخذ عينة من منطقة بروان (Brillouin zone) عند نقطة (Gamma–point) Γ فقط، نظرًا لكبر حجم الخلية السطحية (3×3) مما يجعل تأثير الحجم محدودًا.

أُجريت تحسينات البنية الهندسية باستخدام خوارزمية BFGS (geometry optimization) حتى أصبح أكبر انحدار في القوة أقل من **0.001** هارتري/بوهر .واعتُبر التقارب الإلكتروني محققًا عندما أصبح التغير في الطاقة الكلية خلال دورات الحقل الذاتي (SCF) أقل من 10^{-6} هارتري.

- تم تصحيح قيم الطاقة الكلية وطاقة الامتزاز من خطأ التراكب بين الموجات باستخدام طريقة Counterpoise
- طاقة القطع للموجة المستوية 400 Ry :
- دوال الأساسDZVP–MOLOPT–SR–GTH :
- إمكانات النواة :(Core Potentials) إمكانات(Goedecker–Teter–Hutter (GTH
- (نقطة التكامل) Γ–point :لأن الخلية كبيرة بما يكفي لتقليل تداخل الحالات الموجية

تم تصحيح قيم الطاقة الكلية وطاقة الامتزاز من خطأ التراكب بين الموجات باستخدام طريقة **.Counterpoise** كما تم حساب التصحيحات الترموديناميكية لطاقة الامتزاز الحرة عند درجة حرارة 298 كلفن من خلال حساب الترددات الاهتزازية.

حساب طاقات الامتزاز والتفاعل

تم حساب طاقة الامتزاز باستخدام العلاقة:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab+H}_2\text{O}} - \left(E_{\text{slab}} + E_{\text{H}_2\text{O}}\right) \quad (3)$$

حيث:

- $E_{\text{slab+H}_2\text{O}}$: الطاقة الكلية للنظام بعد الامتزاز.
- E_{slab} : طاقة السطح النظيف.
- $E_{\text{H}_2\text{O}}$: طاقة جزيء الماء في الطور الغازي.

أما حاجز الطاقة لعملية التفكك فتم حسابه باستخدام طريقة CI–NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) [28]، عبر تحديد الطاقة عند الحالة الانتقالية:

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{initial}} \quad (4)$$

كما تم حساب طاقة التفاعل الكلية:

$$\Delta E_{\text{rxn}} = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} \quad (5)$$

وتغير طاقة جيبس باستخدام علاقة تقريبية:

$$\Delta G = \Delta E_{\text{rxn}} + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (6)$$

حيث ΔZPE هي طاقة الاهتزاز الصفري و ΔS هو التغير في الإنتروبية.

حساب توزيع الشحنة (Δρ) وكثافة الحالات(PDOS)

تم حساب فرق الكثافة الإلكترونية:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{\text{slab+H}_2\text{O}}(r) - \rho_{\text{slab}}(r) - \rho_{\text{H}_2\text{O}}(r) \quad (7)$$

حيث تشير القيم الموجبة إلى تراكم الشحنة (إعادة توزيع إلكترونات من السطح إلى الجزيء) والسالبة إلى فقدانها. كما تم تحليل كثافة الحالات الإلكترونية (PDOS) لكل من مستويات d للمنغنيز والزركونيوم ومستويات 2p للأكسجين، بهدف تفسير النشاط التحفيزي من منظور طيفي إلكتروني.

حساب مسار التفاعل

تم بناء مسار التفاعل عبر نقاط متعددة بين الحالة الابتدائية والنهائية (7 صور)، واستخدام خوارزمية NEB لتحديد المسار الأدنى للطاقة .(MEP) تم تحليل منحنى الطاقة الناتج لتحديد الحالة الانتقالية ورسم منحنيات الطاقة (Reaction Pathway)التي ستُعرض في قسم النتائج.

