

## КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ АДСОРБЦІЇ МОЛЕКУЛ ВОДИ ТА МЕТАНОЛУ НА ПАРАМЕТРИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ ДІОКСИДУ ВАНАДІЮ

В.М. Каурковська, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної Академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ; e-mail: kavn@ukr.net*

*В рамках методу Хартрі–Фока–Рутаана виконано теоретичне дослідження впливу взаємодії поверхні діоксиду ванадію з молекулами води та метанолу на температуру фазового переходу (ТФП) з використанням мінімальної кластерної моделі. Фазам до та після ФП моделей відповідали синглетний та високоспіновий стан. Показано, що для таких моделей ТФП відрізняються від притаманних для макрооб'єктів, але зміни їх при адсорбції відображають тенденції, відомі з експерименту.*

### Вступ

Діоксид ванадію  $\text{VO}_2$  – напівпровідник із фазовим переходом «метал–ізолятор» (ФПМІ). При досягненні температури ФПМІ (338–340 К) стрибкоподібно знижується поверхневий опір, тому цей оксид впродовж довгого часу використовувався як терморезистор [1]. В плівках діоксиду ванадію при ФПМІ суттєво знижується пропускна здатність при опроміненні світлом в ІЧ-діапазоні. При ФПМІ відбувається зменшення об'єму елементарної комірки кристалічної структури, ванадій-кисневі октаедри групуються у кілька шарів, зв'язок між якими слабкий [2]. Ці властивості інтенсивно вивчаються для створення таких нових матеріалів, як термохромні («розумні») вікна, оптичні або мікрохвильові перемикачі, газові сенсори тощо [3–7].

Фізичні дослідження ФПМІ у діоксиді ванадію показали, що цьому оксиду властивий не тільки «повільний» ( $10^{-10} - 10^{-11}$  с) перехід, що асоціюється із швидкістю зрушень атомів при структурній перебудові, але й надшвидкий – фемтосекундний – після опромінення потужним лазерним імпульсом в ІЧ-діапазоні. Опромінення лазерним імпульсом впродовж 50 фс викликав в плівках діоксиду ванадію фазовий перехід за 100 фс. Такий надшвидкий фазовий перехід спостерігали не в результаті зростання розмірів острівців нової фази, а відразу у всьому об'ємі зразка [3].

Дослідження адсорбційних взаємодій поверхні  $\text{VO}_2$  актуальні для розробки методів запобігання деградації терморезисторів на основі оксидів ванадію, кристаліти яких при термоциклуваннях розтріскуються від, як вважається, токових перенавантажень. В адсорбційних середовищах поверхня оксиду також деградує, тобто системи газового контролю на основі діоксиду ванадію – недовговічні. З окисненням кристалітів та плівок діоксиду ванадію намагаються боротися шляхом стабілізації їх в полімері або склі. Але зміна об'єму елементарної комірки при ФПМІ у випадку включення наночастинок діоксиду ванадію в склад скла чи кераміки провокує розтріскування такого композита.

Із розвитком нанотехнологій зростає кількість досліджень нанорозмірних плівок діоксиду ванадію. Властивості нанорозмірних об'єктів можуть значним чином відрізнятися від об'ємних властивостей, що особливо важливо для створення нових матеріалів.

В роботі [8] досліджено магнітні властивості наноструктур діоксиду ванадію, які були одержані методом молекулярного нашарування на кремнеземі та на пластинах кремнію, фазовий перехід «метал–ізолятор» спостерігали в інтервалі температур 100–240 К, що значно менше за ТФПМІ у кристалах діоксиду ванадію. Фазовий перехід в одержаних методом молекулярного нашарування плівках  $\text{VO}_2$  відбувався незалежно від типу підкладки. За зміною характеристик фазового переходу та залежності від морфології нанесених наноструктур експериментально зафіксовано розмірний ефект (чим тонші плівки діоксиду ванадію на підкладці, тим нижче температура ФПМ). Підвищення температури ФПМ до 240 К у плівках діоксиду ванадію на  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Si}$  обумовлене, як вважають автори [8], виникненням додаткових електростатичних взаємодій типу «електрон–дірка».

