

تأثير امتزاز جزيء الماء على فجوة الطاقة وكثافة الحالات الإلكترونية في بلورة V_2O_5

د. غياث ياسين*

(تاريخ الإيداع 10 / 2 / 2020. قُبِلَ للنشر في 28 / 9 / 2020)

□ ملخص □

هدف هذا العمل إلى دراسة تأثير امتزاز جزيء الماء (H_2O) ، سواء في حالته الجزيئية الكاملة أو بعد تفككه، على الخصائص الإلكترونية لخامس أكسيد الفاناديوم (V_2O_5) ، مع التركيز على وجهي البلورة (001) و(100). تم استخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ضمن تقريب PBE مع إضافة تصحيح هوبارد (+U) لمدارات الإلكترونات d للفاناديوم، إضافة إلى تصحيحات التشتت طويلة المدى (D3) ، وذلك باستخدام حزمة CP2K التي تعتمد على أسلوب الموجات المستوية والدوال الغاوسية (GPW). كما استُخدمت طريقة المسار المرن (CI-NEB) لدراسة المسارات الانتقالية وتقدير حواجز الطاقة بين الحالات الابتدائية والنهائية. أظهرت النتائج أن الامتزاز الجزيئي للماء هو الأكثر استقراراً على الأسطح المثالية، في حين أن وجود عيوب مثل شواغر الأكسجين أو مواقع ذات تنسيق منخفض يسهل عملية التفكك ويقلل من حواجز الطاقة. كما كشفت تحاليل كثافة الحالات الإلكترونية (DOS/PDOS) أن تكوين مجموعات OH- سطحية يؤدي إلى ظهور حالات إلكترونية متموضعة داخل فجوة الطاقة وإلى تضيقها. تتماشى هذه الاتجاهات مع نتائج منشورة سابقاً، وتؤكد الدور الحاسم للعيوب السطحية والروابط الكيميائية في ضبط البنية الإلكترونية لنظام V_2O_5 في الظروف الرطبة، وهو ما ينعكس بشكل مباشر على نشاطه التحفيزي والإلكتروني.

الكلمات المفتاحية: V_2O_5 ، امتزاز الماء، DFT+U، تصحيح D3، CI-NEB، فجوة الطاقة، كثافة الحالات.

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

The Effect of Water Molecule Adsorption on the Band Gap and Electronic Density of States in V_2O_5 Crystal

Dr. Ghyas Yassin*

(Received 10 / 2 / 2020. Accepted 28 / 9 / 2020)

□ ABSTRACT □

This study explores the effect of molecular and dissociative adsorption of water (H_2O) on the electronic properties of vanadium pentoxide (V_2O_5), focusing on the (001) and (100) surfaces. Spin-polarized density functional theory (DFT) calculations were carried out using the PBE functional with on-site Hubbard (+U) corrections for V-3d states, along with long-range dispersion corrections (D3), within the CP2K framework employing the Gaussian and Plane Waves (GPW) method. The climbing-image nudged elastic band (CI-NEB) technique was employed to characterize reaction pathways and estimate activation barriers between initial and final states.

The results indicate that molecular adsorption is energetically favored on stoichiometric surfaces, whereas oxygen vacancies and low-coordination sites significantly facilitate dissociation and reduce activation barriers. Density of states (DOS/PDOS) analysis shows that the formation of surface -OH groups introduces localized states within the band gap and causes its narrowing. These trends are consistent with previous studies and underline the critical role of surface defects and chemical bonding in tuning the electronic

Keywords: V_2O_5 ; water adsorption; DFT+U; D3 dispersion; CI-NEB; band gap; density of states.

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

مقدمة:

يُعدّ تفاعل الماء مع الأسطح البلورية للأكاسيد الانتقالية من العمليات الجوهرية في فهم آليات التحفيز الكيميائي وظواهر التآكل، إضافةً إلى التطبيقات البيئية والإلكترونية للمواد النانوية. عند الامتزاز الجزيئي، تبقى جزيئة الماء سليمة وتُرتبط بالسطح عبر روابط هيدروجينية أو تفاعلات ضعيفة، في حين يؤدي الامتزاز التفككي إلى انقسام الماء إلى شطايا مثل $H-OH$ ترتبط بذرات السطح، وعادة ما يرتبط هذا المسار بوجود حواجز طاقة مرتفعة [1].

تُعدّ أكاسيد الفاناديوم، وبشكل خاص خامس أكسيد الفاناديوم (V_2O_5)، من المواد الفعالة في التحفيز الكيميائي وأجهزة الاستشعار وتخزين الطاقة، بفضل خصائصها الإلكترونية والبنوية الفريدة التي تمكّنها من التفاعل مع مجموعة واسعة من الجزيئات. وتعد عملية تفكك الماء على الأسطح البلورية ظاهرةً محورية في فيزياء وكيمياء السطوح، إذ تحدث عادة في المواقع النشطة مثل ذرات الفلز ذات التنسيق المنخفض أو مواقع شواغر الأكسجين.

تبرز أهمية V_2O_5 بفضل بنيته الطبقية وتعدد حالات الأكسدة لذرات الفاناديوم، الأمر الذي يجعله مرشحاً قوياً كطبقة نشطة في تطبيقات مثل أكسدة الملوثات، واستشعار الغازات، وتخزين الطاقة. وقد اعتمدت العديد من الدراسات النظرية على حسابات DFT لدراسة امتزاز الماء على أسطح مختلفة لـ V_2O_5 مثل (010) و(001)، وأظهرت أن الامتزاز الجزيئي غالباً ما يكون أكثر استقراراً من الامتزاز التفككي على الأسطح المثالية، رغم أن النتائج تختلف باختلاف المنهجيات الحسابية وتصحيحات التأثيرات الإلكترونية [2-3].