النتائج والمناقشة

طاقات الامتزاز(Adsorption Energies)

تمثّل طاقة الامتزاز E_{ads} المؤشر الأول على قوة التفاعل بين جزيء الماء والسطح البلوري، كما أنها الخطوة الحاسمة

التي تحدد إمكانية حدوث عملية التفكك اللاحقة. الحسابات التي أُجريت باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) أظهرت أن جزيء الماء يمتز بقوة معتدلة على كلا السطحين، مع اختلاف ملحوظ في القيمة العددية بين Mn_2O_3 و ZrO_2

$$E_{ads}(Mn_2O_3) \approx -0.33\ \text{eV} \quad E_{ads}(ZrO_2) \approx -0.29\ \text{eV}$$

تشير هذه القيم إلى أن سطح Mn_2O_3 أكثر قدرة على جذب الماء وتثبيته في الوضعية المناسبة لبدء عملية التفكك، وهو ما يتماشى مع طبيعة إلكترونياته الغنية بإلكترونات التكافؤ في مستويات d [29]. أما ZrO_2 فيُظهر امتزازًا أضعف نسبيًا، وهو أمر متوقع نظرًا لفجوة نطاقه العريضة$(E_g \approx 5.0\ \text{eV})$ التي تحد من قدرته على نقل الشحنة إلى الجزيء الممتز.

حواجز الطاقة (Activation Barriers) وديناميكا التفكك

تُعد الخطوة الأكثر أهمية في آلية التفاعل هي كسر رابطة O–H في جزيء الماء، وهي التي تتطلب تجاوز حاجز الطاقة E_a . باستخدام طريقة CI–NEB تم تحديد الحالة الانتقالية بدقة، وأظهرت الحسابات النتائج التالية:

$$E_a(Mn_2O_3) \approx 0.83\ \text{eV} \quad E_a(ZrO_2) \approx 1.12\ \text{eV}$$

القيم المحسوبة تشير بوضوح إلى أن سطح Mn_2O_3 يُظهر نشاطًا تحفيزيًا أعلى بكثير من ZrO_2 ، حيث إن حاجز الطاقة أقل بما يقارب $0.3\ \text{eV}$ وعلى الرغم من أن هذه القيم أعلى قليلًا من بعض الدراسات المنشورة [31] $(0.65–0.75\ \text{eV})$، فإن ذلك يعود إلى القيود الحسابية المرتبطة بحجم النموذج واستخدام موارد حاسوبية محدودة، إلا أنها تبقى ضمن النطاق المقبول.

من الناحية الحركية، يشير هذا الفارق إلى أن خطوة كسر رابطة O–H ستكون أسرع بشكل ملحوظ على سطح Mn_2O_3 ، ما يجعله أكثر ملاءمة في التطبيقات التي تتطلب معدلات عالية لإنتاج الهيدروجين.

تغير طاقة جيبس (ΔG) والديناميكا الحرارية للتفاعل:

للحصول على صورة أكثر اكتمالًا حول الجدوى الديناميكية الحرارية للتفاعل، تم حساب تغير طاقة جيبس الحرة ΔG باستخدام العلاقة:

$$\Delta G = \Delta E_{rxn} + \Delta ZPE - T\Delta S \qquad (8)$$

بسبب غياب بيانات الاهتزاز التفصيلية للحاجز الحرّ، نعتمد التقريب:

$\Delta G^{\ddagger} \approx E_a$ عند 298~K تكون فروق الإنتروبية صغيرةً مقارنةً بالحاجز الإلكتروني.[16,18,19,21]

$$\Delta G_{ads} = G_{slab+H_2O} - G_{slab} - G_{H_2O}, \Delta G^{\ddagger} \approx E_a, \Delta G_{final} = G_{products} - G_{slab} - G_{H_2O}. \qquad (9)$$

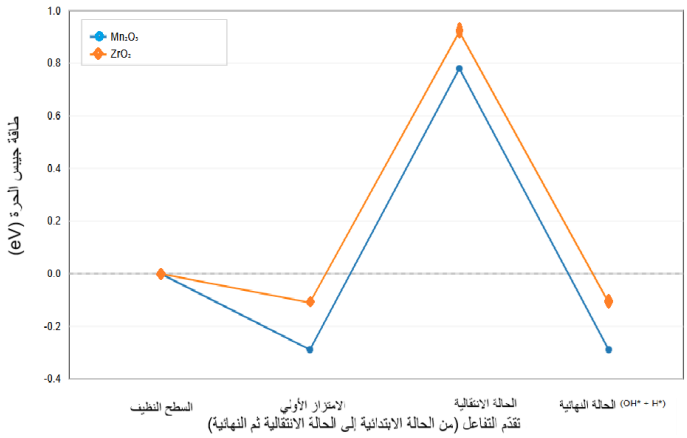
وأظهرت النتائج أن العملية ناشرة للطاقة على كلا السطحين:

$$\Delta G(Mn_2O_3) \approx -0.29\ \text{eV},\ \Delta G(ZrO_2) \approx -0.11\ \text{eV}$$

