

CH₄/Ni(111) SİSTEMİ ÜÇÜN ELEKTRON XASSƏLƏRİ VƏ ADSORBSİYA MEXANİZMLƏRİNİN TƏDQIQI

VÜSALƏ CƏFƏROVA¹, QARAQIZ HÜMMƏTOVA¹, XƏYALƏ HƏSƏNOVA^{1,2}

¹Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azadlıq prospekti 20,
AZ-1010, Bakı, Azərbaycan

²Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi, Fizika İnstitutu, H. Cavid prospekti 131,
AZ-1073, Bakı, Azərbaycan

E-poçt: vusala.cafarova@asoiu.edu.az

İşdə funksional sıxlıq nəzəriyyəsi (DFT) çərçivəsində, GGA–PBE mübadilə-korrelyasiya funksionalından və Quantum ATK proqram təminatından istifadə etməklə CH₄ molekulunun altı laylı Ni(111) səthi üzərində adsorbsiya mexanizmi və elektron xassələri tədqiq edilmişdir. Ni(111) səthi böyük vakuüm məsafəsinə malik 4×4 səth superhüceyrəsi şəklində modelləşdirilmiş, üst üç Ni layı və CH₄ molekuluna həndəsi optimallaşdırma proseduru tətbiq edilmişdir. Optimallaşdırma nəticələri göstərir ki, metan molekulu öz ideal tetraedrik quruluşunu (C–H ≈ 1.11 Å) qoruyub saxlayır. Optimallaşdırılmış C–Ni məsafəsi təxminən 3.21 Å təşkil edir, Ni–Ni aralığında isə yalnız cüzi dəyişiklik müşahidə olunur (2.49 → 2.48 Å). Bu göstəricilər adsorbsiya prosesinin kimyəvi deyil, fiziki xarakter daşdığını göstərir. Tam enerji fərqləri əsasında hesablanmış adsorbsiya enerjisi E_{ads} = +1.22 eV alınmışdır ki, bu da nəzərdən keçirilən konfigurasiyada adsorbsiyanın termodinamik cəhətdən əlverişsiz olduğunu və CH₄ molekulunun Ni(111) səthinə spontan şəkildə bağlanmadığını göstərir. Elektron hal sıxlığı (DOS) analizinə əsasən, Ni atomlarının 3d orbital paylanması praktiki olaraq dəyişməz qalır: C və H atomlarına məxsus energetik səviyyələr Fermi səviyyəsi yaxınlığında yeni elektron halları formalaşdırmır. Bu nəticə sistemdə əhəmiyyətli orbital hibridləşmənin və C–H rabitəsinin aktivləşməsinin baş vermədiyini təsdiqləyir. Beləliklə, əldə edilən nəticələr göstərir ki, metan molekulu Ni(111) səthi ilə yalnız zəif dispersiya qarşılıqlı təsirləri vasitəsilə əlaqəyə girir, kriogen şəraitdə elektron baxımdan passiv qalır və təmiz nikel səthində aktivləşmir. Bu nəticələr Ni əsaslı mayeləşdirilmiş təbii qaz (LNG) infrastrukturlarında metanın müşahidə olunan yüksək kimyəvi stabilliyi ilə tam uyğunluq təşkil edir və metan–nikel interfeysində atom miqyasında baş verən proseslərin fundamental izahını təqdim edir.

Açar sözlər: Metan adsorbsiyası, Ni(111) səthi, Funksional Sıxlıq Nəzəriyyəsi (DFT), Yüknün yenidən paylanması, mayeləşdirilmiş təbii qaz (LNG).

DOI:10.70784/azip.2.2026110

1. GİRİŞ

Mayeləşdirilmiş təbii qaz (LNG) yüksək istilik dəyəri, səmərəli nəqliyyat imkanları və ənənəvi fosil yanacaqlarla müqayisədə nisbətən aşağı karbon izi ilə səciyyələndiyi üçün global enerji resursları arasında ən sürətlə inkişaf edən enerji mənbələrindən birinə çevrilmişdir [1–3]. LNG əsasən metandan (CH₄) ibarətdir və onun tərkibində metanın payı adətən 90%-dən çox olur. Kriogen (təxminən 110–140 K) və yüksək təzyiqli şəraitdə CH₄ molekulunun fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin dərinədən öyrənilməsi LNG-nin saxlanması, uzun məsafəli nəqli, regazifikasiya prosesləri və sonrakı sənaye mərhələlərində təhlükəsizliyin təmin edilməsi baxımından mühüm əhəmiyyət kəsb edir [4, 5]. Bu şəraitdə metan əsasən sıxılmış və zəif qarşılıqlı təsir göstərən fazada mövcud olsa da, onun metallik saxlama materialları və ya katalitik səthlərlə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verən hətta kiçik dəyişikliklər belə adsorbsiya enerjisində, səthi sabitliyə və potensial aktivləşmə mexanizmlərinə təsir göstərə bilər. Buna görə də metan–metal interfeysində atom miqyasında baş verən proseslərin fundamental səviyyədə araşdırılması həm material elmi, həm də enerji mühəndisliyi baxımından aktualdır.

