

*Василь ПОХМУРСЬКИЙ, Володимир КОПИЛЕЦЬ, Сергій КОРНИЙ*

## **КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ЕНЕРГІЇ МІЖАТОМНОГО ЗВ'ЯЗКУ У КЛАСТЕРАХ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ ЗА НАЯВНОСТІ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА**

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: kornii@ipm.lviv.ua*

*Vasyl POKHMURSKII, Volodymyr KOPYLETS, Sergiy KORNIY*

## **QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF INTERATOMIC BOND ENERGY OF INTERMETALLICS CLUSTERS IN WATER ENVIRONMENT**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine  
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: kornii@ipm.lviv.ua*

### **ABSTRACT**

A computer model of intermetallic  $\text{CuAl}_2$  interaction with corrosive environment was developed in a cluster approach with the account of surface charges (induced by electrochemical potential) and a water continuum model in PM6 quantum-chemical method was applied.

It was shown that Al content decrease as compared with Cu in 2 times causes Al – Al bond energy growth in 3 – 5 times in intermetallic cluster  $\text{CuAl}_2$ .

**KEY WORDS:** *quantum chemical calculation, PM6 method, cluster approximation, surface charges, potential, bond energy.*

### **СТАН ПРОБЛЕМИ**

Електрохімічний потенціал металу у середовищі є основною характеристикою, що визначає термодинамічну можливість і швидкість протікання корозійних процесів. Незважаючи на відносну доступність його експериментального визначення, теоретичне трактування цієї величини є достатньо складним. Особливо складно враховувати потенціал металу під час проведення квантово-хімічних розрахунків взаємодії середовища з його поверхнею. Проблеми розрахунку визначаються колективним характером електродного потенціалу, в той час як енергетичні і структурні параметри взаємодії металів із середовищем носять локальний характер і можуть бути розраховані за невеликого числа (до кількох десятків чи сотень) взаємодіючих атомів чи іонів. Колективні характеристики (робота виходу електрона, електродний потенціал) потребують розгляду від тисяч до десятків тисяч взаємодіючих атомів. Сучасні розрахункові методи квантової хімії дозволяють ефективно розглянути максимум сотню атомів з використанням потужних комп'ютерів. У літературі приводяться окремі спроби врахування електродного потенціалу в квантово-хімічному розрахунку з використанням і кластерних, і періодичних моделей простих і перехідних металів [1-4]. Однак у всіх цих роботах використано сучасні суперкомп'ютери із затратною значних часових ресурсів, а потенціал або електричне поле враховується у методі розрахунку.

Раніше було зроблено спробу описати особливості та механізми взаємодії металів із середовищем на атомно-молекулярному рівні, використовуючи спрощене моделювання стаціонарних електродних потенціалів [5]. Однак взаємозв'язку модельного потенціалу зі зміною поверхневих характеристик металів, що передує будь-якому корозійному процесу в електролітичному середовищі, не було встановлено.

Метою даної роботи є визначення впливу електрохімічного потенціалу, який моделюється внесенням зовнішнього заряду на кластер інтерметаліду  $\text{CuAl}_2$ , що взаємодіє з оточуючим середовищем – молекулами води, іонами гідроксиду та хлору. Оскільки наявність заряду та середовища повинні впливати на міцність поверхневих міжатомних зв'язків, які і визначають адсорбційне зниження міцності матеріалу та початкову стадію будь-якого електрохімічного корозійного процесу.

## КЛАСТЕРНА МОДЕЛЬ ТА МЕТОД РОЗРАХУНКУ

Детальний опис побудови кластерів інтерметаліду  $\text{CuAl}_2$  зроблений нами в [6]. Для розрахунку вибрано поверхню (100) кластера інтерметаліду, який мав шарувату будову із атомів алюмінію та міді. На його поверхні адсорбували молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  та іони  $\text{OH}^-$  і  $\text{Cl}^-$ , які розташовували виключно в надатомних положеннях атомів алюмінію та міді (рис. 1). Структура кластера під час розрахунків залишалась незмінною, а віддалі частинок до поверхні оптимізувалися для визначення рівноважного стану адсорбції. Кластер з чотирма адсорбованими частинками помістили у водне середовище з використанням континуальної моделі COSMO, включеної у програму MORAC [7]. Далі з використанням напівемпіричного гамільтоніану PM6 [8] виконували розрахунок електронної структури. Тестові розрахунки двошарового кластера  $\text{Cu-Al}$ , що взаємодіє з вказаними частинками методом DFT у програмі StoBe2010 [9] показали задовільне співпадіння геометричних (віддалі адсорбції) та електронних (заряди на атомах) характеристик з тими, що отримуються квантово-хімічним методом PM6. Розрахунок проводили із пониженою границею сходження геометричного градієнту (0.1) і одноелектронних енергій самоузгодженого поля (0.01). Для кластера змінювали заряд поверхні, додаючи або віднімаючи від 1 до 3 електронів, що відповідало одному із прийнятих способів зміни електродного потенціалу. Цей спосіб моделювання електродного потенціалу відповідає описаному у роботі [10] методу, коли на елементарну комірку поверхні вносили або виключали певне число (включаючи дробові значення) електронів і виконували розрахунок з урахуванням періодичних умов.