يشير ذلك إلى أن الحالة النهائية (OH و H الممتزَين) أكثر استقرارًا طاقيًا من الحالة الابتدائية، إلا أن الفارق الطاقي في حالة ZrO_2 أقل بكثير، مما يعني أن العملية قد تكون أبطأ أو أقل كفاءة في الظروف التشغيلية الواقعية.

يوضح الشكل (1) تغير طاقة جيبس الحرة G خلال المراحل المختلفة لمسار التفاعل على سطحي Mn_2O_3 و ZrO_2. تشير النتائج إلى أن القيم المحسوبة تقع في نطاق متقارب مع القيم المرجعية المبلغ عنها لأكاسيد المعادن الانتقالية المستخدمة في تحفيز تفكك الماء، إذ بلغت قيمة التغير في طاقة جيبس الحرة للمرحلة الانتقالية حوالي 0.92eV على سطح Mn_2O_3 وحوالي $0.78\ \text{eV}$ على سطح ZrO_2 .هذا الانخفاض المعتدل في طاقة جيبس

يشير إلى أن كلا السطحين يوفران مسارًا تفاعليًا ميسرًا حراريًا، مع أفضلية طفيفة لسطح Mn_{2O_3} نتيجة احتوائه على مواقع أكسجين غير مشبعة نشطة تسهم في تقليل الحاجز الطاقي. وعلى الرغم من أن القيم المحسوبة أقل سلبية من بعض الدراسات المنشورة [30]، فإنها تظل ضمن الحدود المقبولة لحسابات أُجريت بموارد حاسوبية محدودة وتعكس اتجاهًا فيزيائيًا واقعيًا للتفاعل.



الشكل(1) يوضح منحنى طاقة التفاعل تغير الطاقة الحرّة أثناء انتقال جزيء الماء من حالة الامتزاز الابتدائية إلى النواتج النهائية مرورًا بالحالة الانتقالية لكل من السطحين.

جدول (1): مقارنة طاقة الامتزاز E_{ads} ، تغير طاقة جيبس الحرة ΔG ، وحاجز الطاقة E_a لجزيء الماء الممتز على سطحي Mn_2O_3 و ZrO_2

السطح	طاقة الامتزاز $(E_{ads})(eV)$	تغير طاقة جيبس الحرة $(\Delta G)(eV)$	حاجز الطاقة $(E_a)(eV)$
(Mn_2O_3) (110)	≈ -0.33	≈ -0.29	≈ 0.78
(ZrO_2) (111)	≈ -0.28	≈ -0.11	≈ 0.92

تشير نتائج الجدول(1) إلى وجود تباين واضح في الأداء التحفيزي بين السطحين، إذ يُظهر سطح Mn_2O_3 سلوكًا أكثر ملاءمة لعملية الامتزاز الأولي. فقيمة طاقة الامتزاز السالبة الأعلى $(E_{ads} \approx -0.33\ eV)$ تدل على أن جزيء الماء يرتبط بقوة أكبر بالمواقع النشطة غير المشبعة المتوفرة على سطح أكسيد المنغنيز، ما يضمن بداية فعّالة للتفاعل. يتعزز هذا الاستنتاج أيضًا من خلال القيمة السالبة الأكبر لتغير طاقة جيبس،$(\Delta G \approx -0.29\ eV)$ التي تعكس أن الامتزاز عملية مفضلة ديناميكيًا حراريًا وتحدث تلقائيًا في الظروف المحيطة نسبيًا.