Bu tədqiqatın əsas məqsədi sıxlıq funksional nəzəriyyəsi (DFT) istifadə etməklə CH₄ molekulunun Ni (111) səthi üzərində adsorbsiya xüsusiyyətlərini, elektron quruluşunu və yükün yenidən paylanmasını sistemli şəkildə araşdırmaqdır.

Optimallaşdırılmış həndəsi parametrlər, adsorbsiya enerjiləri, vəziyyətlərin sıxlığı (DOS və PDOS) və elektron sıxlığı fərqi xəritələrinin təhlili vasitəsilə metanın aşağı temperatur şəraitində mümkün aktivləşmə və ya elektron qarşılıqlı təsirin xarakteri müəyyənləşdirilir. Əldə olunan nəticələr CH₄ molekulunun fundamental passivliyinə dair anlayışı dərinləşdirir və atom miqyasında müşahidə olunan davranış ilə makroskopik LNG prosesləri arasında əlaqə yaradır.

Nikel bu tədqiqat üçün məqsədyönlü şəkildə seçilmişdir, çünki o, həm kriogen LNG mühəndisliyində konstruktiv material kimi, həm də metanın katalitik çevrilməsində aktiv faza kimi mühüm rol oynayır. Ni əsaslı ərintilər yüksək mexaniki möhkəmlik və aşağı temperaturda korroziyaya davamlılıq xüsusiyyətlərinə görə LNG boru kəmərlərində, istilik dəyişdiricilərində və saxlama çənlərində geniş tətbiq olunur [1–4]. Eyni zamanda, Ni (111) səthi metanın aktivləşdirilməsi baxımından ən fundamental və geniş tədqiq edilmiş model səthlərdən biridir və çoxsaylı eksperimental və DFT əsaslı araşdırmalar onun C–H rabitəsinin dissosiasiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirdiyini göstərmişdir [6–12,13]. Ni-nin 3d-zolaq elektron quruluşu karbohidrogen molekulları ilə qarşılıqlı təsirin təbiətini müəyyən edən əsas amillərdəndir və bu xüsusiyyət onu kriogen şəraitdə üstünlük təşkil edən fiziki adsorbsiya ilə yüksək temperaturda müşahidə olunan kimyəvi adsorbsiyanın müqayisəli təhlili üçün ideal model sistemə çevirir. Ni (111)

səthinin seçilməsi bu işə LNG material elmi ilə fundamental metan aktivləşməsi tədqiqatları arasında integrativ yanaşma qazandırır və müxtəlif temperatur rejimlərində atom miqyasında mexanizmlərin anlaşılmasına imkan verir. Funksional Sıxlıq nəzəriyyəsi (DFT) atom miqyasında adsorbsiya energetikasının, elektron quruluşunun və yük paylanması tədqiqi üçün ən güclü və geniş tətbiq olunan nəzəri yanaşmalardan biridir [14, 15]. DFT-yə əsaslanan hesablamalar adsorbsiya enerjilərinin, qismən vəziyyətlərin sıxlığının (PDOS), elektron sıxlığı fərqi xəritələrinin və səthi gərginlik parametrlərinin dəqiq qiymətləndirilməsinə imkan verir və xüsusilə zəif qarşılıqlı təsir göstərən metan–metal sistemləri üçün vacib mikroskopik məlumatlar təqdim edir.

İşdə altı laylı Ni (111) təbəqəsi üzərində CH₄ molekulunun adsorbsiya həndəsəsi, elektron quruluşu, yükün yenidən paylanması və səth gərginliyi DFT metodu vasitəsilə araşdırılmışdır. Alınan nəticələr LNG-nin saxlanması və nəqli ilə əlaqədar metanın davranışının daha dərinə başa düşülməsinə töhfə verir və nikel əsaslı katalitik sistemlərdə metanın aktivləşməsinin ilkin mərhələlərinə dair fundamental anlayış təqdim edir.