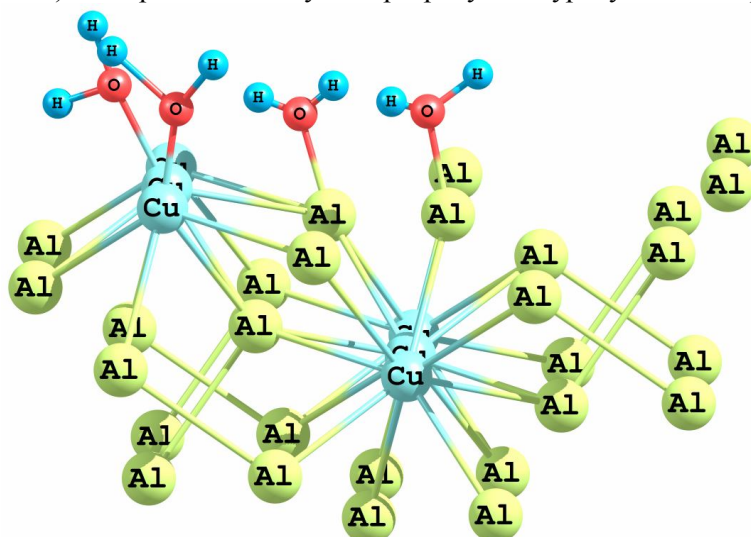


Рис. 1. Кластери, що моделюють поверхню (100) інтерметаліду  $\text{CuAl}_2$  з адсорбованими частинками.

Fig. 1. Clusters, that simulation of intermetallics surface (100) with adsorbed particles.

## РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На основі розрахованої електронної структури взаємодії середовища із поверхнею кластера інтерметаліду встановлені енергії зв'язків між атомами алюмінію та міді  $E_{\text{Al-Al}}$ ,  $E_{\text{Cu-Cu}}$ ,  $E_{\text{Al-Cu}}$ , енергії зв'язку поверхневих атомів із частинками середовища  $E_{\text{Me-X}}$ , геометричні віддалі  $d_{\text{Me-X}}$ , а також заряди на  $Z_X(\text{Me})$ . Дані стосовно адсорбції води показані у таблиці 1. Спостерігається вплив внесеного заряду  $Q$  на розраховані характеристики.

Порівняно з вакуумом приведені параметри для середовища відрізняються в межах 0.1 – 2 %, за винятком енергій зв'язку молекул води з атомами алюмінію (у більшій мірі) і міді (у меншій мірі) і зарядів на поверхневих атомах металів, коли різниця між відповідними параметрами сягає сотень відсотків. Тому у всі подальші розрахунки була внесена континуальна модель COSMO. У цій моделі ефективний радіус розчинника – води встановлено  $1.8\text{\AA}$ , що відповідає внутрішньо-молекулярній інверсії атомів водню (атоми водню потрапляють на пряму лінію зв'язків) із задовільним відображенням реального впливу водного середовища на поверхневі процеси.

**Таблиця 1. Характеристики взаємодії кластера інтерметаліду  $\text{CuAl}_2$  з молекулами води**  
**Table 1. Characteristics of  $\text{CuAl}_2$  cluster intermetallic interaction with water molecules**