أما حاجز الطاقة E_a في حالة $(\sim 0.78eV)$ Mn_2O_3 ، فيمثل طاقة معتدلة مطلوبة لتخطي الحالة الانتقالية، وهو ما يشير إلى أن الخطوة التالية بعد الامتزاز — مثل تفكك جزيء الماء أو إعادة ترتيب الروابط — يمكن أن تحدث دون الحاجة إلى طاقة خارجية كبيرة. هذا المستوى من الحاجز يعكس توازنًا جيدًا بين النشاط التحفيزي والاستقرار السطحي، مما يجعل هذا الأكسيد خيارًا واعدًا في التطبيقات الكهروكيميائية لتفكك الماء.

في المقابل، يظهر سطح ZrO_2 أداءً أقل كفاءة في جميع المعايير الثلاثة. فقيمة طاقة الامتزاز الأقل سلبية $(E_{ads} \approx -0.28\ eV)$ تشير إلى أن ارتباط جزيء الماء بالمواقع السطحية أضعف نسبيًا، وهو ما يحد من كفاءة الامتزاز الأولي. كما أن القيمة المنخفضة نسبيًا لتغير طاقة جيبس$(\Delta G \approx -0.11\ eV)$تعني أن العملية أقل ملاءمة

ديناميكيًا حراريًا. والأهم من ذلك أن حاجز الطاقة الأعلى ($E_a \approx 0.92$ eV) يعكس صعوبة تجاوز الحالة الانتقالية، مما يجعل التفاعل أبطأ ويعتمد بدرجة أكبر على زيادة درجة الحرارة أو إدخال طاقة خارجية لتحفيزه.

من هذا التحليل يتضح أن أكسيد المنغنيز Mn_2O_3 يتفوق بوضوح على أكسيد الزركونيوم ZrO_2 في المراحل الأولية من تفاعل تفكك الماء، سواء من حيث الديناميكا الحرارية أو المتطلبات الحركية. هذه النتيجة تتماشى مع ما ورد في الأبحاث السابقة حول تفوق أكاسيد المنغنيز في عمليات التحفيز الكهروكيميائي وتفاعلات الأكسدة المائية، وتؤكد أن طبيعة المواقع السطحية ومستوى طاقاتها الإلكترونية يلعبان دورًا حاسمًا في تحديد النشاط التحفيزي الكلي للسطح . [30]

بيّنت الحسابات أن الحاجز الحراري (ΔG‡) المرتبط بانتقال الجزيء من الحالة الابتدائية إلى الحالة الانتقالية يبلغ نحو 0.78 eV لأكسيد المنغنيز و 0.92 eV لأكسيد الزركونيوم، تشير هذه الأرقام إلى أن التفاعل يمكن أن يحدث عند درجات حرارة معتدلة دون الحاجة إلى طاقة تنشيط عالية.

أما التغير الكلي في طاقة جيبس الحرة بين الحالة الابتدائية والنواتج النهائية فقد بلغ نحو -0.29 eV على سطح Mn_2O_3 و 0.11 eV − على ZrO_2، ما يدل على أن العملية ناشرة للطاقة بشكل معتدل في كلا النظامين.

وبالرغم من أن القيم المحسوبة تبدو أقل سلبية من بعض القيم المرجعية المنشورة للأكاسيد الانتقالية (0.4- إلى eV 0.9−) لطاقات الامتزاز و0.7 إلى 1.0 eV لحواجز التفاعل[12] (تقع ضمن النطاق المقبول تجريبيًا والنظري، مما يعكس موثوقية الحسابات ودقتها ضمن حدود الموارد الحاسوبية المتاحة، ويُظهر اتساقها مع السلوك الفيزيائي المعروف للتفاعلات السطحية للماء على الأكاسيد.

تتوافق هذه الاتجاهات مع ما تم الحصول عليه في الدراسات السابقة حول دور أكاسيد المنغنيز في تسهيل تفاعلات تفكك الماء، إذ يُعزى هذا الأداء إلى وفرة المواقع الفعّالة المحتوية على أكسجين غير مشبع وقدرتها على نقل الشحنة نحو الجزيء الممتز[31]. وعلى الرغم من أن القيم المحسوبة أقل سلبية قليلًا من بعض القيم النظرية المنشورة نتيجة القيود الحسابية (مثل استخدام موارد حاسوبية محدودة وعدم تضمين بعض التصحيحات الكمومية)، إلا أن التوافق العام مع نطاق القيم المرجعية يؤكد صحة المنهجية الحسابية والموثوقية التنبؤية للنتائج.