2. HESABLAMA METODU

Bütün hesablamalar Quantum ATK proqram paketində aparılmış və funksional sıxlıq nəzəriyyəsi (DFT) çərçivəsində, GGA–PBE mübadilə-korrelyasiya funksionalından istifadə olunmaqla icra edilmişdir. Metan molekulu ilə Ni(111) səthi arasında mövcud ola biləcək zəif dispersiya qarşılıqlı təsirlərinin düzgün təsviri məqsədilə D3 dispersiya korreksiyası tətbiq edilmişdir. Ni(111) səthi altı laylı təbəqə modeli şəklində, 4×4 səth genişlənməsi əsasında qurulmuş və səth normalı istiqamətində 15–18 Å qalınlığında vakuüm sahəsi əlavə edilərək periodik təsirlərin qarşısı alınmışdır. Lövhənin alt üç layı sabit saxlanmış, üst üç lay və adsorbsiya olunan CH₄ molekulu isə tam relaksasiyaya buraxılmışdır. Brillüen zonası üzrə inteqrallama Monkhorst–Pack sxeminə uyğun olaraq 4×4×1 *k*-nöqtələr üzrə cəmləmələrlə əvəz olunmuş, elektronların kinetik enerjisi isə 150 Ry seçilmişdir. Həndəsi optimallaşdırma proseduru maksimum atom qüvvəsi 0.001 eV/Å-dən aşağı düşənədək davam etdirilmişdir. Metan molekulu əvvəlcə qaz fazasında optimallaşdırılmış, daha sonra isə Ni(111) səthindən təxminən 2.5–3.0 Å məsafədə yerləşdirilmişdir. Struktur relaksasiyasından sonra metan–səth qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən əsas fiziki parametrlər hesablanmışdır. Belə ki, adsorbsiya enerjisi metanın səthlə bağlanması termodinamik gücünü və xarakterini müəyyən etmək məqsədilə (1) ifadəsinə əsasən hesablanmışdır:

$$E_{ads} = E_{Ni+CH_4} - E_{Ni(111)} - E_{CH_4} \quad (1)$$

Atom qüvvələri və gərginlik tensörü komponentləri adsorbsiya prosesi zamanı Ni səth laylarında baş verən relaksasiya və mexaniki reaksiyanı təhlil etmək üçün

qiymətləndirilmişdir. Bundan əlavə, tam (TDOS) və parsial hal sıxlığı (PDOS) mənzərələri hesablanmışdır ki, bu da Ni-3d, C-2p və H-1s orbital töhfələrinin, eləcə də adsorbsiya nəticəsində baş verə biləcək elektron dəyişikliklərinin analizinə imkan verir. İşdə təqdim olunan hesablama nəticələri adsorbsiya energetikasının, elektron quruluşunun və interfeys xüsusiyyətlərinin dəqiq qiymətləndirilməsinə imkan verir və LNG emalı prosesləri, eləcə də metanın metallik səthlərdə aktivləşməsi fenomenləri baxımından atom miqyasında əhəmiyyətli məlumatlar təqdim edir.

3. NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

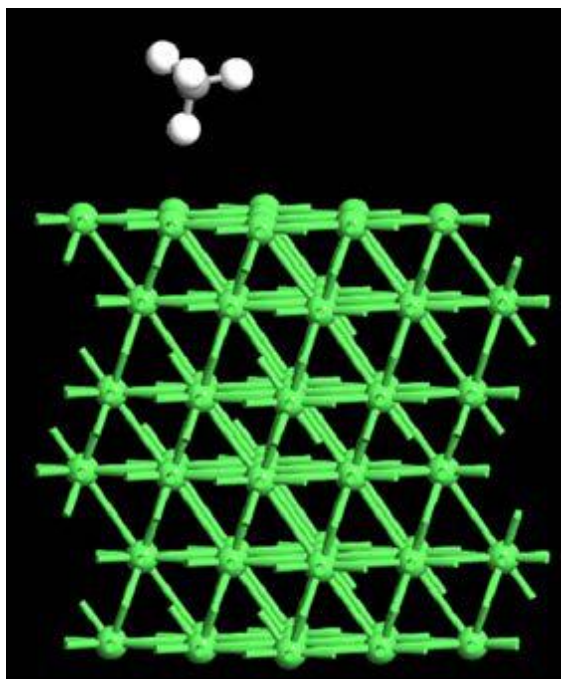
3.1 CH₄/Ni(111) sistemi üçün adsorbsiya enerjisinin hesablanması