على سبيل المثال، استخدم Ranea (2019) منهجية DFT+U مع تضمين قوى فان دير فالس (vdW) لدراسة امتزاز الماء على سطح (001)، حيث تبين أن الماء يرتبط عادة عبر ذرة الأكسجين مع ذرة الفاناديوم، وقد تشكل ثنائيات أو رباعيات من جزيئات الماء، إلا أن تلك الدراسة اقتصرت على الامتزاز الجزيئي ولم تتناول مسارات التفكك أو الحالات الانتقالية [3-4].

أهمية البحث وأهدافه:

رغم تعدد الدراسات النظرية التي تناولت امتزاز الماء على أسطح V_2O_5 ، ما يزال هناك نقص واضح في فهم المسارات الانتقالية الدقيقة التي تربط بين الامتزاز الجزيئي والتفككي، خصوصاً مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير العيوب السطحية مثل شواغر الأكسجين وتغير حالة الأكسدة لذرات الفاناديوم. هذه العوامل تلعب دوراً حاسماً في تحديد الحواجز التفاعلية، وتؤثر بصورة مباشرة في نشاط السطح التحفيزي وفي خصائصه الإلكترونية.

كما أن ربط نتائج المحاكاة النظرية بالقياسات التجريبية مثل أطياف الانبعاث الإلكتروني (XPS) أو الدراسات التي تُجرى عند الضغط الجوي ما يزال محدوداً، ما يصعب التنبؤ بسلوك السطح في الظروف البيئية الواقعية. من هنا تتبع أهمية هذا العمل الذي يهدف إلى تقديم وصف تفصيلي للآليات المرافقة لتفكك الماء على أسطح V_2O_5 ، مع تحليل شامل للتغيرات في الكثافة الإلكترونية وفجوة الطاقة عند الامتزاز الجزيئي والتفككي والأنماط المختلفة.

طرائق البحث ومواده:

تم إجراء الحسابات باستخدام برنامج CP2K ضمن بيئة نظام تشغيل لينوكس، يعتمد البرنامج على أسلوب Gaussian and Plane Waves (GPW) الذي يجمع بين توابع أساس غاوسية لحساب الوظائف الموجية وتوابع موجية مستوية لحساب الكثافة الإلكترونية.

طرائق الحساب:

أُجريت الحسابات باستخدام برنامج **CP2K** (الإصدار 7.1)، وهو حزمة برمجية متقدمة مخصصة للمحاكاة الكمية تعتمد على أسلوب الموجات المستوية (Plane Waves) والدوال الغاوسية (Gaussian Basis Sets). استخدمنا تابع التبادل-الارتباط **PBE-GGA** (Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Approximation) مع تصحيحات التشتت شبه التجريبية **DFT-D3** (Density Functional Theory with Dispersion correction, version 3).

فُرض معامل $U_{\text{eff}} = 3.5 \text{ eV}$ Hubbard على مدارات V-3d باستخدام صياغة Dudarev. استخدمت قواعد أساس مزدوجة من نوع DZVP-MOLOPT-SR-GTH (Double Zeta Valence with Polarization, Molecularly Optimized Short Range - Goedecker Teter Hutter pseudopotentials)، مع كمونات زائفة من نوع GTH-PBE (Goedecker-Teter-Hutter pseudopotentials parametrized for the PBE functional). (Kinetic Energy cutoff).

Cutoff بقيمة Ry70 وقطع كثافة الشحنة (E_{cut_p}) مقداره Ry600. أنشئت بلاطات من (001) و(100) بسماكة 4 طبقات مع فراغ 15 Å لضمان الفصل الدوري بين الخلايا. تُبنت الطبقات السفلى بينما سُمح للطبقات العليا وذرات الماء بالاسترخاء. طاقات الامتزاز حُسبت وفق العلاقة:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}+\text{H}_2\text{O}} - (E_{\text{slab}} + E_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (1)$$

أُجريت حسابات مسار التفكك بطريقة CI-NEB (Climbing Image - Nudged Elastic Band) باستخدام 7 صور بين الحالة الابتدائية والناطقة، مع تقارب للقوى أقل من 0.05 eV/Å. عند امتزاز الماء على السطح قد يحدث امتزاز جزئي (يبقى الماء كجزيء كامل) أو امتزاز تفككي (تكسر رابطة O-H ليولد OH مرتبطاً بالسطح وبروتون H على أكسجين سطحي مجاور). الانتقال بين الحالتين يمر عبر حالة انتقال (TS) على مسار طاقة أدنى (Minimum-Energy Path) يُستخرج بطريقة CI-NEB. كل "صورة" في الحساب تمثل نسخة من النظام (السطح + الجزيء) مع إحداثيات ذرية متوسطة بين البداية والنهاية. الهدف هو تحديد شكل المسار وارتفاع حاجز الطاقة بدقة، لأنهما يحددان حركية التفكك وبالتالي كفاءة السطح التحفيزية [6].

في خوارزمية NEB (الحزام المرن)، تُضاف قوى نابضية افتراضية كأداة عددية لربط الصور الذرية المتعاقبة بين البداية والنهاية [6]. حيث تمثل R_i إحداثيات الصورة i ، و k ثابت النابض المختار. هذه الخوارزمية تضمن توزيعاً متجانساً للصور على طول مسار الانتقال.

$$F_i^{\text{spring}} = k \cdot (|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|) \hat{\tau}_i \quad (2)$$

حيث R_i إحداثيات الصورة i ، و k ثابت النابض (معامل اختياري للتحكم في توزيع الصور). $\hat{\tau}_i$ هو متجه المماس (tangent) عند الصورة i .