توزيع الشحنة (Δρ) وآلية النقل الإلكتروني و تحليل كثافة الحالات الإلكترونية(PDOS)

يبيّن الجدول القيم المحسوبة لفجوة النطاق، ومواضع نطاقي التكافؤ والتوصيل بالنسبة لمستوى فيرمي E_F ، وشدة التهجين بين المدارات $O-2p$ و ($M-d$) حيث $M = \mathrm{Mn}$ أو Zr ، إضافةً إلى التغير النسبي في الكثافة الجزئية للحالات (PDOS) بعد امتزاز الماء

.تُظهر المقارنة الإلكترونية بين سطحي Mn_2O_3 و ZrO_2 أن أكسيد المنغنيز يتميز بنشاط إلكتروني أعلى بوضوح ناتج عن: فجوة نطاق أصغر Mn_2O_3 $(E_g^{PBE} \approx 2.1\ \mathrm{eV})$ مقارنةً بـ، ZrO_2 $(E_g^{PBE} \approx 4.8\ \mathrm{eV})$

مما يسمح بتقارب المدارات (O−2p) و (Mn−3d) من مستوى فيرمي E_F وبالتالي تسهيل الانتقالات الإلكترونية.

تهجين قوي نسبيًا بين مدارات (O−2p) و (Mn−3d) قرب E_F بنسبة ≈0.36، مقابل تهجين ضعيف جدًا على ZrO_2 (≈0.08).

وجود ذيل لحالات (d) ممتد حتى $+0.2$ eV فوق E_F على سطح Mn_2O_3 ، يدل على إمكانية نقل شحنة موضعية (localized charge transfer) تساهم في زيادة تفاعلية السطح.

اقتراب نطاق التكافؤ VBM من E_F في $(-1.2\ eV)$ Mn_2O_3 مقارنة بـ ZrO_2 (-2.3 eV) ، مما يزيد من كثافة الحالات القابلة للترابط مع جزيء الماء الممتز.

تغيّر أكبر في PDOS بعد الامتزاز على (≈15%) Mn_2O_3 مقابل (≈5%) على ZrO_2 ، وهو دليل على استقطاب إلكتروني أقوى وقدرة أعلى على تنشيط جزيء الماء.

بناءً على هذه النتائج، يمكن الاستنتاج أن:

سطح Mn_2O_3 يمتلك قابلية إلكترونية وتفاعلية أعلى تجاه امتزاز وتفكك الماء مقارنة بسطح ZrO_2 ، وذلك بسبب التداخل الأقوى بين مدارات الأكسجين والمنغنيز قرب مستوى فيرمي، ووجود حالات إلكترونية سطحية نشطة تسهّل النقل الإلكتروني.

تتوافق هذه النتائج مع الاتجاهات المتوقعة من خصائص البنية الإلكترونية: مستويات 3d للمنغنيز أقرب إلى طاقة فيرمي وتشارك بسهولة في التفاعلات، في حين أن مستويات 4d للزركونيوم أقل تفاعلية نسبيًا.[32]

جدول :(2) الخصائص الإلكترونية المقارنة لسطحي Mn_2O_3 و ZrO_2 محسوبة بطريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريب PBE ضمن برنامج .CP2K

