

# Неэмпирический квантово-химический расчет ГЭП в позициях ядер $^{51}\text{V}$ в щелочных метаванадатах

© Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, С.А. Лавров, Б.Ф. Щеголев

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199155 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2001 г.)

Проведен *ab initio* расчет тензора ГЭП в позиции ядра ванадия в рамках кластерной модели для цепочечных ванадатов состава  $X\text{VO}_3$  ( $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Сравнение с экспериментом показало возможность рассмотрения небольших кластеров —  $(\text{VO}_4)^{3-}$  и  $(\text{V}_3\text{O}_{10})^{5-}$  — в кристаллах этого типа. Проанализирована устойчивость результатов при увеличении кластеров.

Работа частично поддержана проектом ФЦП „Интеграция“ (№ А0147), а также проектом Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16919).

В настоящее время актуальным является вопрос о возможности корректного расчета параметров спектров ЯМР квадрупольных ядер в кристаллах в рамках квантово-химических кластерных моделей. Нами было показано, что при правильном выборе базисных функций и достаточно точных структурных данных удастся получить результаты, хорошо описывающие экспериментальные спектры для ядер  $^{27}\text{Al}$  и  $^{47,49}\text{Ti}$  в кислородных октаэдрах [1,2]. Для таких кластерных неэмпирических расчетов использовались программы GAMESS [3] и GAUSSIAN-94.

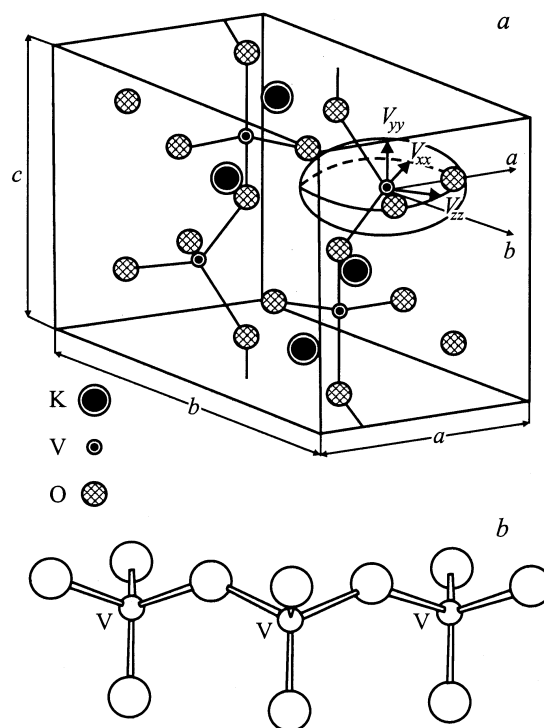
Представляет интерес распространить эту методику расчета на кислородные соединения ванадия, так как, во-первых, оксиды ванадия и ванадаты достаточно много изучались с помощью ЯМР, а во-вторых, в последние годы синтезированы новые соединения, содержащие ванадиево-кислородные комплексы, обладающие необычными свойствами и перспективные для применения в различных областях техники. Так, сейчас особое внимание привлекли оксиды ванадия типа  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  в связи с их низкотемпературными магнитными свойствами и фазовыми переходами [4,5], а также некоторые смешанные ванадаты, обладающие высокой ионной проводимостью [6].

Как правило, координационное состояние ионов  $\text{V}^{5+}$  в кислородном окружении — тетраэдр  $\text{VO}_4$  или тригональная бипирамида  $\text{VO}_5$ , причем эти комплексы могут образовывать простые или двойные цепи, слои и другие более сложные структуры.

В данной работе рассматривались кристаллы состава  $X\text{VO}_3$  ( $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), содержащие бесконечные простые цепи из тетраэдров  $\text{VO}_4$ . Целью работы было проведение *ab initio* расчетов (и сравнение результатов с имеющимися экспериментальными данными) градиента электрического поля (ГЭП) в позиции ядра ванадия при разном выборе кластера и различных базисных функциях на V и O. Малым вкладом в ГЭП окружающей кластер кристаллической решетки по аналогии с работами [1,2] пренебрегали.

## 1. Структурные модели и методика расчета

Щелочные метаванадаты  $X^+\text{VO}_3$  ( $X^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) имеют цепочечную структуру (рис. 1). Между цепями, построенными из связанных вершинами тетраэдров  $\text{VO}_4$ ,



**Рис. 1.** Структура кристалла  $\text{KVO}_3$ . *a* — элементарная ячейка и ориентация тензора ГЭП в позиции  $^{51}\text{V}$ . *b* — кластер  $(\text{V}_3\text{O}_{10})^{5-}$ .