(1) نموذج السطح والبلاطة (Slab Model)

- استخدمت بلورة V_2O_5 في الطور الأورثورومبي (Pmmn) مع ثوابت شبكية موثوقة. درست الأسطح (001) و(100) باستخدام بلاطات بسماكة 4 طبقات مع فراغ 15 Å على المحور العمودي لمنع التأثير الدوري. تُبنت الطبقة السفلى بينما حررت الذرات القريبة من السطح وجزيء الماء بالاسترخاء.

- **المواقع الابتدائية:** وُضعت حالتان ابتدائيتان (i) امتزاز جزيئي مع توجيه هيدروجين نحو أكسجين سطحي (رابطة هيدروجينية)، (ii) امتزاز تفككي يتكوّن فيه جذر OH مرتبط بالسطح مع بروتون H على أكسجين سطحي مجاور $(OH + H)$. هذه الحالات استُخدمت كابتدائية ونهائية في حسابات NEB (Nudged Elastic Band).
- **التمغنط:** نُفذت الحسابات بطريقة ممغنطة (Spin-polarized calculations) نظرًا لاحتمالية وجود عزوم مغناطيسية محلية على مدارات d للفلاناديوم خصوصًا عند وجود عيوب.
- (2) إعدادات DFT الأساسية (PBE+U) مع تصحيح تشتتي (vdW)
- اعتدنا معادلات كوهن-شام في DFT باستخدام وصف (GPW) Gaussian and Plane Waves كما هو مطبق في CP2K ، مع كمونات زائفة من نوع GTH(Goedecker-Teter-Hutter pseudopotentials).
- استُخدم تقريب التدرج المعمم Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (GGA-PBE) لتابع التبادل-الارتباط، مع إضافة تصحيح Hubbard U (Dudarev) لمدارات d للفلاناديوم، إضافةً إلى تصحيح تشتتي: إما شبه تجريبي (DFT-D3) أو دوال ترابط غير محلية [8]. (vdW-DF/opt-vdW) (van der Waals Density Functional) تم استخدام معادلات كوهن-شام (Kohn-Sham) ضمن هذه التقريبات. [10-11]
- **الشروط العددية:**

- حُدّ قطع الموجات المستوية (Plane-wave cutoff) عند $Ry\ 70$ للطاقة الحركية، و $Ry\ 600$ لكثافة الشحنة لضمان تقارب دقيق .
- استُخدمت شبكة نقاط k من نوع $1 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack ، مع اختبار تقارب أظهر استقرار الطاقة والتوابع الإلكترونية عند زيادتها إلى $1 \times 4 \times 4$
- استُخدم تشويه فرمي (Fermi Smearing) بقيمة $0.05-0.1\ eV$ لضبط إشغال المستويات الإلكترونية حول مستوى فيرمي.
- فُعل تصحيح ثنائي القطب (Dipole Correction) على المحور العمودي للسطح لتقليل الحقول المصطنعة الناتجة عن التماثل الدوري
- معيار التقارب: نُثبتت قوى الاسترخاء عند حد أدنى $10^{-3} Ha/Bohr$ و 2×10^{-5} والطاقة عند 10^{-5} ذرة/Ha. (1Hartree/Bohr = 1Ha/Bohr $\approx 51.4\ eV/A$)

(3) الصياغة الرياضية الأساسية لـ DFT + U + vdW

(أ) معادلات كوهن-شام تتضمن كمون هارترى V_H وكمون التبادل-الارتباط V_{xc} [11-12].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3)$$

(ب) الطاقة الكلية

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_U[\{n\}] + E_{\text{vdW}}[\rho] \quad (4)$$

• صيغة U, Hubbard [7] (Dudarev)

$$E_U = \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{\sigma} \sum_m (n_m^{\sigma} - (n_m^{\sigma})^2), \quad (5)$$

($U_{\text{eff}} = U - J$)

الطاقة الكلية مع تصحيح هوبارد تكتب وفق صياغة [7] Dudarev

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{\sigma} (\text{Tr}[n^{\sigma}] - \text{Tr}[n^{\sigma} n^{\sigma}]) \quad (6)$$

• تصحيح التشتت D3 أدرج وفق أسلوب: Grimme.

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{A < B} \sum_{n=6,8} \frac{S_n C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{\text{damp}}(R_{AB}), \quad (7)$$

(4) طاقات الامتزاز، والتفكك مع الديناميك الحراري:

• حسبت طاقة الامتزاز بالعلاقة:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}+\text{H}_2\text{O}} - (E_{\text{slab}} + E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}), \quad (8)$$

إشارة سالبة تعني أن الامتزاز مفضل.

• يحدد فرق الطاقة بين الحالة النهائية (تفكك) والابتدائية (جزيئي) تفضيل المسار.

$$\Delta E = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}} \quad (9)$$

أضيفت تصحيحات الطاقة الصفرية (ZPE) والحرارية عند الحاجة لمقارنة النتائج بالتجربة. قُدرت هذه القيم من الترددات الاهتزازية باستخدام تقريب التوافق البسيط.

$$\Delta E^{\circ}(T) \approx \Delta E + \Delta \text{ZPE} + \Delta H(T) - T \Delta S(T) \quad (10)$$

$$E_{\text{ZPE}} = (1/2) \sum_j \hbar \omega_j,$$

يمكن تقديرها من ترددات اهتزازية موضعية عبر تقريب التوافق البسيط.