Adsorbsiya enerjisi metal–molekul interfeyslərində qarşılıqlı təsirin gücünü və termodinamik xarakterini müəyyən edən əsas fiziki parametrlərdən biridir. Bu kəmiyyət molekulun səthə bağlanması enerjisi baxımından əlverişli olub-olmadığını göstərir və adsorbsiya prosesinin fizisorbsiyaya, yoxsa xemisorbsiyaya aid olduğunu müəyyən etməyə imkan verir. Mənfi adsorbsiya enerjisi prosesin ekzotermik və spontan xarakter daşdığını, müsbət dəyər isə sistemin enerji baxımından əlverişli olmadığını göstərir. Buna görə də adsorbsiya enerjisinin dəqiq hesablanması interfeys proseslərinin fundamental təbiətinin anlaşılmasında həlledici rol oynayır. Xüsusilə LNG mühəndisliyi və katalitik sistemlər kontekstində CH₄/Ni (111) qarşılıqlı təsirinə enerji baxımından qiymətləndirilməsi praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Əgər metan molekulu Ni səthində güclü şəkildə bağlansa, bu, C–H rabitəsinin aktivləşməsi və sonrakı dissosiasiya mərhələlərinin başlanğıcı kimi şərh oluna bilər. Əksinə, zəif və ya əlverişsiz adsorbsiya enerjisi metanın səthdə inert və passiv xarakter daşdığını göstərir. Bu baxımdan adsorbsiya enerjisi yalnız struktur nəticələrin deyil, həm də elektron hal sıxlığı analizinin fiziki interpretasiyasını tamamlayan əsas göstəricidir. Bu işdə CH₄ molekulunun Ni (111) səthi üzərində adsorbsiya enerjisi tam enerji fərqləri əsasında hesablanmış və metod bölməsində verilmiş (1) ifadəsi əsasında müəyyən edilmişdir. Hesablamalar metan molekulunun səthlə qarşılıqlı təsirinə gücünü kəmiyyətcə qiymətləndirməyə və sistemin termodinamik sabitliyini müəyyən etməyə imkan verir. Beləliklə, adsorbsiya enerjisinin təhlili CH₄/Ni(111) interfeysində qarşılıqlı təsirin fundamental mexanizmini anlamaq, fizisorbsiyanın və ya kimyəvi aktivləşmənin mövcudluğunu müəyyən etməyə və LNG ilə əlaqəli metallik səthlərdə metanın davranışını atom miqyasında izah etmək baxımından mühüm əhəmiyyət daşıyır.

CH₄ molekulunun Ni(111) səthi üzərində optimallaşdırılmış konfigurasiyası Şəkil 1-də təqdim edilmişdir. Həndəsi optimallaşdırma nəticələri göstərir ki, metan molekulu adsorbsiya prosesindən sonra öz ideal tetraedrik quruluşunu qoruyur və C–H rabitə uzunluğu təxminən 1.11 Å olaraq qalır. Relaksasiyadan sonra C–Ni məsafəsi təxminən 3.21 Å

təşkil edir, Ni–Ni atomları arasındakı məsafədə isə yalnız cüzi dəyişiklik müşahidə olunur (2.49 → 2.48 Å). Bu nəticə səth strukturunda əhəmiyyətli yenidənqurmanın baş vermədiyini və adsorbsiya prosesinin zəif xarakter daşdığını göstərir. Atomlararası məsafələrin daha detallı təhlili göstərir ki, CH₄ molekulunun Ni səthi ilə qarşılıqlı təsiri minimaldır. H–Ni məsafəsi 2.05–2.19 Å intervalında dəyişir, lakin C–H və H–H rabitələri qaz fazasındakı dəyərlərə praktiki olaraq bərabər qalır. Bu isə C–H rabitəsinin uzanmasının və ya zəifləməsinin müşahidə olunmadığını, yəni kimyəvi aktivləşmə prosesinin baş vermədiyini göstərir. Metan molekulu səthdən

təxminən 3.2 Å məsafədə yerləşərək öz tetraedrik simmetriyasını saxlayır və Ni (111) səthində relaksasiya effektləri minimal səviyyədə qalır. Bu struktur parametrləri CH₄/Ni (111) sistemində qarşılıqlı təsirin əsasən zəif dispersiya (van der Waals) qüvvələri ilə xarakterizə olunduğunu təsdiqləyir. C–H rabitələrinin aktivləşməsi və ya kimyəvi adsorbsiyanın tipik əlamətləri müşahidə olunmur. Beləliklə, əldə edilən həndəsi nəticələr göstərir ki, CH₄ molekulu Ni (111) səthi üzərində yalnız fizisorbsiyaya məruz qalır və sistem elektron və struktur baxımdan passiv xarakter daşıyır.



