ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 2 (2012) С. 403-406

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 2 (2012) P. 403-406

УДК 544.18+544.72

ISSN 1729-4428

В.М. Каурковська, В.В. Лобанов

# Вплив об'ємної фази на електронну структуру поверхні діоксиду ванадію: квантово-хімічні розрахунки

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

Побудовано кластерні моделі-ізомери $16VO_2 \cdot 14H_2O$, які відтворюють поверхню (К1) та об'ємну фазу (К2) діоксиду ванадію. Розраховані карти електростатичного потенціалу та напруженості поля на поверхні $VO_2$. Встановлено, що при збільшенні числа координаційних сфер в кластері К2 зменшується відстань, на якій досягається максимум енергії взаємодії поверхні з позитивно зарядженою безструктурною частинкою. Показано, що на поверхні діоксиду ванадію можлива польова іонізація молекул води з подальшим розпадом молекулярного іону $H_2O^{+\bullet}$ на протон і радикал $OH^{\bullet}$.

**Ключові слова:** квантова хімія, моделі-ізомери, електростатичний потенціал, адсорбція води, польова іонізація.

*Стаття поступила до редакції 03.10.2011; прийнята до друку 15.03.2012.*

## Вступ

Фазовий перехід типу "метал-ізолятор" (ФПМІ) у діоксиді ванадію перебігає при температурі 338 – 340 К [1 - 5]. При цьому спостерігається стрибкоподібне зниження опору на 2 - 5 порядків та зміна типу кристалічної гратки. Елементарна комірка напівпровідникової (моноклінної) фази $VO_2$ складається із двох кисневих октаедрів, всередині яких знаходяться атоми ванадію, а відстань між ними складає 2,62 Å [2, 3]. Відстані між атомами ванадію різних комірок складають 3,12 Å. Ширина забороненої зони (Δ) напівпровідникової фази діоксиду ванадію сягають 0,7 еВ. При фазовому переході атоми ванадію зсуваються до центрального положення в октаедрах та стають один від одного на однакових відстанях 2,9 Å. Тому елементарна комірка металевої фази складається з одного кисневого октаедра із атомом ванадію всередині (тетрагональна симетрія), і містить непарну кількість електронів провідності, що обумовлює металевий тип провідності $VO_2$ [6].

Таким чином, фазовий перехід у $VO_2$ є класичним прикладом ФПМІ. Після відкриття надшвидкого (фемтосекундного) фазового переходу в плівках оксиду товщиною 100 – 150 нм при опроміненні їх лазерними імпульсами [7 - 8] вважається, що на теперішній час серед існуючих моделей ФПМН перевагу слід віддати електронній моделі. Інші експериментальні дані (при дослідженні пружних напружень, які виникали при деформації плівок діоксиду ванадію на алюмінієвих пластинках) свідчать про переваги моделі Пайєрлса [5].

Оксидам ванадію властива самоорганізація структури – тобто при частковому руйнуванні (наприклад, деоксигенації) відбувається зсув сусідніх атомів ванадію та кисню та формування нової рівноважної структури, що призводить до зміни температури фазового переходу [4, 5]. Структурний фазовий перехід у нову фазу в діоксиді ванадію характеризується зберіганням основних кристалографічних напрямків старої фази [9].

При квантово-хімічному вивченні властивостей кристалічних сполук в рамках кластерного наближення зазвичай енергію вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) ототожнюють з рівнем Фермі [10]. Тоді різниця енергій ВЗМО та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) може бути асоційовано з шириною забороненої зони відповідних сполук. В зв'язку з цим залишається нез'ясованим є питання про вплив об'ємної фази на електронну структуру моделі $VO_2$, який до деякої міри формує адсорбційний потенціал поверхні.

**Ціль роботи** полягала в побудові кластерних моделей діоксиду ванадію, ідентичних за складом та кількістю атомів, але різної об'ємної структури для визначення впливу структурного типу на електронну будову моделі та здатність поверхні до адсорбції.

## I. Методика експерименту

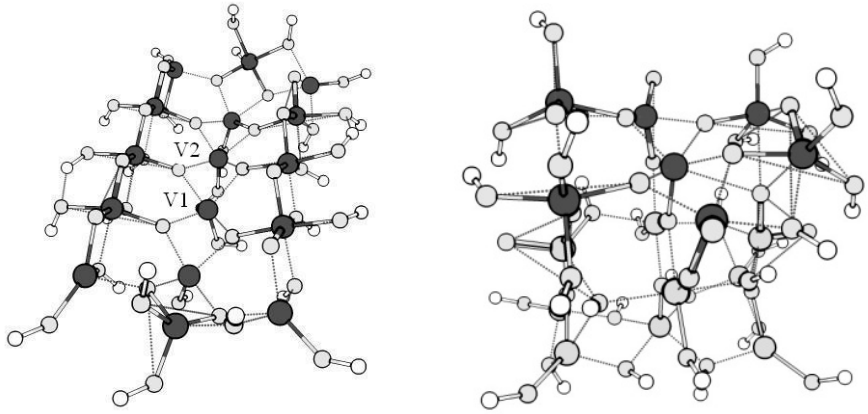
Розрахунки проводили методом Сартрі – Фока – Рутана з використанням

мінімального базисного набору для валентних електронів та SBKJC потенціалу для електронів остову за допомогою програмного модуля PC GAMESS [11].