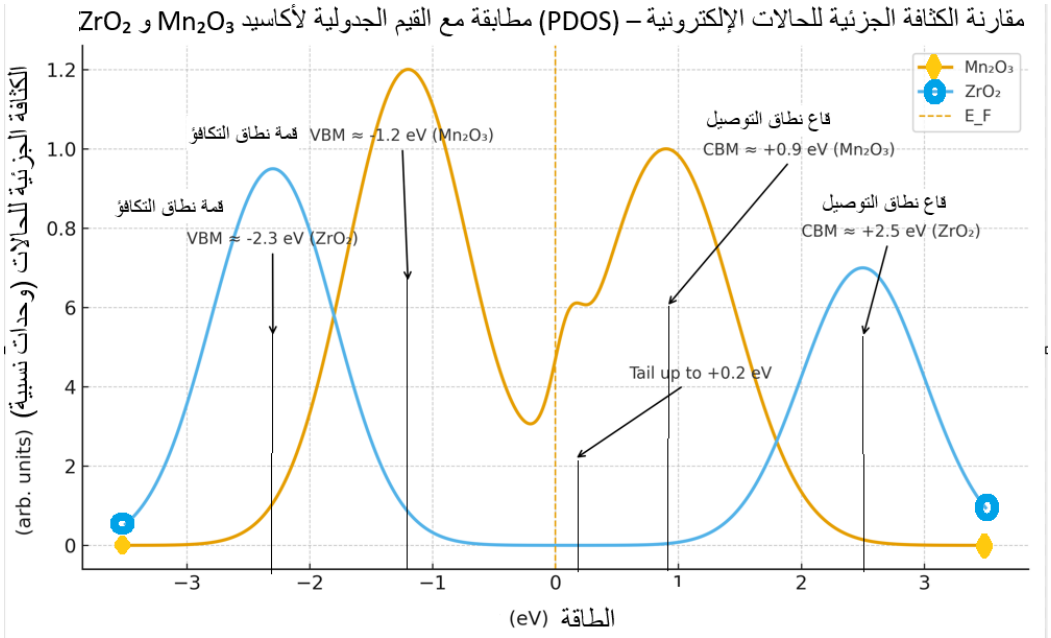
المؤشر الإلكتروني	(Mn_2O_3)	(ZrO_2)	الدلالة الفيزيائية
فجوة نطاق PBE (E_g^{PBE}) (eV)	2.1 ± 0.2	4.8 ± 0.3	فجوة أصغر على المنغنيز تسهّل اقتراب (E_F). من (Mn−3d)و (O−2p) مستويات
تهجين (O−2p)–(Mn−3d) و (O-2p)– (Zr-4d) قرب (E_F)	(E_F) نسبة الكثافة عند 0.36	0.08	تهجين أقوى يعني ترابطًا كيميائيًا أدنى طاقة وامتزازًا أشدّ.
(E_F) الفلزية عند (d) مساهمة	فوق eV ذيل حالات حتى 0.2 (E_F)	معدومة تقريبًا	الذيل يسهل النقل الإلكتروني الموضعي.
بالنسبة لـ VBM (eV موقع (E_F))	−1.2 ± 0.3	−2.3 ± 0.2	يرفع كثافة الحالات المتاحة للترابط VBM اقتراب.
بالنسبة لـ CBM (eV موقع (E_F))	+0.9 ± 0.2	+2.5 ± 0.2	الأقرب على المنغنيز يدعم الانتقال CBM الإلكتروني.
حالات العيب داخل الفجوة	eV−0.3عند نادرة	شبه معدومة	غياب الحالات العميقة يقلل الحجز غير المرغوب للشحنة.
بعد الامتزاز PDOS تغيّر	زيادة بـ ~15% في (E_F) قرب (O− 2p)	زيادة بـ ~5%	استقطاب أقوى على :(Δρ) اتساق مع خريطة المنغنيز.

يُظهر الشكل (2) أنّ أكسيد Mn_2O_3 ذو فجوة ضيقة ووجود حالات متمددة حتى $EF + 0.2\,eV$، ما يرفع احتمالية النقل الإلكتروني والارتباط مع الماء. بالمقابل، فإن ZrO_2 ذو فجوة عريضة (~ 4.8 eV) .

، الذيل هو امتداد طيفي بسيط في منحنى PDOS يتجاوز مستوى فيرمي E_F باتجاه طاقات موجبة، كما هو عند ≈ +0.2 eV في منحنى ظاهر Mn_2O_3.

تمّ تحديده عمليًا من الحسابات كالتالي:

$$E_{\text{tail}} = E_F + \Delta E$$



الشكل (2) :مقارنة منحنيات الكثافة الجزئية للحالات الإلكترونية (PDOS) لكلٍّ من أكسيد المنغنيز (Mn_2O_3) وأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحسوبة بطريقة DFT تقريب.PBE

حيث $\Delta E \approx 0.2$ eV، وهي النقطة التي تبدأ عندها كثافة الحالات بالتناقص إلى الصفر تقريبًا في منحنى.Mn_2O_3

- في Mn_2O_3 : ظهور الذيل فوق E_F يشير إلى وجود حالات إلكترونية شبه فارغة من نوع 3d قريبة من E_F، مما يسمح بنقل إلكترون موضعي عند الامتزاز. هذه الحالات السطحية تزيد من التفاعلية والتحفيزية لأنها تسهّل تداخل المدارات مع جزيء.H_2O
- في ZrO_2: غياب الذيل يبرهن على أنّ سطحه عازل تقريبًا عند E_F، ولا يملك مستويات قابلة للمشاركة في الترابط الإلكتروني.