Q, e	$E_{\text{Al-Cu}}$ , eV	$E_{\text{Cu-Cu}}$ , eV	$E_{\text{Al-Al}}$ , eV	$Z_{\text{O}}(\text{Al})$	$Z_{\text{O}}(\text{Cu})$	$d_{\text{Al-H}_2\text{O}}$ , Å	$d_{\text{Cu-H}_2\text{O}}$ , Å	$E_{\text{Al-H}_2\text{O}}$ , eV	$E_{\text{Cu-H}_2\text{O}}$ , eV
-3	1.6757	1.3776	2.1172					2.8778	1.6224
-2	1.6991	1.3849	2.2694	-0.616	-0.6108	2.2126	2.1433	3.1811	1.5718
-1	1.6653	1.3976	2.1070	-0.620	-0.606	2.1994	2.1426	3.3754	1.5730
0	1.6589	1.4096	2.0258		-0.5982	2.1751	2.1328	3.7757	1.5912
1	1.6226	1.4004	1.4520	-0.627	-0.5612	2.0936	2.1257	5.0423	1.6084
2	1.5590	1.3884	0.8797					5.4272	1.6118
3	1.5649	1.3854	0.7873					5.7442	1.6209

Як бачимо з таблиці, енергії адсорбційних зв'язків для міді і алюмінію відрізняються у кілька разів для всіх розглянутих зарядів поверхні, особливо за значного негативного заряду (пропорційно анодній поляризації). При переході заряду від  $-3$  до  $+3$  енергія зв'язку (пропорційно енергії адсорбції)  $\text{Al} - \text{H}_2\text{O}$  поступово зростає, що може свідчити про полегшення поверхневої електрохімічної реакції між нейтральною молекулою води та анодними ділянками поверхні, що є початковим моментом електрохімічного корозійного процесу. З іншого боку, енергія адсорбційного зв'язку мідь–вода мало змінюється.

Увагу заслуговує зміна енергій міжатомних зв'язків між сусідніми атомами алюмінію, коли над одним з них адсорбована молекула води. Так при зміні заряду поверхні від  $-3$  до  $+3$  енергія зв'язку  $\text{Al}-\text{Al}$  понижується від 2.1172 eV до 0.7873 eV, в той час енергія зв'язку  $\text{Cu}-\text{Cu}$  майже не змінюється (у межах 0.01 eV). Мало змінюється також енергія зв'язку мідь – алюміній (близько 0,1 eV).

Внесень іонів гідроксиду в надатомні адсорбційні положення кластера викликає кількарізове збільшення енергії адсорбційного зв'язку і на алюмінії, і на міді (табл. 2). Це узгоджується з відомим фактом інтенсивного розчинення  $\text{Al}$  у лужному розчині, а також відповідає висновкам теоретичної роботи [11] про зростання теплоти адсорбції  $\text{OH}^-$  проти  $\text{H}_2\text{O}$  майже на порядок. Зростання енергії міжатомних зв'язків для поверхневих атомів алюмінію сягає майже трьох разів при переході поверхневого заряду від 3 до  $-3$ . Для міді зростання енергії між атомних зв'язків є дуже малим. Тому зміщення потенціалу у позитивний бік повинно викликати послаблення міцності поверхневих зв'язків і розчинення алюмінію, збагачуючи при цьому поверхню міддю.

**Таблиця 2. Характеристики взаємодії кластера інтерметаліду  $\text{CuAl}_2$  з іонами гідроксиду**  
**Table 2. Characteristics of  $\text{CuAl}_2$  cluster intermetallic interaction with hydroxide ions**

Q, e	$E_{\text{Al-Cu}}$ , eV	$E_{\text{Cu-Cu}}$ , eV	$E_{\text{Al-Al}}$ , eV	$d_{\text{Al-OH}}$ , Å	$d_{\text{Cu-OH}}$ , Å	$E_{\text{Al-OH}}$ , eV	$E_{\text{Cu-OH}}$ , eV
-3	1.5267	1.2301	1.7107			12.7543	3.5216
-2	1.4935	1.2118	1.6335	2.159	2.0414	12.8600	3.5702
-1	1.4340	1.2429	1.6820	2.075	2.0488	13.0064	3.6698
0	1.3987	1.2260	1.3367	2.045	2.0311	13.0088	3.6673
1	1.3962	1.2162	1.1974	2.022	2.0282	13.2090	3.6885
2	1.3747	1.2311	0.9206			13.5075	3.7253
3	1.3382	1.2169	0.5756			13.8847	3.7559

Іон хлору ще більше впливає на енергії міжатомних зв'язків кластера інтерметаліда (табл. 3). Так, енергія зв'язку алюмінію з іоном хлору сягає максимальних величин порівняно з адсорбцією гідроксонію чи води.

Отримані величини є завищеними до тих, що отримують точнішими методами DFT. Однак тенденція до зростання поверхневої активності алюмінію є очевидною, причому зміна поверхневого заряду кластера викликає зміну відносних величин енергії міжатомних зв'язків, подібно до попередніх випадків.

