

# *Ab initio* моделирование электронной структуры поливинилиденфторида по мере карбонизации

© Т.С. Сапожникова, А.А. Мирзоев

Южно-Уральский государственный университет,  
454080 Челябинск, Россия

E-mail: lyagushkina@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2007 г.)

Проведено исследование модификации электронной структуры поливинилиденфторида по мере карбонизации. Из первых принципов рассчитаны полные и парциальные плотности состояний, а также ширина запрещенной зоны в зависимости от степени карбонизации молекулы полимера. Установлено согласие результатов расчетов с экспериментальными данными.

PACS: 73.43.Cd, 73.61.Ph

## 1. Введение

За последние полтора десятка лет возникло и бурно развивается новое направление — физика наноразмерных частиц и материалов. С ним связываются надежды на новый технологический скачок в микроэлектронике, материаловедении и биомеханике. При этом особое место занимают именно углеродные структуры благодаря их уникальным свойствам и широкой распространенности углерода. Но если для таких структур, как нанотрубки и фуллерены, определены оптимальные условия синтеза, то для линейной формы углерода (карбина) вопросы синтеза и идентификации в полной мере не решены до сих пор.

Наиболее доступным способом синтеза карбинов является дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров [1–3], в частности поливинилиденфторида (ПВДФ) [4], но экспериментальные работы не позволяют полностью выяснить природу протекающих при этом процессов. Существуют также работы, в которых проводится расчет электронных, оптических и других свойств карбинов полуэмпирическими [5,6] и *ab initio* методами [7–9]. Однако теоретического исследования образования карбинов по мере карбонизации не проводилось. В данном контексте можно рассматривать работу [4], в которой предложена математическая модель радиационной дегградации ПВДФ, согласно которой проводились наши расчеты, а также работу [10], в которой проведен расчет электронной структуры (а именно полной плотности состояний) ПВДФ и частично дегградированного ПВДФ.

Целью настоящей работы является исследование модификации электронной структуры ПВДФ по мере карбонизации и возможности идентификации карбинов по NEXAFS-спектрам и данным фотоэлектронной спектроскопии.

## 2. Описание методики моделирования

Квантово-химические расчеты осуществлялись с использованием пакета программ GAMESS [11] на вычис-

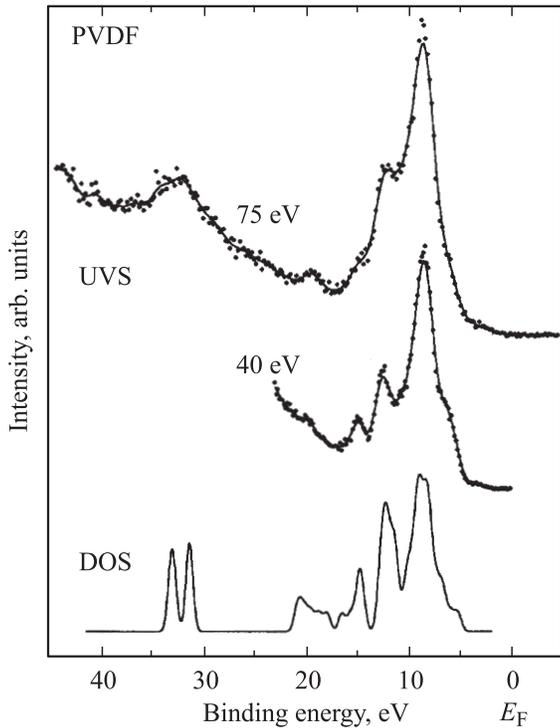
лительном кластере МВС-100 кафедры общей и теоретической физики Южно-Уральского государственного университета.

Для расчета электронной структуры сначала проводилась оптимизация геометрии молекулы ПВДФ, состоящей из пяти мономеров и оканчивающейся метиловыми группами, затем оптимизировалась геометрия молекул ПВДФ с различной степенью карбонизации. Согласно модели, предложенной в работе [4], карбонизация происходит в результате отщепления атомов фтора и водорода, образующих молекулы HF. Данный процесс осуществляется лишь при наличии определенной комбинации атомов. Для имитации такого процесса с помощью генератора случайных чисел проводилось „возбуждение“ атомов углерода в молекуле ПВДФ. В случае если возбужденный атом входит в состав группы  $CF_2(CH_2)$  и в соседнем звене имеется группа  $CH_2(CF_2)$  или если возбужденный атом входит в состав группы  $CF(CH)$  и в соседнем звене имеется группа  $CH(CF)$ , происходит отщепление молекулы HF. Следует отметить, что исследование фотодеградации ПВДФ другими авторами [10,12] также указывает на то, что под воздействием синхротронного излучения происходит разрыв именно связей C–F и C–H и не происходит разрыва связей C–C.