Şəkill 1. Ni(111)+CH₄ laylı birləşməsinin atom strukturu.

Struktur relaksasiyası zamanı ən nəzərəçarpan dəyişiklik C–Ni məsafəsinin 3.06 Å-dən 3.21 Å-ə qədər artmasıdır ki, bu da metan molekulunun səthdən bir qədər uzaqlaşdığını göstərir. Oxşar şəkildə, H–Ni məsafəsi də 2.05 Å-dən 2.19 Å-ə yüksəlir. Buna baxmayaraq, C–H rabitə uzunluqları və molekulyar orientasiya praktiki olaraq dəyişməz qalır. Ni–Ni məsafəsində isə yalnız cüzi azalma müşahidə olunur (təxminən –0.01 Å). Bu struktur göstəricilər sistemdə güclü orbital hibridləşmənin və ya kovalent rabitənin əmələ gəlməsinin baş vermədiyini göstərir. Beləliklə, CH₄ molekulu Ni(111) səthində yalnız zəif dispersiya qüvvələri ilə xarakterizə olunan fizisorbsiyaya məruz qalır və həm elektron, həm də struktur baxımından inert qalır. Adsorbsiya enerjisi (E_{ads}) metan ilə Ni(111) səthi arasındakı qarşılıqlı təsirin gücünü və xarakterini kəmiyyətcə qiymətləndirmək üçün əsas parametrdir. Hesablamalardan əldə edilmiş tam enerjilərin qiymətləri bunlardır:

$$E_{tam}(CH_4) = -220.86634 \text{ eV};$$

$$E_{tam}(Ni(111)) = -61032.45909 \text{ eV};$$

$E_{tam}(Ni(111)+CH_4) = -61252.10768 \text{ eV}$. Bu qiymətlər əsasında adsorbsiya enerjisi üçün $E_{ads} = +1.21775 \text{ eV}$ alınmışdır. Adsorbsiya enerjisinin müsbət qiyməti

göstərir ki, tədqiq olunan konfigurasiyada CH₄ molekulunun Ni(111) səthinə adsorbsiya olunması termodinamik cəhətdən əlverişli deyil və molekul səthlə güclü şəkildə bağlanmır. Bu nəticə metanın kimyəvi inertliyi ilə tam uyğunluq təşkil edir və zəif van der Waals tipli fizisorbsiyanı təsdiqləyir. Hesablanmış +1.22 eV adsorbsiya enerjisi ədəbiyyatda fizisorbsiyaya aid tipik qiymətlərdən (–0.05–+0.10 eV intervalı) kəmiyyət baxımından bir qədər fərqlənsə də, sistemin fiziki interpretasiyası əvvəlki tədqiqatlarla üst-üstə düşür: metan Ni(111) səthi ilə yalnız zəif qarşılıqlı təsir göstərir, C–H rabitəsi aktivləşmir və səthlə kimyəvi rabitə əmələ gətirmir.

Bu nəticələr göstərir ki, kriogen şəraitdə CH₄/Ni(111) interfeysi elektron baxımdan passiv xarakter daşıyır və LNG əsaslı nikel infrastrukturlarında müşahidə olunan yüksək sabitliyin atom miqyasında izahını təqdim edir.

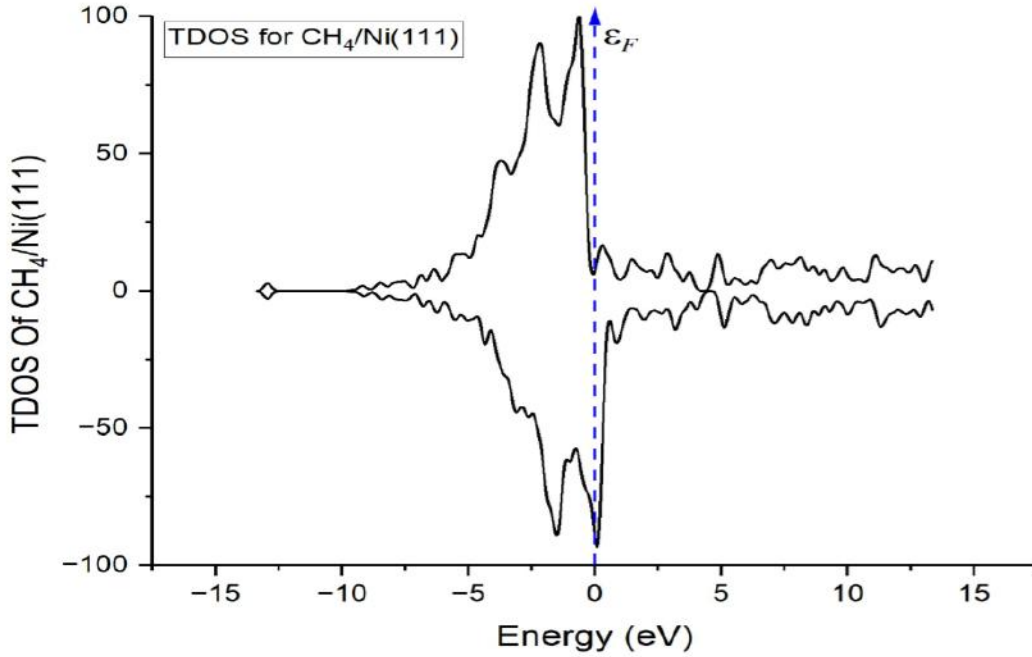
3.2. CH₄/Ni(111) sistemi üçün elektron hal sıxlığı