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Аналіз літературних даних [3] та результатів попередніх розрахунків для моделей $V_4O_8$, $V_4O_8 \cdot 6H_2O$, $V_{10}O_{20} \cdot 4H_2O$ та $V_{10}O_{20} \cdot 6H_2O$ [12] показав, що для адекватного відтворення властивостей відповідних макрооб'єктів (характерні структурні та електрофізичні параметри) слід застосовувати модельні кластери $VO_2$ з числом формульних одиниць не менше 50. Однак такі розрахунки потребують надвисоких розрахункових потужностей.

Для диференціації ролі поверхні та об'ємної фази $VO_2$ у фазовому переході було побудовано два кластери-ізомери $16VO_2 \cdot 14H_2O$. Їх структури подано на рис. 1, на якому темним кольором виділені




**К1** **К2**

**Рис. 1.** Рівноважна просторова будова модельних кластерів брутто-формули $16VO_2 \cdot 14H_2O$.

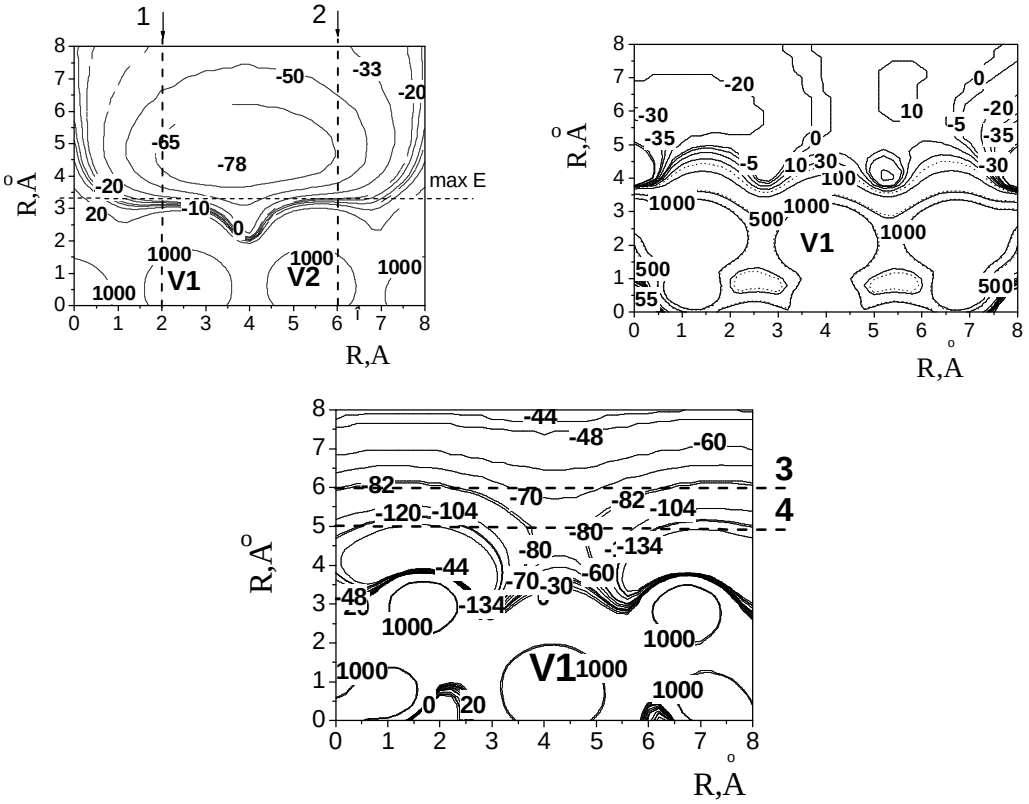



**Рис. 2.** Карти розподілу ρ вздовж ланцюжка центральних поверхневих атомів ванадію перпендикулярно поверхні К1 (а) та К2 (б); перпендикулярно ланцюжкові атомів ванадію в К1 через атом ванадію та атоми кисню (в). Цифрами 1 - 4 позначені лінії, вздовж яких були розраховані напруженості поля. Значення потенціалу подані в кДж/моль.

поверхневі атоми ванадію. Атоми кисню на периферії кластерів К1 та К2, що межують з об’ємною фазою $VO_2$, насичувались атомами водню.