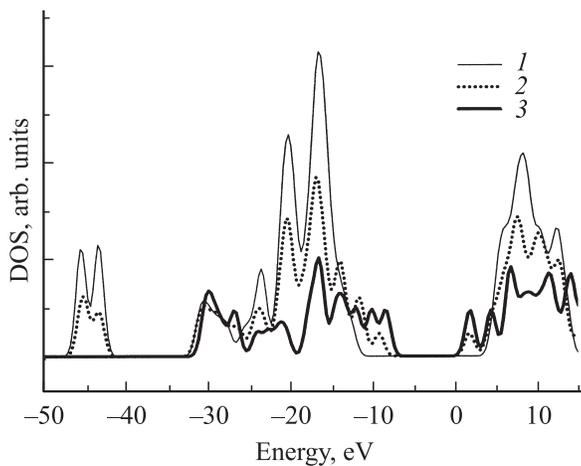
По результатам оптимизации геометрии строились энергетические спектры молекул и проводился их анализ.

## 3. Результаты

На первом этапе работы была рассчитана полная плотность состояний молекулы ПВДФ, не подвергнутой дегидрофторированию. Расчет проводился в приближении Хартри–Фока в базисе 6-31G. Полученный спектр воспроизводит полную плотность состояний ПВДФ, рассчитанную в работе [10], и также согласуется с представленными в этой работе экспериментальными данными (рис. 1). Это говорит о применимости используемой методики для проведения данных расчетов.



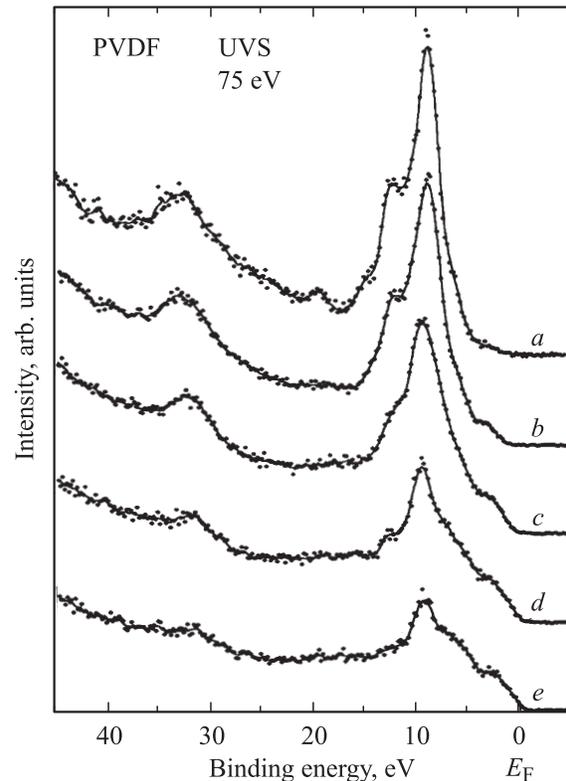
**Рис. 1.** УФ-спектр пленки ПВДФ и полная плотность состояний молекулы ПВДФ.



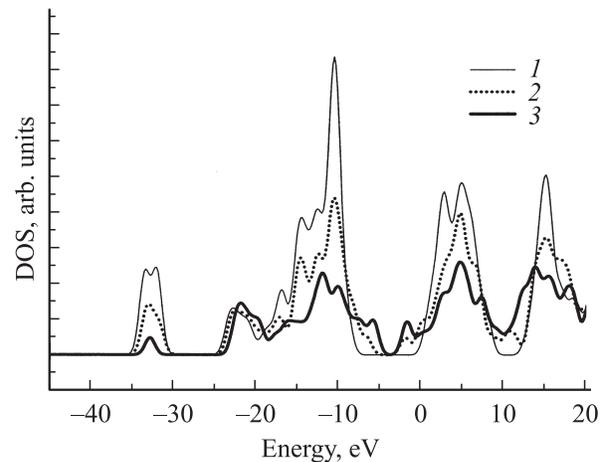
**Рис. 2.** Полные плотности состояний ПВДФ (1) и молекулы с содержанием фтора 50% (2), а также полииона (3), рассчитанные в приближении Хартри–Фока.