размещаются щелочные катионы, которые занимают два типа позиций. Пространственная группа симметрии ванадатов лития и натрия<sup>1</sup> —  $C12/c1$  [7] и  $C1c1$  [8] (моноклинная сингония), ванадата калия —  $Pbcm$  (ортором-

<sup>1</sup> Рассматривали только модификацию  $\alpha\text{-NaVO}_3$ .

**Таблица 1.** Структурные параметры кристаллов  $\text{XVO}_3$

Соединение	Параметры ячейки, Å	Длины связей V–O, Å	Литературная ссылка
$\text{LiVO}_3$	$a = 10.158$ $b = 8.417$ ( $\gamma = 110.5^\circ$ ) $c = 5.885$	1.6279; 1.6617; 1.7638; 1.8480	[7]
$\text{NaVO}_3$	$a = 10.557$ $b = 9.469$ ( $\gamma = 108.4^\circ$ ) $c = 5.880$	V1: 1.6249; 1.6442; 1.8045; 1.8102 V2: 1.6467; 1.6665; 1.7942; 1.8126	[8]
$\text{KVO}_3$	$a = 5.176$ $b = 10.794$ $c = 5.680$	1.6396; 1.6432; 1.8062 $\times$ 2	[9]

бическая сингония) [9]. Длины связей V–O в тетраэдрах показаны в табл. 1.

Расчеты ГЭП на ядрах  $^{51}\text{V}$  проводились для заряженных кластеров двух типов: минимального —  $(\text{VO}_4)^{3-}$ , состоящего из одного тетраэдра с указанными в табл. 1 длинами связей, и расширенного —  $(\text{V}_3\text{O}_{10})^{5-}$ , содержащего три соседних тетраэдра. Во втором случае ГЭП рассчитывался на центральном ядре ванадия. Отсутствие элементов симметрии в позиции ванадия влечет за собой в общем случае произвольную ориентацию тензора ГЭП, а следовательно, и тензора квадрупольного взаимодействия относительно кристаллографических осей. В связи с этим для сравнения результатов расчета с экспериментом необходимо было использовать программу, представляющую тензор ГЭП в кристаллических осях. Все расчеты выполнялись по программе GAMESS [3] в рамках неэмпирического метода МО ЛКАО ССП (Хартри–Фока–Рутаана).

Особое внимание было уделено выбору базисных функций на атомах ванадия и кислорода. Для V опробован атомный базис (13S7P5D) [10], который в сочетании с базисом типа triple-zeta на O) успешно применялся ранее для кластерных расчетов магнитных свойств ядра другого переходного элемента — титана, находящегося в кислородном октаэдре [2]. Однако в данном случае (V в кислородном тетраэдре) лучшие результаты получены при использовании и для V, и для O стандартных базисных наборов типа triple-zeta, дополненных также стандартными поляризуемыми и диффузными функциями ( $6 - 311 + \text{G(d)}$ ).

## 2. Результаты кластерных расчетов

а)  $\text{KVO}_3$ . В метаванадате калия атомы ванадия находятся в плоскости симметрии, перпендикулярной направлению оси  $c$  кристалла. Поэтому две главные оси тензора ГЭП должны лежать в кристаллической плоскости  $\mathbf{ab}$ , а третья — параллельно оси  $c$ . Эксперимент [11] и расчет показывают, что этой третьей осью является ось  $Y$  тензора (табл. 2, 3). Параметры

тензора, рассчитанные даже для минимального кластера  $(\text{VO}_4)^{3-}$ , имеют вполне разумные значения. Переход к расширенному кластеру  $(\text{V}_3\text{O}_{10})^{5-}$  улучшает согласие с экспериментом: расхождение по величине компонент тензора уменьшается до 10%, а по ориентации осей в плоскости  $\mathbf{ab}$  — до  $4^\circ$  (табл. 2, 3).

б)  $\text{NaVO}_3, \text{LiVO}_3$ . Метаванадаты лития и натрия, как указывалось выше, имеют моноклинную симметрию. Причем в  $\text{LiVO}_3$  все атомы ванадия структурно эквивалентны, в то время как в  $\text{NaVO}_3$  существуют две неэквивалентные позиции V. Выбор системы ортогональных осей для проведения расчетов ( $x, y, z$ ) соответствовал осям вращения кристаллов в экспериментальных работах ( $\mathbf{a}^* \mathbf{bc}$ ) [12,13]:

$$x \parallel \mathbf{a}^*, y \parallel \mathbf{b}, z \parallel \mathbf{c},$$

где  $\mathbf{b}, \mathbf{c}$  — кристаллические оси,  $\mathbf{a}^*$  перпендикулярна плоскости  $\mathbf{bc}$ .