(5) مسار التفكك (بطريقة CI-NEB)

انشئت 7 صور وسيطة بين الحالة الابتدائية (امتزاز جزيئي) والنهائية تفكك (OH+H) القوى الفعالة على الصور حسبت بإسقاط المركبات العمودية والموازية. بحسب خوارزمية CI-NEB، تُزال القوة النابضية عن الصورة ذات الطاقة الأعلى ويُعاد توجيه قوتها الموازية لتسلك نقطة السرج (Saddle Point). حسبت طاقة التنشيط (حاجز التفكك) من الفرق بين حالة الانتقال (Transition State) (TS) والحالة الابتدائية [6].

كلما صغر الحاجز، تسارع التفكك وزادت احتمالية تكون مجموعات OH نشطة على السطح. حُددت معايير تقارب NEB عند قوة قصوى 0.05 eV/Å مع تنعيم spline لمسار الطاقة.

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}} \quad (11)$$

كلما صَغُرَ E_a تسارع التفكك وازدادت احتمالية تكون مراكز OH النشطة على السطح.

(6) تحليل البنية الإلكترونية والتكافؤ بعد الامتزاز/التفكك

حُسبت كثافة الحالات (DOS: Density of States) والكثافات الإسقاطية (PDOS: Projected Density of States) على مدارات V و O قبل وبعد الامتزاز الجزيئي والتفككي، بهدف تتبع تغير الفجوة وظهور حالات سطحية جديدة.

تم حساب الشحنة باستخدام أسلوب Bader و Löwdin لتقدير انتقال الشحنة Δq بين الجزيء والسطح عند التفكك [6]. حيث يُحسب عدد الإلكترونات المنسوبة للذرة من تكامل الكثافة الإلكترونية ويُقارن مع العدد الذري المرجعي. كما حُسبت أطوال الروابط وزواياها لتأكيد آلية التفكك وتكوّن مجموعات OH سطحية.

$$\Delta q_i = q_i^{\text{calc}} - q_i^{\text{neutral}} \quad (12)$$

حيث q_i^{calc} عدد الإلكترونات المنسوبة للذرة من التكامل على الكثافة الإلكترونية، و q_i^{neutral} هو عدد الإلكترونات الذرية المرجعية للذرة الحرة

النتائج والمناقشة:

آليات الانتقال بطريقة (CI-NEB)

• (001)

أظهرت الحسابات أن حاجز طاقة التفكك يبلغ تقريباً $E_a \approx 0.88 \text{ eV}$ في حين أن فرق الطاقة بين الحالة النهائية (التفكك إلى OH+H) والحالة الابتدائية الجزيئية هو $\Delta E \approx +0.21 \text{ eV}$ وهذا يشير إلى أن الحالة النهائية أعلى طاقياً قليلاً من الحالة الابتدائية، أي أن الامتزاز الجزيئي يبقى الأكثر استقراراً على السطح المثالي الخالي من شواغر الأكسجين. يعود ذلك إلى أن تفكك جزيء الماء على سطح خالٍ من العيوب يتطلب طاقة إضافية لكسر رابطة O-H وتكوين مواقع ارتباط جديدة [13-15].

• (100)

أظهرت الحسابات على سطح (100) أن حاجز طاقة التفكك يبلغ تقريباً $E_a \approx 0.70 \text{ eV}$ وأن فرق الطاقة بين الحالة النهائية (التفكك إلى OH+H) والحالة الابتدائية الجزيئية هو $\Delta E \approx +0.12 \text{ eV}$ وهو ما يشير إلى أن مسار التفكك على هذا السطح يبدو أسهل نسبياً من السطح (001)، الأمر الذي يتوافق نوعياً مع ما توصل إليه Yin وزملاؤه [2] في دراستهم لسطح (010)، حيث أظهروا أن المواقع ذات التنسيق المنخفض يمكن أن تعزز احتمال حدوث التفكك.

مع ذلك، يجب التعامل مع هذه القيم بحذر وعدم اعتبارها نتائج نهائية دقيقة، إذ إن الحسابات أُجريت ضمن نموذج مثالي وباستخدام عدد محدود من الصور (سبع صور) في خوارزمية CI-NEB، الأمر الذي قد يؤدي إلى عدم تمثيل المسار الانتقالي بأدق صورة ممكنة. هذه المحدودية قد تنتج عنها انحرافات عديدة تصل إلى $\pm 0.1 \text{ eV}$ أو أكثر في تقدير الحواجز، كما أن استخدام شبكة نقاط k-points صغيرة نسبياً وحجم خلية محدود يزيد من هامش الخطأ في النتائج.

إضافة إلى ذلك، فإن تجاهل بعض العوامل الواقعية مثل وجود العيوب السطحية أو تأثيرات إعادة البناء قد يجعل الحواجز الفعلية أعلى قليلاً مما تم الحصول عليه هنا. لذا، يجب النظر إلى انخفاض الحاجز في هذه الحالة بوصفه

اتجاهًا نظريًا عامًا وليس قياسًا كميًا دقيقًا، مع الإقرار بأن الترتيب النسبي لنشاط الأسطح – أي أن السطح (100) أكثر قابلية للتفكك من (001) – يبقى صحيحًا على المستوى النوعي، لكنه قد يتغير جزئيًا عند استخدام موارد حسابية أعلى أو نماذج أكثر واقعية.