Оптимізація просторової будови модельних кластерів засвідчила про альтернування V···V відстаней в кластерах, що має місце для напівпровідникової фази $VO_2$.

За результатами розрахунків (див. табл. 1) величини Δ для кластерів К1 та К2 розрізняються незначним чином.

При детальнішому вивченні внесків орбіталей у ВЗМО виявилося, що для цих моделей ці внески розрізняються. Найбільший внесок у ВЗМО моделі К1 дають атомні *d*-орбіталі центральних атомів ванадію в ланцюжку п’ятикоординованих атомів. Для кластера К2 внесок у ВЗМО вносять як *p*-орбіталі атомів кисню (поблизу центру моделі), так і *d*-орбіталі сусідніх атомів ванадію.

На рис. 2 подано розраховані карти розподілу електростатичного потенціалу (ρ) для моделей К1 та К2 в площині, яка проходить через центральні атоми ланцюжка п’ятикоординованих атомів ванадію кластерів перпендикулярно грані (110). Для К1 розподіл ρ розрахований також в площині, яка містить місткові поверхневі атоми кисню (рис. 2,в). Мінімум від’ємних значень ρ знаходиться між атомами ванадію і обумовлений впливом двох

**Таблиця 1**

Параметри рівноважної структури моделей К1 та К2.

| Модель | $E_т$, ат.од. | $E_{ВЗМО}$, еВ | $E_{НВМО}$, еВ | Δ, еВ |
|---|---|---|---|---|
| К1 | -18457,0522 | -7,7 | 2,3 | 10,0 |
| К2 | -18457,2294 | -8,2 | 2,2 | 10,4 |

сусідніх двокоординованими поверхневих атомів кисню. При збільшенні числа координаційних сфер кластера зменшується відстань, на якій досягається максимум енергії взаємодії поверхні з позитивно зарядженою частинкою.

З рис. 2,*а* та 2,б видно, що доступ електронодонорних молекул, зокрема $H_2O$, до позитивно заряджених поверхневих атомів ванадію утруднений внаслідок локалізації над ними протяжних ділянок від’ємних значень ρ. З іншого боку, якщо виходити з розрахованих значень напруженості електростатичних полів (рис. 3), можна припустити, що при адсорбції молекул води поверхнею $VO_2$ можлива їх польова іонізація з подальшим розпадом молекулярного іону $H_2O^{+\bullet}$ на протон та радикал $OH^{\bullet}$. Перший з них приєднується до поверхневого атому кисню, а другий – до п’ятикоординованого атому ванадію.