В табл. 2 приведены главные значения тензора ГЭП на  $^{51}\text{V}$ , параметры асимметрии и углы Эйлера между

**Таблица 2.** Рассчитанные параметры тензора ГЭП в позиции  $^{51}\text{V}$  для  $\text{XVO}_3$

Соединение, кластер	$V_{zz}$ , a.u.	$\eta$	Углы Эйлера, deg
$\text{LiVO}_3$			
$(\text{VO}_4)^{3-}$	0.3156(3.70)*	0.55	90, 90, 46
$(\text{V}_3\text{O}_{10})^{5-}$	0.1915(2.23)	0.78	87, 84, 70
$\text{NaVO}_3$			
$(\text{VO}_4)^{3-}$ (1)	0.3299(3.87)	0.99	85, 80, 32
$(\text{VO}_4)^{3-}$ (2)	0.2709(3.18)	0.81	79, 81, 24
$(\text{V}_3\text{O}_{10})^{5-}$ (1)	0.2267(2.78)	0.91	74, 63, 42
$\text{KVO}_3$			
$(\text{VO}_4)^{3-}$	0.4543(5.33)	0.48	90, 75, 0
$(\text{V}_3\text{O}_{10})^{5-}$	0.3275(3.84)	0.58	90, 48, 0

\* В скобках даны рассчитанные значения константы квадрупольного взаимодействия  $C_Q$  (в МГц) при  $Q = 0.05b$ .

Таблица 3. Экспериментальные [11–16] параметры тензора  $eQV_{ik}/h$  для  $^{51}\text{V}$  в ванадатах  $\text{XVO}_3$ 

Соединение	$T, \text{K}$	$C_Q, \text{MHz}$	$\eta$	Углы Эйлера, deg	Литературная ссылка
$\text{LiVO}_3$ Монокристалл	300	3.58(3)	0.34(3)	74, 67, 46	[12]
		3.30	0.82	98, 72, 47	[15]
Поликристалл (MAS NMR)	300	3.18(7)	0.87		
$\text{NaVO}_3$ Монокристалл	77	3.70(5)	0.52(2)	79, 62, 41	[13]
		3.80(10)	0.46(4)		[15]
Поликристалл (MAS NMR)	300	3.745(3)	0.489(3)		[16]
Поликристалл (NQR)	300				
$\text{KVO}_3$ Монокристалл	300	4.22(15)	0.65(15)	90, 52, 0	[11]
		4.20(10)	0.80(5)		[15]
Поликристалл (MAS NMR)	300				
Поликристалл	77	4.16(10)	0.87(3)		[14]
Поликристалл (NQR)	300	4.201(2)	0.794(1)		[16]

осями тензора  $XYZ$  и осями вращения кристаллов  $\mathbf{a}^*\mathbf{bc}$  для  $\text{NaVO}_3$  и  $\text{LiVO}_3$ . Видно, что расчеты ГЭП для двух неэквивалентных позиций  $^{51}\text{V}$  в метаванадате натрия дают близкие параметры тензоров как по величине, так и по ориентации. Экспериментально эти тензоры трудно различимы, и поэтому в работах [13,15] приводится „средний“ тензор.

Сравнение расчетов с экспериментом для метаванадата натрия (табл. 3) показывает, что минимальный кластер  $(\text{VO}_4)^{3-}$  лучше описывает константу квадрупольной связи, а расширенный  $(\text{V}_3\text{O}_{10})^{5-}$  с большой точностью ( $1-5^\circ$ ) передает ориентацию главных осей тензора. Заметно хуже согласие расчета с экспериментом для параметра асимметрии. Аналогичные результаты получены и для метаванадата лития: размер кластера существенно не меняет уровень согласия расчета с экспериментом (табл. 2, 3).