Elektron hal sıxlığı (Density of States, DOS) adsorbsiya prosesləri zamanı səth və molekul arasında baş verən elektron qarşılıqlı təsirlərin xarakterini

anlamaq üçün əsas göstəricilərdən biridir. DOS analizi sistemdə mövcud olan energetik elektron hallarının paylanmasını göstərir və adsorbsiya nəticəsində yeni elektron səviyyələrinin formalaşib-formalaşmadığını, orbital hibridləşmənin baş verib-vermədiyini və Fermi səviyyəsi yaxınlığında dəyişikliklərin yaranıb-yaranmadığını müəyyən etməyə imkan verir.

Xüsusilə metal–molekul interfeyslərində DOS və qismən hal sıxlığı (PDOS) analizləri adsorbsiya prosesinin fizisorbsiyaya, yoxsa xemisorbsiyaya aid olduğunu ayırd etmək baxımından mühüm rol oynayır. Əgər molekulun orbital səviyyələri metalın d-zolağı ilə üst-üstə düşür və Fermi səviyyəsi yaxınlığında yeni hallar formalaşsın, bu zaman güclü

orbital hibridləşmə və kimyəvi qarşılıqlı təsir ehtimalı artır. Əksinə, elektron paylanması dəyişməz qalarsa və yeni piklər yaranmırsa, bu hal zəif dispersiya qarşılıqlı təsirinə — yəni fizisorbsiyaya işarə edir. Bu bölmədə CH₄/Ni (111) sistemi üçün ümumi hal sıxlığı (DOS) və qismən hal sıxlığı (PDOS) hesablanmış və təhlil edilmişdir. Analiz Ni atomlarının 3d vəziyyətlərinin, karbonun 2p orbitalının və hidrogenin 1s orbitalının Fermi səviyyəsi ətrafında davranışını müqayisəli şəkildə qiymətləndirməyə imkan verir. Bu yanaşma metan molekulunun Ni (111) səthi ilə qarşılıqlı təsirinin elektron təbiətini və mümkün hibridləşmə mexanizmlərini müəyyənəşdirmək üçün əsas təşkil edir.



Şəkil 2. CH₄/Ni (111) sistemi üçün tam hal sıxlığı (TDOS) mənzərəsi.

Elektron hal sıxlığının təhlili, həmçinin adsorbsiya enerjisi və struktur nəticələri ilə birlikdə qiymətləndirildikdə, CH₄ molekulunun səthdə aktivləşib-aktivləşmədiyini və C–H rabitəsinin zəifləyib-zəifləmədiyini daha aydın şəkildə ortaya qoyur. Bu baxımdan DOS analizi CH₄/Ni (111) interfeysində qarşılıqlı təsirin fundamental mexanizminin müəyyənəşdirilməsində həlledici rol oynayır. CH₄/Ni(111) sistemi üçün hesablanmış tam hal sıxlığı (TDOS) Şəkil 2-də təqdim edilmişdir. Qrafikdə enerji oxu Fermi səviyyəsinə ($\epsilon_F = 0$ eV) görə normallaşdırılmışdır və şaquli qırıq-qırıq xətt Fermi səviyyəsini göstərir. Müsbət və mənfi istiqamətdə təqdim olunan paylanmalar spin-yuxarı və spin-aşağı elektron hallarına uyğundur. TDOS mənzərəsi göstərir ki, Fermi səviyyəsi yaxınlığında yeni və kəskin piklərin formalaşması müşahidə olunmur. Enerji intervalında əsas intensiv piklər -6 eV ilə 0 eV arasında yerləşir və bu hallar əsasən Ni atomlarının 3d orbital töhfələri ilə əlaqələndirilir. Fermi səviyyəsi ətrafında elektron sıxlığında əhəmiyyətli artım və ya yeni hibrid hal formalaşması