**Таблиця 3. Характеристики взаємодії кластера інтерметаліду  $\text{CuAl}_2$  з іонами хлору**  
**Table 3. Characteristics of  $\text{CuAl}_2$  cluster intermetallic interaction with chlorine ions**

Q, e	$E_{\text{Al-Cu}}$ , eV	$E_{\text{Cu-Cu}}$ , eV	$E_{\text{Al-Al}}$ , eV	$d_{\text{Al-OH}}$ , Å	$d_{\text{Cu-OH}}$ , Å	$E_{\text{Al-OH}}$ , eV	$E_{\text{Cu-OH}}$ , eV
-3	1.5571	1.3821	2.4002			8.3610	1.7753
-2	1.5412	1.3758	2.2965	2.2351	2.4185	8.4412	1.7942
-1	1.5226	1.3547	2.1654	2.2179	2.3982	8.5207	1.8036
0	1.5036	1.3544	2.0448	2.1845	2.3578	8.7002	1.8539
1	1.4781	1.3287	1.6958	2.1346	2.2441	8.9172	1.8552
2	1.4524	1.3329	1.6015			8.9057	1.8901
3	1.4328	1.3279	0.9910			9.5068	1.9058

Таким чином, зміна заряду на кластері інтерметаліда викликає послаблення енергії між-атомного зв'язку Al – Al у ряді від  $Q = -3$  до  $Q = +3$  для всіх розглянутих адсорбційних компонентів. Послаблення міжатомних зв'язків під впливом середовища і заряду, який прямо пропорційний електрохімічному потенціалу, викликає вихід окремих атомів з поверхні в іонному вигляді, що може сприяти початковій стадії корозійного руйнування. Водночас відносно мало змінюється величина зв'язків Al – Cu і Cu – Cu.

### ВИСНОВКИ

Приведене моделювання та його опис є досить спрощеними, однак застосований тут метод квантово-хімічного розрахунку дозволяє адекватно врахувати сумісний вплив оточуючого середовища (континуальна модель води у рідкому стані) та зміни електронного заряду кластера інтерметаліду, який визначає електрохімічний потенціал поверхні. Отримані розрахункові дані свідчать про прямий зв'язок між зміною заряду поверхні кластера інтерметаліду  $\text{CuAl}_2$  та величиною енергії міжатомного зв'язку під впливом корозійно-активних компонентів середовища.

Отримані у даній роботі результати можуть бути використані для пояснення на атомно-молекулярному рівні експериментальних даних стосовно процесів і механізмів взаємодії металів та сплавів із середовищем з урахуванням електрохімічного чинника.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Christopher D. Taylor. Atomistic Modeling of Corrosion Events at the Interface between a Metal and Its Environment // International Journal of Corrosion. – 2012. – Vol. 2012, ID 204640. – 13 p.
2. Christopher D. Taylor. The transition from metal–metal bonding to metal–solvent interactions during a dissolution event as assessed from electronic structure // Chemical Physics Letters. – 2009. – 469. – P. 99-103.
3. Халдеев Г.В., Петров С.Н. Компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе // Успехи химии. – 1998. – 67, № 2. – С. 107-124.
4. Шапник М.С. Квантово-химический подход к исследованию электродных процессов осаждения и анодного растворения металлов // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 143-149.
5. Похмурський В.І., Копилець В.І., Корній С.А. Моделювання корозійно-електрохімічного процесу на межі електроліт-метал: молекулярно-динамічний підхід // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – № 2. – С. 29-34.
6. Похмурський В.І., Корній С.А., Копилець В.І. Дослідження взаємодії компонентів водного хлоридовмісного середовища з поверхнею інтерметаліду  $\text{CuAl}_2$ : квантово-хімічний кластерний підхід // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 297-302.
7. Stewart J.J.P. Mopac: a semiempirical molecular orbital program // J. Comput.-Aided Mol. Des. – 1990. – Vol. 4, № 1. – P. 1-105.
8. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model. – 2007. – 13. – P. 1173–1213
9. Hermann, K., Pettersson L. G. M., Casida M. E. et al. StoBe2008, Version 3.0; 3.0 ed., 2008. (<http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/StoBe/index.html>)
10. Schnur S., Gross A. Properties of metal-cluster interfaces studied from first principles // New Journal of Physics. – 2009. – 125003. – P. 88-105.
11. Lashgari M., Malek A. Fundamental studies of aluminium corrosion in acidic environments: theoretical predictions and experimental observation // Electrochimica Acta. – 2010. – 55 – P. 5253-5257.