### 3. Экспериментальные параметры квадрупольного тензора $eQV_{ik}/h$ для ядер $^{51}\text{V}$ в $\text{XVO}_3$

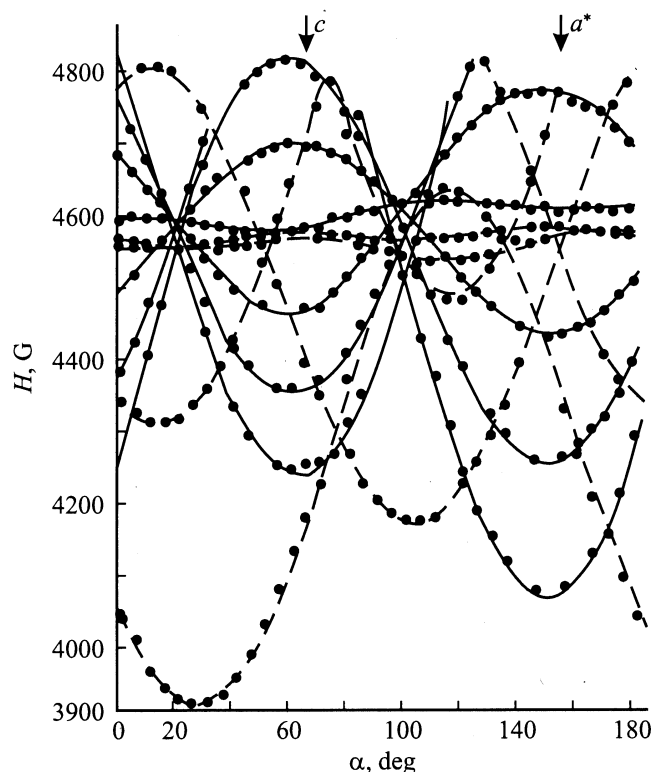
Компоненты тензора квадрупольного расщепления для ванадия в ванадатах могут быть получены при исследовании спектров ЯМР как монокристаллов, так и поликристаллических образцов. Однако для сравнения с расчетом большую ценность представляют результаты, полученные на монокристаллах, поскольку они содержат информацию не только о главных значениях тензора ГЭП, но также и об ориентации его главных осей. Это оказывается существенным и с точки зрения выбора

кластера, и для проверки общей применимости рассматриваемой модели для описания квадрупольного взаимодействия ядер  $^{51}\text{V}$  с ГЭП кристалла. Таким образом, мы опирались в основном на результаты работ [11–13], в которых монокристаллы  $\text{LiVO}_3$ ,  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{KVO}_3$  исследовались стационарным методом на низких частотах. Условия низких частот (соответственно низких магнитных полей) позволили не учитывать тензор химического сдвига при расчете квадрупольных параметров.

На рис. 2 в качестве примера приведена ориентационная зависимость положения боковых переходов ядер  $^{51}\text{V}$  и  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{NaVO}_3$  при повороте кристалла вокруг оси  $\mathbf{b}$  (вектор  $\mathbf{H}_0$  поворачивали в плоскости  $\mathbf{ac}$  на  $180^\circ$ ). Поскольку спин  $^{51}\text{V}$  равен  $7/2$ , можно наблюдать три пары сателлитов:  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ,  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . Для  $^{23}\text{Na}$  (спин равен  $3/2$ ) спектр состоит помимо центральной линии из одной пары сателлитов  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ , но это ядро занимает две разные кристаллографические позиции с разными параметрами расщепления. Поэтому видны два спектра натрия.

Исследование ориентационных зависимостей положения резонансных линий в трех взаимно перпендикулярных плоскостях дает возможность получить главные значения тензора  $eQV_{ik}/h$  и направляющие косинусы главных осей путем диагонализации первоначального недиагонального тензора [13]. Эти результаты приведены в табл. 3.

Независимое определение параметров тензора  $eQV_{ik}/h$  в ванадатах из спектров, полученных в высоких полях при вращении под магическим углом [15], также показано в табл. 3. Значения  $C_Q \equiv eQV_{zz}/h$  и  $\eta$  близки



**Рис. 2.** Ориентационная зависимость положения резонансных линий  $^{51}\text{V}$  и  $^{23}\text{Na}$  при повороте вектора магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  в плоскости  $ac$ . Сплошные кривые относятся к центральному и боковым переходам спектра  $^{51}\text{V}$ , штриховые — к спектру двух позиций  $^{23}\text{Na}$ .

к данным, приведенным для монокристаллов; заметное отличие в константе  $C_Q$  для  $\text{NaVO}_3$  получено лишь в одной работе [6]. Учитывая то, что близкие величины  $C_Q$ ,  $\eta$  найдены при комнатной температуре и 77 К, можно сделать вывод об отсутствии фазовых переходов в этой температурной области. Это подтверждают и спектры  $^{23}\text{Na}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Сравнение экспериментальных результатов для ядер  $^{51}\text{V}$  в щелочных метаванадатах и теоретических значений параметров тензора ГЭП показало, что выбранная методика расчета достаточно успешна в применении к этим соединениям. Действительно, уже малый кластер, состоящий из одного тетраэдра, дает правильную ориентацию главных осей и близкую к эксперименту константу расщепления  $C_Q$ . Увеличение кластера до трех тетраэдров приводит, как правило, к небольшим изменениям параметров (табл. 2), что указывает на устойчивость данной схемы расчета. Некоторые различия в поведении параметров при увеличении кластера можно заметить, если сравнивать моноклинные

кристаллы  $\text{LiVO}_3$ ,  $\text{NaVO}_3$  и орторомбический  $\text{KVO}_3$ : в ванадате калия при переходе к „большому“ кластеру все параметры тензора одновременно приближаются к экспериментальным значениям.