Експериментально доведено [9, 10], що внаслідок явища ФПМІ, а також після термічної та радіаційно-термічної підготовки поверхня діоксиду ванадію, звільнена від адсорбатів, релаксує без адсорбції досить довгий час (1–3 год). Завдяки такій властивості поверхні експериментальні вимірювання зміни поверхневого електричного опору при адсорбції проводили без вакуумування систем «поверхня–адсорбційне середовище». Експериментально при нагріванні в парах води спостерігали зниження ТФПМІ, а в парах етанолу – його підвищення.

Теоретичне дослідження електростатичного потенціалу поверхні діоксиду ванадію показало [11], що в деяких точках простору над поверхнею діоксиду ванадію (над п'ятикоординуваними атомами ванадію) напруженість поля досягає високих значень, які можуть обумовити польову іонізацію молекул води. Продукти розпаду іона  $\text{H}_2\text{O}^+$  можуть бути адсорбовані на поверхні – як на атомах ванадію, так і на атомах кисню.

В роботі досліджено вплив адсорбції молекул води та метанолу на температуру фазового переходу в діоксиді ванадію.

### **Об'єкти та методи дослідження**

Враховуючи викладені вище літературні дані, для моделювання процесів адсорбції видається доречним проводити розрахунки з використанням мінімальних кластерних моделей поверхні, співвимірних з молекулами адсорбатів. На рис. 1 а представлено модель поверхні діоксиду ванадію, яка складена з чотирьох формульних одиниць металевої фази (або з двох формульних одиниць напівпровідникової фази).

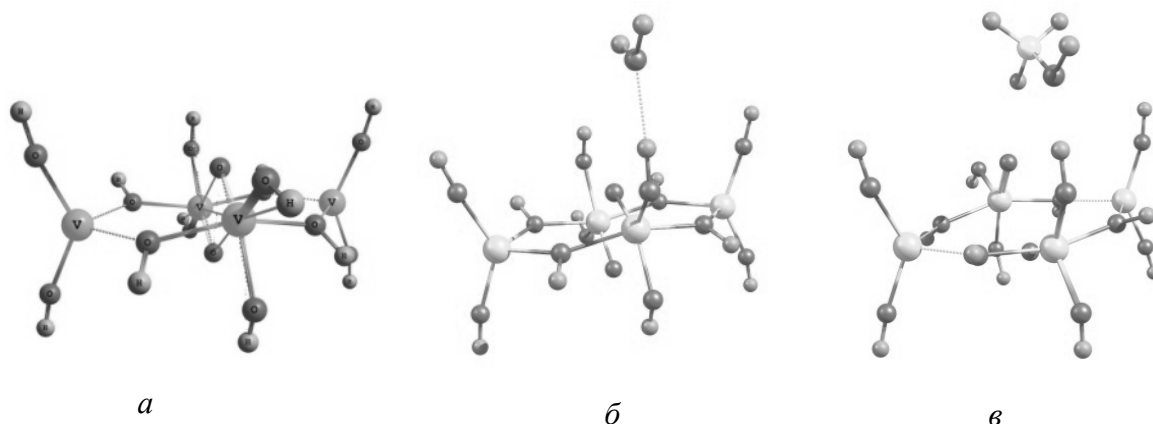
В роботі наведено дані про зміну величин вільної енергії кластерних моделей, які моделюють поверхню діоксиду ванадію із наближеними до неї молекулами води та метанолу. Станам напівпровідникової та металевої фаз моделі відповідають синглетний стан та високоспіновий стан, який для моделі з чотирьох формульних одиниць визначається мультиплетністю  $M = n+1 = 5$  ( $n$  – число вільних електронів, яких у моделі 4, за числом атомів ванадію). Вища мультиплетність моделі «поверхня – адсорбат» визначалась за результатами комп'ютерного експерименту (тобто за нижчими значеннями повної енергії оптимізованої геометрії моделей).