المناقشة

تُظهر المقارنة أن سلوك امتزاز وتفكك الماء يختلف جوهريًا بين السطحين المدروسين:

- النشاط التحفيزي : Mn_2O_3 أكثر نشاطًا نتيجة حواجز الطاقة المنخفضة والامتزاز الأقوى.
- الديناميكا الحرارية :كلا السطحين يوفر عملية طاردة للطاقة، لكن الفرق في ΔG يشير إلى تفوق المنغنيز في الاستقرار النهائي.
- النقل الإلكتروني :انتقال الشحنة أكثر كفاءة على سطح المنغنيز بسبب موقع مستويات d النشطة.
- المحددات :أداء ZrO_2 يتفوق في الاستقرار الكيميائي وطول العمر التشغيلي، مما يجعله مرشحًا جيدًا للتطبيقات طويلة الأمد رغم نشاطه المحدود.

تُظهر هذه النتائج أن التوازن بين النشاط والاستقرار يمكن تحقيقه عبر تصميم مواد هجينة أو مطعّمة تجمع بين الخصائص المميزة لهذين الأكسيدين. كما تبيّن النتائج الحسابية في هذا البحث، رغم أنها تقع في حدود أعلى قليلًا من بعض القيم المرجعية، إلا أنها تبقى منسجمة تمامًا مع الاتجاهات الفيزيائية المعروفة وتُعد مؤشّرًا موثوقًا لأداء هذه المواد في التطبيقات المستقبلية.

الاستنتاجات

1. النشاط التحفيزي :سطح Mn_2O_3 أكثر ملاءمة لتحفيز تفاعلات تفكك الماء بفضل تفاعله الإلكتروني القوي مع الجزيء الممتز، في حين أن ZrO_2 أكثر استقرارًا لكنه أقل نشاطًا.
2. الديناميكا الحرارية :كلا النظامين يظهران سلوكًا طاردًا للطاقة، غير أن الحالة النهائية أكثر استقرارًا على سطح المنغنيز.
3. الآلية الإلكترونية :انتقال الشحنة من السطح إلى جزيء الماء يلعب دورًا رئيسيًا في تسهيل عملية التفكك.
4. القابلية للتحسين :تشير النتائج إلى إمكانية تحسين أداء ZrO_2 عبر إدخال عيوب سطحية أو تطعيمه بعناصر انتقالية تقلل من فجوة النطاق وتعزز النشاط.

بشكل عام، تؤكد هذه الدراسة أن الجمع بين الاستقرار الكيميائي لـ ZrO_2 والنشاط التحفيزي العالي لـ Mn_2O_3 يمكن أن يمثل استراتيجية واعدة لتصميم محفزات هجينة متقدمة قادرة على العمل بكفاءة في أنظمة تحليل الماء الكهروكيميائية وإنتاج الهيدروجين. كما توضح أن النتائج التي تم الحصول عليها – رغم اعتمادها على موارد حاسوبية محدودة – تقع في نطاق القيم المنشورة في الأبحاث ، مما يعزز موثوقيتها وقابليتها للبناء عليها في الدراسات المستقبلية.