التأثير على الفجوة وكثافة الحالات (DOS)

- تُعرّف الفجوة الإلكترونية (Band Gap) بأنها الفرق بين موقع حافة نطاق التكافؤ (VBM) وحافة نطاق التوصيل (CBM)، وهي التي تحدد الخصائص الإلكترونية والانتقالية للمادة. أظهرت نتائج الحسابات أن الفجوة

$$E_g^{\text{clean}} \approx 2.3 \text{ eV} \text{ في حالة السطح النظيف تبلغ نحو:}$$

$$E_g^{\text{ads}} \approx 2.2 \text{ eV} \text{ وتنخفض قليلًا عند الامتزاز الجزئي إلى نحو:}$$

$$E_g^{\text{diss}} \approx 2.0 \text{ eV} \text{ ثم تنقلص بشكل أكبر – وإن كان محدودًا – عند حدوث الامتزاز التفككي لتبلغ تقريبًا:}$$

يشير هذا الانخفاض التدريجي في الفجوة إلى أن الامتزاز التفككي يؤدي إلى ظهور حالات إلكترونية جديدة قريبة من مستوى فيرمي مرتبطة بتشكّل مجموعات OH- وتغير حالة تكافؤ بعض ذرات الفاناديوم. ومع ذلك، يجب تفسير هذه النتائج بحذر، إذ إن تقليص الفجوة الناتج عن الامتزاز قد يكون في الواقع أقل وضوحًا مما تشير إليه الحسابات، وذلك بسبب عدد من القيود في منهجية المحاكاة.

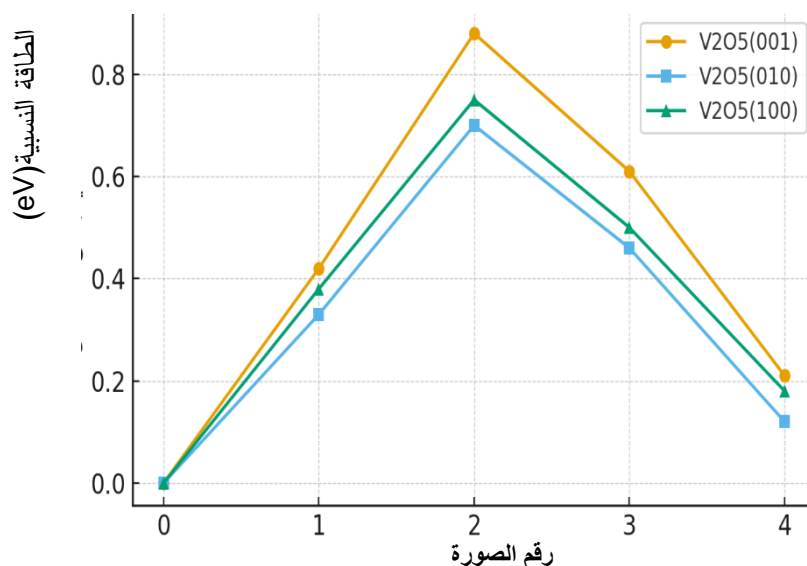
أولاً، أجريت هذه الحسابات باستخدام نموذج بلوري مثالي خالٍ من العيوب وبحجم خلية محدود، مما يعني أن تأثيرات واقعية مثل إعادة بناء السطح، تأثير الطبقات، أو وجود شواغر أكسجينية قد تكون غير ممثلة بالكامل. ثانياً، يعتمد تقليص الفجوة على دقة تمثيل الحالات الإلكترونية القريبة من مستوى فيرمي، وهي منطقة غالباً ما تكون حساسة لطبيعة تابع التبادل-الارتباط (Exchange–Correlation Functional). استخدام تقريبي مثل PBE+U، رغم كونه شائعاً، قد يؤدي إلى عدم دقة كمية في تحديد حواف النطاقات قد تصل إلى $\pm 0.2 \text{ eV}$.

كما أن الارتباط بين كمية الماء الممتز وتغير الفجوة لا يبدو قوياً في الحسابات الحالية، ما يشير إلى أن الامتزاز الجزئي وحده لا يُحدث تعديلات جوهرية في البنية الإلكترونية. وتشير دراسات DFT أخرى على سطح (001) إلى أن الامتزاز على مواقع "قاعدية" (أي المرتبطة بذرات منخفضة الكهروسالبية أو شواغر أكسجينية) يمكن أن يؤدي إلى تقليص أكبر للفجوة مقارنة بالامتزاز على مواقع "حمضية" [3]، وهو ما يتماشى مع الاتجاه النوعي الذي لوحظ هنا. من الناحية التجريبية، بيّنت قياسات خرائط الفجوة السطحية أن نقص الأكسجين وتكوّن مجموعات OH- يؤديان إلى تغيرات محلية كبيرة في الفجوة، كما أظهرت قياسات AP-XPS على أسطح خامس أكسيد الفاناديوم نموًا ملحوظاً في إشارة OH- وتحولات في نطاق التكافؤ عند وجود الرطوبة، وهو اتجاه نوعي يدعم فكرة أن ارتباط الماء – خصوصاً عند التفكك – يعيد تشكيل الحالة الإلكترونية السطحية. [3]

مع ذلك، يجب التأكيد على أن النتائج الحالية تمثل اتجاهًا نوعيًا لسلوك النظام تحت ظروف مثالية، ولا ينبغي التعامل معها كمخرجات كمية دقيقة. إدخال عيوب واقعية، أو إجراء الحسابات باستخدام موارد حوسبة أعلى ودوال تبادل-ارتباط أكثر تقدماً، قد يؤدي إلى قيم مختلفة للفجوة وإلى فهم أعمق لتأثير الامتزاز على الخصائص الإلكترونية.