Розрахунки виконано методом Хартрі–Фока–Рутаана з базисним набором SBKJCS для валентних електронів, який передбачає опис електронів остова ефективним потенціалом, з використанням програмного комплексу PC GAMESS [9].

### **Результати та обговорення**

Зазначені вище літературні відомості про існування шарів оксиду ванадію із слабким зв'язком дозволили передбачити, що мають існувати реальні ділянки поверхні, які співрозмірні із молекулами, що наближаються до поверхні. Модельні системи кластера з молекулою води та метанолу представлені на рис.1. Молекули води та

метанолу були наближені до поверхні на відстань 2–2,5 Å. Рівноважні структури адсорбційних комплексів представлені на рис.1, б та в – в положеннях молекул над неповністю координованим атомом ванадію.

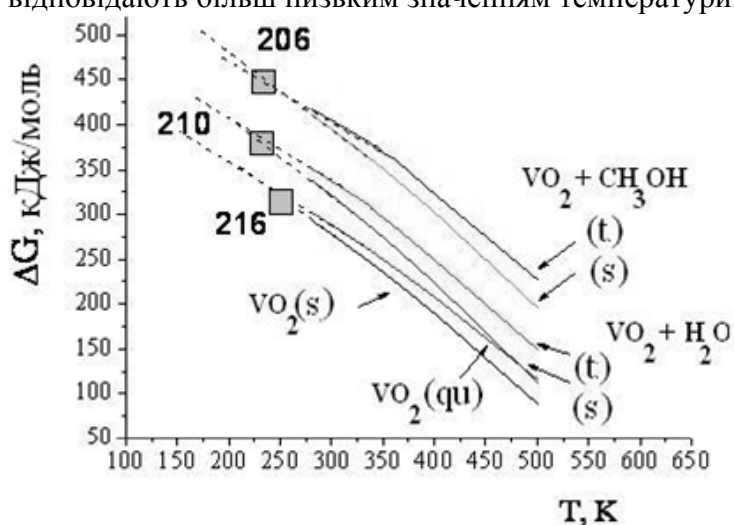


**Рис. 1.** Модельні системи: *a* – кластерна модель  $4\text{VO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *б* – кластер  $4\text{VO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з молекулою води, *в* – кластер  $4\text{VO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з молекулою метанолу.

Напівпровідникову фазу діоксиду ванадію асоціювали із синглетним станом моделі, а металеву фазу – із станами вищої мультиплетності  $M$ . Для моделі  $4\text{VO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  відповідно  $M=5$ . Для модельних систем стани вищої мультиплетності, знайдені за допомогою комп’ютерного експерименту, відповідають триплету.

При рівновазі фаз, яка властива ФПМІ в діоксиді ванадію, збігаються і термодинамічні потенціали цих фаз, криві залежностей яких від температури повинні перетинатися. Отримані точки перетину температурних залежностей  $\Delta G$  для станів, які відповідають фазам напівпровідника та металу, вважають за температуру ФПМІ.

Температурні залежності вільної енергії  $\Delta G$  представлені на рис.2. З наведених на рис.2 даних видно, що перетин кривих температурних залежностей  $\Delta G$  для моделі поверхні  $4\text{VO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  спостерігається при 216 К. Для адсорбційних комплексів молекул води та метанолу відповідні точки перетину для модельних систем нижчої та вищої мультиплетності відповідають більш низьким значенням температури.



**Рис. 2.** Температурні залежності вільної енергії (Гібса) для моделей “ $4\text{VO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ” (синглет та квінтет), “ $4\text{VO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ” (синглет та триплет), “ $4\text{VO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ ” (син- глет та триплет).

Підсумовуючи наведені результати та враховуючи літературні дані, можна зазначити, що невідповідність ТФПМІ наших моделей температурі, яка притаманна макроструктурі діоксиду ванадію, можна пояснити малими розмірами моделі [8]. Разом із тим зберігаються тенденції зміни температури фазового переходу при адсорбції води та спирту, відомі з експерименту.