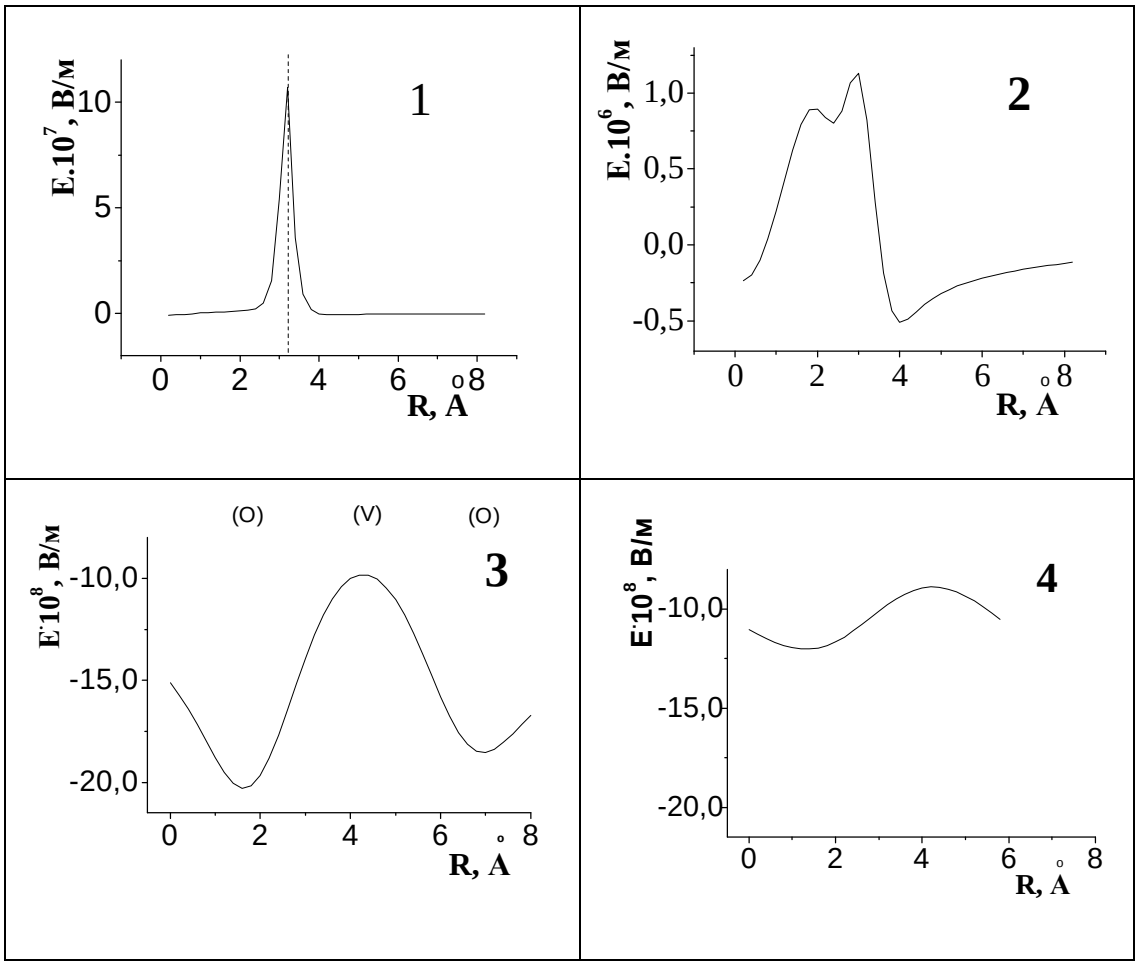



**Рис. 3.** Зміна напруженості електростатичного поля над поверхнею К1 вздовж ліній 1 – 4, розташування яких подано на рис. 2, а та 2, в.

## Висновки

Таким чином, для кластерів-ізомерів $16VO_2 \cdot 14H_2O$ показано, що:

– різниця енергій ВЗМО-НВМО кластерів К1 та К2 незначна, внески у ВЗМО дають орбіталі різних типів.

– при збільшенні числа координаційних сфер зменшується відстань, на якій досягається максимум енергії взаємодії поверхні з позитивно зарядженою частинкою;

– на поверхні діоксиду ванадію можлива польова іонізація молекул води з подальшим розпадом молекулярного іону $H_2O^{+\bullet}$.


[1] E.B. Shadrin, A.V. Il'inskij. Fiz. tverd. tela. 42(6), 1092 (2000).
[2] K.C. Kam, A.K. Cheetham. Mater. Res. Bull. 41, 1015 (2006).
[3] A. Haras , M. Witko, D.R. Salahub, K. Hermann, R. Tokarz. Surface Science 491, 77 (2001).
[4] B.P. Bugaev, A.A. Zaharchenja, F.A. Chudnovskij. Fazovyj perehod metall-poluprovodnik i ego primenenie (Nauka, Leningrad, 1979).
[5] V.N. Andreev, V.A. Klimov. Fiz. tverd. tela 53(3), 538 (2011).
[6] Ch. Kitel'. Vvedenie v fiziku tverdogo tela (Nauka, Moskva, 1978).
[7] J.Y .Suh, R. Lopez, L. C.Feldman, R. F.Haglund jr. J. Appl. Phys. 96, 1209 (2004).
[8] A. Cavalleri, Cs. Tóth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, J.C. Kieffer. Phys. Rev. Lett. 87, 237401 (2001).
[9] P.P. Boriskov, A.A. Velichko, A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, A.G Stefanovich. Pis'ma v ZhTF 28(10), 13 (2002).
[10] G.M. Zhidomirov, I.D. Mihejkin. Klasternoe priblizhenie v kvantovo-himicheskih issledovanijah hemosorbcii i poverhnostnyh struktur. Stroenie molekul i himicheskaja svijaz' (Itogi nauki i tehniki VINITI AN SSSR, 1984).
[11] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
[12] V.N. Kaurkovskaja, A.G. Grebenjuk, V.V. Lobanov. Himija, fizika i tehnologija poverhnosti, Mezhvedomstv.sb. nauchn.trudov 14, 37 (2008).


V.M. Kaurkovska, V.V. Lobanov

# Effect of Bulk Phase on the Electronic Structure of Vanadium Dioxide Surface: a Quantum-Chemical Study

*A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences,*
*Gen. Naumov Street 17, 03164 Kyiv, Ukraine, e-mail: kavn@ukr.net*

The models for isomeric $16VO_2 \cdot 14H_2O$ structures displaying surface (K1) and bulk (K2) phases of vanadium dioxide have been designed. Maps of electrostatic potential and field intensity at $VO_2$ surfaces have been calculated. It has been found that the greater number of coordination spheres in cluster K2, the lesser distance corresponding to the maximum of interaction energy between the surface and positively charged probe particles. Probable surface field ionization of water molecules has been shown to take place followed by disintegration of molecular ion $H_2O^{+\bullet}$ into proton and radical $OH^{\bullet}$.

**Keywords**: quantum chemistry, isomeric structures, electrostatic potential, water adsorption, field ionization.