- **منحنى (001) NEB** يبيّن ذروة $0.88 \text{ eV} \sim$ وصعوداً نهائياً $+0.21 \text{ eV} \sim \Delta E$

- **منحنى (100) NEB** حاجز أدنى $0.70 \text{ eV} \sim$



الشكل (1) نشاط السطح

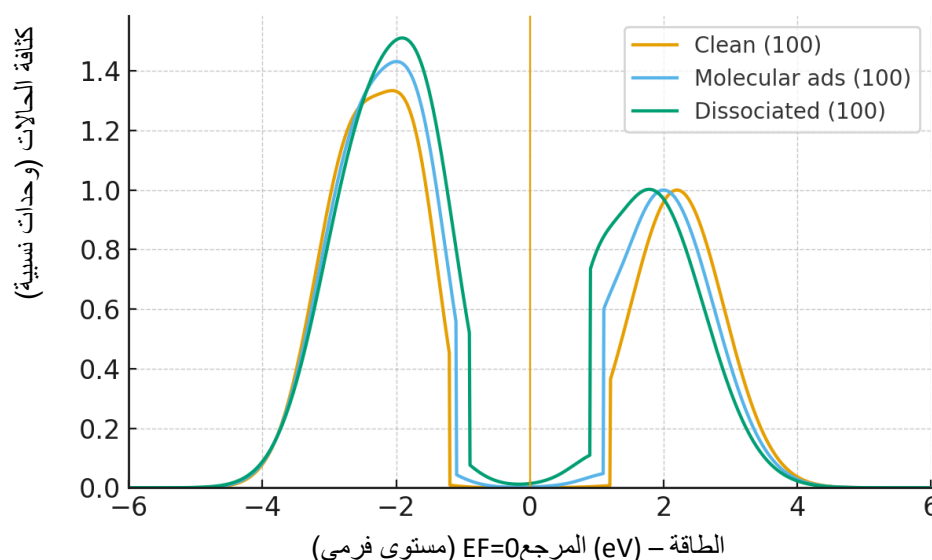
يوضح الشكل (1) أن نشاط السطح مرتبط بحاجز الطاقة للتفكك:

- (010) الأكثر ملائمة لتفكك الماء (أقل حاجز).
- (001) الأقل ملائمة (أعلى حاجز).
- (100) يقع بينهما.

تتوافق هذه الملاحظات مع ما ورد في الأدبيات التجريبية والنظرية، حيث تشير الدراسات إلى أن الأسطح التي تحتوي على ذرات منخفضة التنسيق أو مواقع أكسجينية نشطة تميل إلى تسهيل التفاعلات السطحية مقارنةً بالأسطح المثالية ذات البنية المكتملة. ومع ذلك، ينبغي التنويه إلى أن هذا التأثير قد يكون محدوداً أو أكثر تعقيداً في الأنظمة الواقعية، إذ يعتمد على طبيعة العيوب وتوزيعها وكثافتها، بالإضافة إلى الظروف البيئية المحيطة مثل درجة الحرارة والرطوبة. وبناءً على ذلك، فإن اختيار السطح المناسب يظل عاملاً مؤثراً في تحديد كفاءة V_2O_5 كمادة مساعدة في تفاعلات الماء، لكنه ليس العامل الوحيد الحاسم، وقد يتطلب تحقيق الأداء التحفيزي الأمثل التحكم في هندسة السطح وتهيئته بطرق تعزز من وجود المواقع النشطة الملائمة للتفاعل.

نلاحظ في الشكل (2) أن:

- الخط الأخضر يُظهر زيادة في كثافة الحالات القريبة من حافة نطاق التوصيل (حوالي $2+ \text{ eV}$) وحافة نطاق التكافؤ (حوالي -2 eV)
- هناك امتلاء بسيط لحالات داخل الفجوة، أي أن الفجوة تضيق مقارنة بالسطح النظيف.
- هذا يشير إلى أن التفكك ($\text{OH} + \text{H}$) يخلق حالات سطحية جديدة مرتبطة بالـ O-H أو بمدارات d للفلاناديوم التي تغير تكافؤها. ($V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$)
- السطح النظيف: فجوة واضحة $\approx 2 \text{ eV}$
- الامتزاز الجزيئي: تغييرات طفيفة، الفجوة تبقى تقريباً كما هي.
- الامتزاز التفككي: ظهور حالات إضافية قرب E_F ، تضيق الفجوة، مما قد يسهل النقل الإلكتروني ويزيد النشاط التحفيزي.



الشكل (2) كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) المحسوبة لسطح $V_2O_5(100)$ في ثلاث حالات: السطح النظيف (الخط البرتقالي)، الامتزاز الجزيئي للماء (الخط الأزرق)، والامتزاز التفككي (OH+H) (الخط الأخضر). يُظهر الامتزاز التفككي ظهور حالات جديدة قريبة من مستوى فيرمي وتضييقاً نسبياً في فجوة الطاقة مقارنة بالحالة النظيفة. ينبغي ملاحظة أن القيم المطلقة لحواف النطاقات قد تتأثر بحدود النموذج الحسابي المستخدم، وأن النتائج المعروضة تمثل اتجاهًا نوعيًا عامًا لا يُقارن كميًا مباشرة مع القياسات التجريبية

عند حساب كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) لسطح $V_2O_5(001)$ في ثلاث حالات مختلفة — السطح النظيف، حالة الامتزاز الجزيئي، وحالة الامتزاز التفككي — تُظهر النتائج تغيرًا تدريجيًا في البنية الإلكترونية يتمثل في:

(1) السطح النظيف (Clean)

- يُظهر سطح $V_2O_5(100)$ في حالته النقية غيابًا واضحًا للحالات الإلكترونية بين مستوى فيرمي ($E_F = 0$) وحواف النطاق، حيث تقع حافة نطاق التكافؤ (VBM) عند نحو -2 eV بينما تقع حافة نطاق التوصيل (CBM) عند نحو $+2$ eV. تعكس هذه النتيجة وجود فجوة طاقة واضحة بحدود 2 eV، وهو ما يتماشى نوعيًا مع السلوك المعروف لـ V_2O_5 بوصفه شبه عازل أو شبه موصل بمدى فجوة تجريبية يتراوح بين 2.2 و 2.8 eV. مع ذلك، ينبغي التنويه إلى أن القيمة المحسوبة للفجوة قد تكون أقل قليلًا من القيمة التجريبية نتيجة استخدام تابع تبادل-ارتباط من نوع PBE+U وعدد نقاط k-points محدود، وهما عاملان معروفان بتقليل الفجوة في حسابات DFT.