müşahidə edilmir. Bu nəticə CH₄ molekulunun Ni(111) səthi ilə güclü orbital qarşılıqlı təsire girmədiyini göstərir. Əgər kimyəvi adsorbsiya və ya C–H rabitəsinin aktivləşməsi baş versəydi, Fermi səviyyəsi yaxınlığında yeni elektron hallarının yaranması və ya mövcud d-zolağın formasında nəzərəcarpacaq dəyişiklik müşahidə olunardı. Lakin TDOS qrafikində belə bir dəyişiklik qeydə alınmır. Spin-up və spin-down paylanmalarının simmetrik xarakteri sistemdə güclü spin-polarlaşmanın olmadığını göstərir. Bu isə metanın səthlə qarşılıqlı təsirinin elektron struktur baxımından passiv xarakter daşdığını təsdiqləyir.

Beləliklə, elektron hal sıxlığı hesablamalarının nəticələri struktur və adsorbsiya enerjisi nəticələrini dəstəkləyir və göstərir ki, CH₄/Ni(111) sistemində qarşılıqlı təsir əsasən zəif dispersiya qüvvələri ilə məhdudlaşır. Metan molekulunu səthdə elektron quruluşunu dəyişdirmir, yeni hibrid orbital vəziyyətləri formalaşdırmır və C–H rabitəsinin aktivləşməsi baş vermir.

4. NƏTİCƏ

Təqdim olunan işdə CH₄ molekulunun altı laylı Ni(111) səthi üzərində adsorbsiya və elektron xassələri funksional sıxlıq nəzəriyyəsi (DFT) çərçivəsində, GGA–PBE metodu əsasında sistemli şəkildə tədqiq edilmişdir. Həndəsi optimallaşdırma nəticələri göstərmişdir ki, CH₄ molekulu adsorbsiya prosesindən sonra öz ideal tetraedrik quruluşunu qoruyur və C–H rabitə uzunluqları qaz fazasındakı qiymətlərə uyğun olaraq dəyişməz qalır. Relaksasiyadan sonra C–Ni məsafəsi təxminən 3.21 Å təşkil edir, Ni–Ni atomları arasındakı məsafədə isə əhəmiyyətli dəyişiklik müşahidə olunmur. H–Ni məsafəsinin qısalması və səth relaksasiyasının minimal olması göstərir ki, sistemdə kovalent bağlanma və ya C–H rabitəsinin aktivləşməsi baş vermir. Hesablanmış adsorbsiya enerjisi ($E_{ads} = +1.22$ eV) metan molekulunun Ni(111) səthinə bu konfigurasiyada termodinamik baxımdan əlverişli şəkildə bağlanmadığını göstərir. Bu nəticə adsorbsiya

prosesinin kimyəvi deyil, zəif dispersiya (van der Waals) qüvvələri ilə xarakterizə olunan fizisorbsiyaya aid olduğunu təsdiqləyir. Elektron hal sıxlığı analizləri göstərmişdir ki, adsorbsiya nəticəsində sistemin elektron quruluşunda əhəmiyyətli dəyişiklik baş vermir. Fermi səviyyəsi yaxınlığında yeni elektron hallar formalaşmır və Ni-3d orbital paylanması praktiki olaraq dəyişməz qalır. Bu isə CH₄ molekulunun səthdə elektron baxımdan inert xarakter daşdığını və güclü orbital hibridləşmənin mövcud olmadığını göstərir. Beləliklə, əldə olunan nəticələr göstərir ki, CH₄ molekulunun Ni(111) səthinə adsorbsiyası zəif, kovalent olmayan və tamamilə fizisorbsiyaya xas qarşılıqlı təsirdir. Metan həm struktur, həm də elektron baxımdan inert qalır və səthin kristallik quruluşunu pozmur. Bu nəticələr LNG texnologiyasında istifadə olunan nikel əsaslı materialların metanla qarşılıqlı təsir baxımından yüksək kimyəvi sabitliyini atom miqyasında əsaslandırır və kriogen şəraitdə metan–metal interfeyslərinin fundamental xarakterini aydınlaşdırır.