## Висновки

Побудовано моделі поверхні та досліджено вплив адсорбції молекул води та метанолу на температуру фазового переходу в діоксиді ванадію з використанням мінімальних кластерних моделей поверхні. Показано, що моделювання ФПМІ в діоксиді ванадію та вплив на його параметри адсорбції простих молекул може бути виконано на мінімальних моделях поверхні, які співмірні із молекулами адсорбатів.

## Література

1. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. – Наука, Л. – 1979 – 183 с.
2. Galy J. Proposal for (B)VO<sub>2</sub> in (A)VO<sub>2</sub> Phase Transition: A Simple Crystallographic Slip // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 148. – P.224-228.
3. Cavalleri A., Tóth Cs., Siders C.W. et al. Femtosecond Structural Dynamics in VO<sub>2</sub> during an Ultrafast Solid–Solid Phase Transition // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – P. 237401(5pp).
4. Strelcov E., Lilach Y, Kolmakov A. Gas Sensor Based on Metal–Insulator Transition in VO<sub>2</sub> Nanowire Thermistor // Nano Lett. – 2009. – V6, N 9. – P. 2322–2326.
5. Борисков П.П., Величко А.А., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Стефанович А.Г. Влияние электрического поля на переход металл–изолятор в диоксиде ванадия // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, № 10. – С.13 – 18.
6. Lopez R., Haynes T. E., Boatner L. A. et al. Size effects in the structural phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles. // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – 224113 (5pp).
7. A. A. Bugayev and M. C. Gupta. Femtosecond holographic interferometry for studies of semiconductor ablation using vanadium dioxide film // Optics Letters . – 2003 – V. 28, N. 16. – pp.1463–1465
8. Осмоловская, О.М. Синтез, магнитные и электрические свойства наноструктурированного диоксида ванадия на поверхности кремнезема и кремния.- дисс.канд.хим.наук, 2008. – СПб, Россия. – 150 с.
9. Kaurkovskaya V.N., Shakhov A.P., Lobanov V.V., and Entinzon I.R. The Radiation Enhanced “Slow” Phase Transition on the Surface of Vanadium Dioxide // High Energy Chemistry. – 2010. – V. 44, N 2. – P. 101–104.
10. Каурковська В.М., Лобанов В.В., Чуйко О.О. Формування чутливого шару на поверхні VO<sub>2</sub> // Фізична хімія. Пошуки, досягнення, перспективи. Зб. наукових праць. – Київ. ВПЦ „Київський університет”, 2005. – Вип. 2. С.82 – 85.
11. В.М. Каурковська, В.В. Лобанов Вплив об’ємної фази на електронну структуру поверхні діоксиду ванадію: квантово-хімічні розрахунки// Фізика і хімія твердого тіла. – 2012 – Т13, №2. – С.28 – 33.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic–structure system: Review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P.1347–1363.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДсорбЦИИ  
ВОДЫ И МЕТАНОЛА НА ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА  
ДИОКСИДА ВАНАДИЯ**

**В.Н. Каурковская, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов**

*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко Национальной Академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина*

*В рамках метода Хартри–Фока–Рутаана выполнено теоретическое исследование влияния взаимодействия поверхности диоксида ванадия с молекулами воды и метанола на температуру фазового перехода (ТФП) с использованием минимальной кластерной модели. Фазам до и после ФП моделей соответствовали синглетное и высокоспиновое состояние. Показано, что для таких моделей ТФП отличаются от характерных для макрообъектов, однако изменения их при адсорбции отображают тенденции, известные из эксперимента.*

**QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF THE EFFECT OF ADSORPTION OF  
WATER AND METHANOL MOLECULES ON THE PARAMETERS OF PHASE  
TRANSITION IN VANADIUM DIOXIDE**

**V.N. Kaurkovskaya, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*A theoretical; study on the effect of interaction between vanadia surface and water or methanol molecules on the temperature of phase transition (PTT) has been carried out within the frameworks of Hartree-Fock-Roothaan method with use of minimal cluster model. The phase before transition was singlet whereas those after transition were respective high spin state. The PTT values for such models have been shown to differ from those for bulk; nevertheless their changes due to adsorption reflect the experimental tendencies.*