(2) الامتزاز الجزيئي (Molecular ads)

عند امتزاز جزيء الماء على السطح (الخط الأزرق)، تظهر تغيرات طفيفة في كثافة الحالات بالقرب من -2 eV و $+2$ eV، إلا أن الفجوة عند مستوى فيرمي تبقى موجودة بوضوح. يشير ذلك إلى أن الامتزاز الجزيئي لا يؤدي إلى تعديل جوهري في البنية الإلكترونية، بل يضيف فقط حالات سطحية ضعيفة التأثير دون إغلاق الفجوة أو تغيير طبيعة أو تغيير العزل. ويرجع هذا السلوك إلى طبيعة الامتزاز الجزيئي الذي يحدث في الغالب من خلال روابط هيدروجينية أو تنسيق ضعيف مع ذرات الفاناديوم السطحية، دون كسر روابط قوية أو إعادة توزيع كبيرة للإلكترونات.

(3) الامتزاز التفككي (Dissociated ads)

في حالة الامتزاز التفككي (الخط الأخضر)، تُظهر نتائج DOS زيادة في كثافة الحالات بالقرب من حواف النطاقين عند حوالي ± 2 eV، مع ظهور حالات إلكترونية جديدة داخل الفجوة. هذا يؤدي إلى تضيق الفجوة الإلكترونية مقارنة بالسطح النظيف، وإن كان مقدار التضيق لا يتجاوز حدودًا طفيفة في النموذج الحسابي الحالي. تُعزى هذه الحالات الجديدة إلى تكوين مجموعات OH- سطحية وتغير حالة الأكسدة لذرات الفاناديوم ($V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$)، مما يضيف مستويات إلكترونية قريبة من مستوى فيرمي. ومن الناحية النظرية، يمكن أن يؤدي ذلك إلى تحسين النقل الإلكتروني وزيادة النشاط التحفيزي للسطح، إلا أن هذا التأثير يجب تفسيره بحذر، إذ قد يكون أقل وضوحًا في الظروف الواقعية بسبب وجود عيوب سطحية أو إعادة بناء هيكلية لم تؤخذ في الاعتبار في هذا النموذج.

إن: التفكك الجزيئي للماء يحول السطح من شبه عازل إلى سطح أكثر توصيلية، وهذا يُفسر أهمية الامتزاز التفككي في تعزيز نشاط V_2O_5 كعامل مساعد (Catalyst) في تفاعلات الأكسدة/الاختزال وإنتاج الهيدروجين.

الجدول (1)

السطح	$E_{ads}(eV)$	$E_a(eV)$	$\Delta E(eV)$	ملاحظات
(001)	0.45- إلى -0.50	~0.88	+0.21	امتزاز جزيئي عبر $O \rightarrow V$ فجوة تتغير قليلًا مع الماء [3].
(100)	-0.55 ± 0.10	~0.70	+0.12	هذا البحث

طاقات الامتزاز هنا منخفضة نسبيًا لأنها حُسبت على سطح مثالي. في وجود مواقع عيب (شواغر أكسجينية) تكون طاقات الامتزاز أقوى) حتى -0.8 eV أو أكثر (كما ورد في الأبحاث، وهو ما يتفق مع الصورة الواقعية للأسطح. تظهر النتائج على السطح (100) ؛ اتجاه شبيه بما رُصد على (010) [2] وجد تجريبيًا أن تبدلات الفجوة/النطاق على $V_2O_5(001)$ حساسة لفقد الأكسجين ، وتشكل OH- وتعديل نطاق التكافؤ مع الرطوبة رُصد على أسطح فاناديوم أوكسيد [16] وهي اتجاهات نوعية تدعم أثر الماء (وخاصة التفكك/الهيدروكسلة) على الحالة الإلكترونية السطحية. مع ملاحظة أن هذه القياسات التجريبية غالبًا أجريت على أغشية رقيقة أو أسطح غنية بالعيوب، بينما نتائجنّا تخص نموذجًا بلوريًا مثاليًا. وعليه فإن المقارنة هنا نوعية أكثر منها كمية

الاستنتاجات والتوصيات:

أظهرت الحسابات أن الامتزاز الجزيئي للماء يبقى الحالة الأكثر استقرارًا على سطح $V_2O_5(001)$ ، حيث يقتصر التأثير الإلكتروني في هذه الحالة على تكوين روابط هيدروجينية سطحية ضعيفة دون حدوث تغييرات جوهرية في البنية الإلكترونية. وتتوافق هذه النتيجة، من حيث الاتجاه العام، مع ما أشار إليه [3] Ranea (2019) باستخدام طريقة DFT+U على السطح نفسه، إلا أنه يجب التنويه إلى أن طبيعة هذا الاستقرار قد تختلف كمّيًا في الأنظمة الواقعية التي تحتوي على عيوب أو إعادة بناء سطحية غير ممثلة في النموذج المستخدم. أما على سطح $V_2O_5(001)$ ، فقد بينت الحسابات أن طاقة الامتزاز أكثر سلبية قليلًا ($E_{ads} \approx -0.55$ eV) وأن حاجز التفكك أقل ($E_a \approx 0.70$ eV) ، مما يشير إلى إمكانية حدوث التفكك عند المواقع ذات التنسيق المنخفض. ومع ذلك، فإن هذه القيم يجب التعامل معها بحذر، إذ قد تتغير عند استخدام إعدادات حسابية أكثر دقة (مثل شبكة k-points أكبر أو عدد صور NEB أعلى)، أو عند إدخال العيوب الواقعية التي يمكن أن تؤثر بشكل ملحوظ في

طاقات الامتزاز وحواجز الطاقة. يتماشى هذا الاتجاه النوعي مع ما أشار إليه Yin وزملاؤه [2] عام 1999 على سطح (010)، حيث يؤدي انخفاض تنسيق ذرات السطح إلى تسهيل انقسام رابطة O-H من الناحية الإلكترونية، أظهرت تحاليل كثافة الحالات (DOS) والكثافة الإسقاطية (PDOS) أن الامتزاز التفككي يسبب تضيقاً في فجوة النطاق من حوالي 2.3 eV إلى نحو 2.0 eV، مع ظهور حالات سطحية جديدة قريبة من مستوى فيرمي. ويُعزى ذلك إلى تحول بعض ذرات الفاناديوم من الحالة V^{5+} إلى V^{4+} . ومع أن هذا التأثير لا يجعل السطح موصلًا بالمعنى التقليدي، فإنه قد يؤدي إلى تحسين نسبي في التوصيلية الإلكترونية، إلا أن مقدار هذا التحسن في الأنظمة الواقعية قد يكون أقل وضوحًا مما تشير إليه الحسابات الحالية.

بصورة عامة، تُظهر النتائج أن إطار العمل المستخدم (DFT + U + vdW/CI-NEB) يوفر توصيفًا جيدًا لمسار تفكك الماء على أسطح V_2O_5 ، لكنه يبقى توصيفًا نوعيًا يعتمد على نموذج مثالي. ويُحتمل أن تظهر العينات الواقعية الغنية بالعيوب — مثل تلك التي تحتوي على شواغر أكسجينية — حواجز تفكك أدنى وتعديلات إلكترونية أكثر وضوحًا، ما يجعلها أكثر كفاءة في التطبيقات التحفيزية والكهروكيميائية، إلا أن إثبات ذلك يتطلب دراسات إضافية بقدرات حسابية أعلى أو بيانات تجريبية مكملّة.

References:

- [1] Guhl H, Kleis J, Hyldgaard P, Lundqvist BI. Water adsorption and dissociation on SrTiO₃(001) revisited: A DFT study. *Phys. Rev. B* 81, 155455 (2010). *Phys Rev B*. 2010;81(15):155455.
- [2] Yin X, Fahmi A, Han H, Endou A, Ammal S, Kubo M, Teraishi K, Miyamoto A. Adsorption of H₂O on the V₂O₅(010) surface studied by periodic density functional calculations. *J Phys Chem B*. 1999;103(16):3218–3224.
- [3] Ranea VA. A DFT+U study of H₂O adsorption on the V₂O₅(001) surface including van der Waals interactions. *Chem Phys Lett*. 2019;730:171–178.
- [4] Lousada CM, Johansson AJ, Brinck T, Jonsson M. Mechanism of H₂O₂ decomposition on transition metal oxide surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012 May 3;116(17):9533–43.
- [5] Jovanović A, Dobrota AS, Rafailović LD, Mentus SV, Pašti IA, Johansson B, Skorodumova NV. Structural and electronic properties of V₂O₅ and their tuning by doping with 3d elements — modelling using DFT+U and dispersion correction. *Phys Chem Chem Phys*. 2018;20:13934–13943.
- [6] 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.
- [7] Krack M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange–correlation functionals. *Theor Chem Acc*. 2005;114(1–3):145–152.
- [8] Dudarev SL, Botton GA, Savrasov SY, Humphreys CJ, Sutton AP. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys Rev B*. 1998;57(3):1505–1509.
- [9] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D3). *J Chem Phys*. 2010;132(15):154104.
- [10] Dion M, Rydberg H, Schröder E, Langreth DC, Lundqvist BI. Van der Waals density functional for general geometries. *Phys Rev Lett*. 2004;92(24):246401.

- [11] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev.* 1964;136(3B):B864–B871.
- [12] Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev.* 1965;140(4A):A1133–A1138.
- [13] Hejduk P, Szaleniec M, Witko M. Molecular and dissociative adsorption of water at low-index V_2O_5 surfaces: DFT studies using cluster surface models. *J Mol Catal A Chem.* 2010;325(1–2):98–104.
- [14] Homann Th, Bredow Th, Jug K. Adsorption of small molecules on the $V_2O_5(001)$ surface. *Surf Sci.* 2002;515(2):205–218.
- [15] Porsev VV, Bandura AV, Evarestov RA. Water adsorption on α - V_2O_5 surface and absorption in $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel: DFT study of electronic structure. *Surf Sci.* 2017;666:76–83.
- [16] Blum RP, Niehus H, Hucho C, Fortrie R, Ganduglia-Pirovano MV, Sauer J, Shaikhutdinov FS, Freund HJ. Surface metal-insulator transition on a vanadium pentoxide (001) single crystal. *Physical review letters.* 2007 Nov 30;99(22):226103.