-
- [1] *S. Mokhtab, W.A. Poe, J.G. Speight.* Handbook of Liquefied Natural Gas, Elsevier, Amsterdam (2014) 1–572.
- [2] BP Statistical Review of World Energy, Natural Gas Overview, BP Energy Economics (2023)1–70.
- [3] *Martínez, M.Y. Solís.* Global outlook for LNG supply chain efficiency improvements, Energy Conversion and Management 243 (2021) 114365.
- [4] *P.J. Luyben.* Design and control of LNG processes, Chemical Engineering Science 187 (2018) 107–118.
- [5] *A.R. Sadeghi, S.M. Mousavi.* Thermodynamic modelling of methane under cryogenic LNG conditions, Journal of Natural Gas Science and Engineering 83 (2020) 103526.
- [6] *J. Sehested, J.B. Gelten, S. Helveg.* Sintering of nickel catalysts under methane steam reforming conditions, Journal of Catalysis 223(2) (2004) 432–443.
- [7] *T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested.* Brønsted–Evans–Polanyi relations in heterogeneous catalysis, Journal of Catalysis 224(1) (2004) 206–217.
- [8] *Z. Zhai, J. Lu, H. Wang, Y. Xu.* Ni-based catalysts for low-temperature methane activation: DFT and experiments, Applied Catalysis B 292 (2021) 120145.
- [9] *S. Linic, M.A. Barteau.* Mechanism of CH₄ activation on transition metal surfaces, Journal of the American Chemical Society 126(23) (2004) 8086–8087.
- [10] *R.L. Arevalo, R. Poloni, I. Matanović.* Tuning methane decomposition on stepped Ni surfaces: Role of subsurface atoms, Scientific Reports 7 (2017) 14050.
- [11] *X. Niu, Y. Zhao, J. Li, A. Du.* Methane activation on Ni/MgO catalysts: A DFT study, Frontiers of Chemical Science and Engineering 16(3) (2022) 403–414.
- [12] *M. Shirazi, G. Dehghan, E.C. Neyts.* DFT study of Ni-catalyzed plasma dry reforming of methane, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 426 (2017) 473–482.
- [13] *M.T. Darby, E.C.H. Sykes, A. Michaelides.* Fundamental principles of methane activation on metal surfaces, Nature Catalysis 1 (2018) 760–770.
- [14] *R.M. Martin.* Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press (2004) 1–624.
- [15] *J. Neugebauer, M. Scheffler.* Adsorbate–substrate interactions via total-energy calculations, Physical Review B 46(24) (1992) 16067–16080.

Vusala Jafarova, Qaragiz Hummatova, Khayala Hasanova

INVESTIGATION OF ELECTRONIC PROPERTIES AND ADSORPTION MECHANISMS OF THE CH₄/Ni(111) SYSTEM

In this study, the adsorption mechanism and electronic properties of the CH₄ molecule on a six-layer Ni(111) surface were investigated within the framework of density functional theory (DFT) using the GGA–PBE exchange–correlation functional implemented in the QuantumATK simulation package. The Ni(111) surface was modeled as a 4×4 surface supercell with a sufficiently large vacuum spacing, and the geometric optimization procedure was applied to the CH₄ molecule and the top three Ni layers. The optimization results indicate that the methane molecule preserves its ideal tetrahedral geometry (C–H ≈ 1.11 Å). The optimized C–Ni distance is approximately 3.21 Å, while only a slight variation is observed in the Ni–Ni interatomic distance (2.49 → 2.48 Å). These structural parameters suggest that the adsorption process has a physical rather than chemical nature. The adsorption energy calculated from total energy differences is $E_{ads} = +1.22$ eV, indicating that adsorption in the considered configuration is thermodynamically unfavorable, and the CH₄ molecule does not spontaneously bind to the Ni(111) surface. Analysis of the density of states (DOS) reveals that the distribution of Ni 3d orbitals remains practically unchanged. The energy levels associated with the C and H atoms do not introduce new electronic states near the Fermi level. This confirms the absence of significant orbital hybridization and indicates that C–H bond activation does not occur in the system.

Therefore, the obtained results demonstrate that the methane molecule interacts with the Ni(111) surface only through weak dispersion interactions, remains electronically passive under cryogenic conditions, and does not become activated on the pristine nickel surface.

These findings are consistent with the high chemical stability of methane observed in nickel-based liquefied natural gas (LNG) infrastructures and provide a fundamental atomic-scale explanation of processes occurring at the methane–nickel interface.

Qəbul olunma tarixi: 02.03.2026