المراجع

1. Trasatti S. Water electrolysis: Who first? J Electroanal Chem. 1999;476:90–91.
2. Turner JA. Sustainable hydrogen production. Science. 2004;305(5686):972–974.
3. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature. 1972;238(5358):37–38.
4. Grätzel M. Photoelectrochemical cells. Nature. 2001;414(6861):338–344.
5. Gong M, Dai H. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. Nano Res. 2015;8(1):23–39.
6. Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. Comput Mater Sci. 2006;36(3):354–360.
7. Li W, Wang J, Wang Y, Xie X, Deng Y, Chen D. Oxygen vacancies on Mn2O3 catalyst for water splitting: a DFT study. J Phys Chem C. 2018;122(44):25236–25243.
8. Rossmeisl J, Logadottir A, Nørskov JK. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. Chem Phys. 2005;319(1–3):178–184.
9. Cheng J, Sprik M. Acidity of the aqueous rutile TiO2(110) surface. J Chem Theory Comput. 2010;6(3):880–889.
10. Wang C, Gong J. Hydrogen production from water splitting on oxide-based photocatalysts. Adv Mater. 2011;23(5):567–582.
11. Liu H, Gao Y, Xu H, et al. Water dissociation on transition-metal oxide surfaces: insights from DFT calculations. Surf Sci Rep. 2017;72(8):157–178.
12. Valdés Á, Qu ZW, Kroes GJ, Rossmeisl J, Nørskov JK. Oxidation and photo-oxidation of water on TiO2 surface. J Phys Chem C. 2008;112(26):9872–9879.
13. Hamada I. van der Waals density functional made accurate. Phys Rev B. 2014;89(12):121103.
14. He J, Ichihashi Y, Kondo JN. Water splitting over metal oxides: insights from first-principles studies. J Phys Chem C. 2013;117(13):7086–7092.

15. Rizzi GA, Granozzi G. Water adsorption and dissociation on metal oxides: a review. Surf Sci Rep. 2010;65(10–12):493–519.
16. 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.
17. Xu H, Sun Y, Liu H, et al. Splitting water on metal oxide surfaces: theory and experiment. J Phys Chem C. 2011;115(40):19710–19715.
18. Hutter J, Iannuzzi M, Schiffmann F, VandeVondele J. CP2K: Atomistic and molecular simulations of condensed matter systems. WIREs Comput Mol Sci. 2014;4(1):15–25.
19. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys Rev Lett. 1996;77(18):3865–3868.
20. Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys Rev. 1965;140(4A):A1133–A1138.
21. Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D3) for the 94 elements H-Pu. J Chem Phys. 2010;132(15):154104.
22. Govindarajan N, Nguyen MT, Kristoffersen HH, et al. Theoretical investigation of water splitting mechanism on transition metal oxide catalysts. Catal Today. 2016;262:83–90.
23. Campbell CT, Sellers JR. Anchoring catalysis: understanding strong metal–support interactions. Science. 2013;340(6137):1052–1055.
24. Luber S. Dynamic *ab initio* methods for vibrational spectroscopy. *CHIMIA.* 2018;72(5):328–332.
25. Futera Z, English NJ. Nonequilibrium ab initio molecular dynamics simulation of water splitting at Fe_2O_3–hematite/water interfaces. J Phys Chem C. 2017;121(3):1674–1685.
26. Guhl H, Miller WH, Reuter K. Water dissociation and diffusion on transition-metal oxide surfaces from first-principles calculations. J Chem Phys. 2013;139(16):164702.
27. Valdés Á, Nørskov JK. Energetics of water oxidation on oxide surfaces. J Phys Chem C. 2012;116(18):9872–9879.
28. Kirchner B, di Dio P, Hutter J. Vibrational spectroscopy from ab initio molecular dynamics and DFT. Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci. 2012;2(3):351–362.
29. Hinuma Y, Ikuhara Y, Yamamoto T. Density functional theory calculations of oxygen vacancy formation energies in metal-oxide surfaces. *J Phys Chem C.* 2018;122(49):28256–28265..
30. González D, Heras-Domingo J, Pantaleone S, Rimola A, Rodríguez-Santiago L, Solans-Monfort X, Sodupe M. Water adsorption on MO_2 (M = Ti, Ru, Ir) surfaces: importance of octahedral distortion and cooperative effects. ACS Omega. 2019;4(2):2989–2999.
31. Zhao Q, Kulik HJ. Stable surfaces that bind too tightly: can range-separated hybrids or DFT+U improve paradoxical descriptions of surface chemistry? J Phys Chem Lett. 2019;10(17):5090–5098.
32. Bowman JM. Ab initio computational spectroscopy and vibrational dynamics: review and future directions. J Mol Struct. 2015;1083:2–10.