Достаточно хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных параметров квадрупольного тензора и его ориентации дало основание решить вопрос о выборе единственного решения для тензора ГЭП в метаванадате лития. Наличие двойников в этих кристаллах привело к тому, что при диагонализации тензора  $eQV_{ik}/h$  были получены два возможных набора параметров (табл. 3). Сопоставляя их с расчетом, следует выделить как более вероятные следующие значения:  $C_Q = 3.30 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0.82$ .

Поскольку в рассматриваемых кристаллах ванадиево-кислородные тетраэдры не сильно различаются длинами связей V–O (табл. 1), квадрупольная константа  $C_Q$  находится в достаточно узком диапазоне 3–4 MHz. Параметр  $\eta$  показывает сильное отличие симметрии от осевой. Можно отметить, что главная ось ГЭП составляет с кристаллической осью  $c$ , направленной вдоль цепи, угол, близкий к  $90^\circ$  (в  $\text{KVO}_3$  он равен  $90^\circ$ ). Таким образом, направление главной оси градиента поля в цепочечных ванадатах задается не длинными мостиковыми связями (длина  $\sim 1.8 \text{ \AA}$ ), а более короткими поперечными связями (их длина  $\sim 1.65 \text{ \AA}$ ).

Заметим, что в наших расчетах параметр  $\eta$  заметно отличается от экспериментального. Возможно, неучет окружения кластера, а именно щелочных катионов, в основном и сказывается на величине  $\eta$ . К расхождению может приводить и неточность в определении структурных параметров; известно, что наиболее чувствительным к небольшим отклонениям в координатах атомов является параметр асимметрии тензора ГЭП.

В заключение можно высказать предположение, что описанная методика применима к другим соединениям с тетраэдрическими комплексами  $\text{VO}_4$ . Это представляет особый интерес в тех случаях, когда экспериментальные спектры ЯМР не дают полного набора параметров.

Авторы выражают благодарность В.С. Касперович за полезные обсуждения результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Л.С. Воротилова, Б.Ф. Щеголев, Л.В. Дмитриева. ФТТ **33**, 5, 1527 (1991); Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев. ФТТ **39**, 4, 618 (1997).
- [2] Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, Б.Ф. Щеголев. ФТТ **42**, 8, 1408 (2000).
- [3] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Wiindus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem. **14**, 11, 1347 (1993).
- [4] M. Isobe, Y. Ueda. J. Phys. Soc. Jap. **65**, 5, 1178 (1996); N. Katoh. J. Phys. Soc. Jap. **68**, 1, 258 (1999).
- [5] M.A. Korotin, V.I. Anisimov, T. Saha-Dasgupta, I. Dasgupta. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 2, 113 (2000).

- [6] F. Delmaire, M. Rigole, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, R. Hubaut, G. Mairesse. PCCP **2**, 19, 4477 (2000).
- [7] R.D. Shannon, C. Calvo. Can. J. Chem. **51**, 265 (1973).
- [8] A.M. Shaikh. Ferroelectrics **107**, 219 (1990).
- [9] F.C. Hawthorne, C. Calvo. J. Sol. State Chem. **22**, 2, 157 (1977).
- [10] Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich, M. Benard. J. Chem. Phys. **75**, 8, 3954 (1981).
- [11] S.D. Gornostansky, S.V. Stager. J. Chem. Phys. **46**, 3, 4959 (1967).
- [12] Л.В. Дмитриева, З.Н. Зонн, Г.А. Румп. ЖСХ **14**, 1, 30 (1973).
- [13] Л.В. Дмитриева, А.П. Верещагина, З.Н. Зонн, В.А. Пантелеев. В сб.: ЯМР. Изд-во ЛГУ, Л. (1974). В. 5. С. 68.
- [14] S.L. Segel, R.B. Creel. Can. J. Phys. **48**, 21–22, 2673 (1970).
- [15] J. Skibsted, N. Chr. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jakobsen. J. Am. Chem. Soc. **115**, 16, 7351 (1993).
- [16] D. Mao, P.J. Bray, G.L. Petersen. J. Am. Chem. Soc. **113**, 18, 6812 (1991).