На следующем этапе работы строилась полная плотность состояний ПВДФ, подвергнутого дегидрофторированию, согласно методике, разработанной на основе описанной выше модели. Были проведены расчеты электронной структуры молекул с содержанием фтора 100 (ПВДФ), 70, 50, 20, 10%, а также полииона (0%). Результаты расчетов представлены на рис. 2. Как показывают расчеты, по мере карбонизации происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Это согласуется с экспериментальными спектрами (рис. 3, *a–e*) из

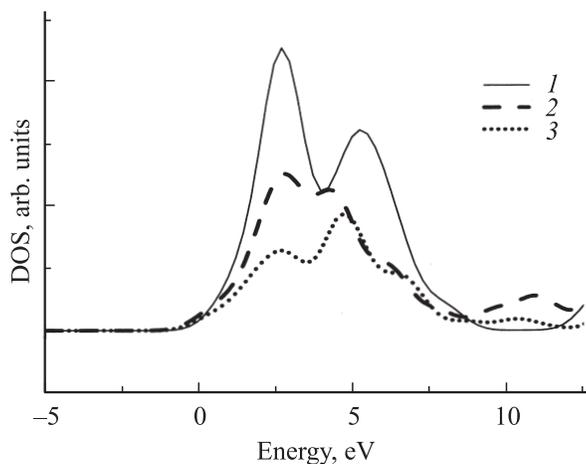
работы [10] и наблюдаемым изменением цвета образца пленки ПВДФ при дегидрофторировании [2]. Однако расчеты завышают значение ширины запрещенной зоны в 1.5–3 раза. Это обусловлено используемой методикой моделирования: метод Хартри–Фока дает завышенные значения для ширины запрещенной зоны и недооценивает значение плотности свободных состояний, однако для занятых состояний дает корректные результаты. По-



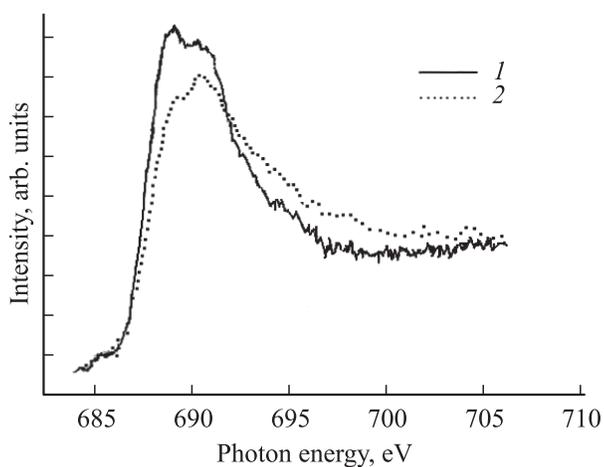
**Рис. 3.** Изменение интенсивности УФ-спектра пленки ПВДФ по мере карбонизации.



**Рис. 4.** Полные плотности состояний ПВДФ (1), а также молекул с содержанием фтора 50 (2) и 10% (3), рассчитанные методом функционала плотности.



**Рис. 5.** Модификация плотности свободных состояний атомов фтора по мере карбонизации ПВДФ. 1 — 100% фтора, 2 — 70% фтора, 3 — 50% фтора.



**Рис. 6.** NEXAFS-спектры атомов фтора пленки ПВДФ по мере карбонизации. 1 — экспозиция образца в течение 286 min, 2 — в течение 4528 min.

этому следующим шагом было применение для расчетов другого метода, устраняющего данные недостатки.

В дальнейшем расчеты проводились методом функционала плотности (DFT) в базисе 6-31G (функционал ВЗЛР). Расчет полной плотности состояний показал, что данная методика дает корректные значения ширины запрещенной зоны, также показывая ее уменьшение по мере карбонизации (рис. 4).

Помимо полной плотности состояний были рассчитаны парциальные плотности свободных состояний атомов фтора исследуемых молекул (рис. 5). Данные спектры сравнивались с NEXAFS-спектрами атомов фтора пленки ПВДФ, подвергшейся воздействию синхротронного излучения (рис. 6). Спектры получены на российско-германском канале электронного накопительного кольца в Берлине (BESSY). Сравнение спектров показывает, что результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными: расчеты воспроизводят дублетную структуру

спектров и перераспределение интенсивности между пиками дублета (снижение интенсивности левого пика дублета относительно правого и рост интенсивности правого пика) по мере радиационной карбонизации.

#### 4. Заключение

Как показывают проведенные расчеты, используемая методика моделирования карбонизации ПВДФ (модель радиационной деградации; *ab initio* методы оптимизации геометрии и построения электронного спектра) реалистично воспроизводит электронные свойства ПВДФ и его карбонизованных производных (NEXAFS-спектры и данные ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии) и может использоваться для объяснения экспериментально наблюдаемых закономерностей и предсказания новых особенностей процесса образования карбинов.

#### Список литературы

- [1] M. Kijima, S. Mukai, K. Ohmura, H. Shirakawa, M. Kyotani. *Synt. Met.* **101**, 59 (1999).
- [2] S.E. Evsyukov, B. Thomas, R.B. Heimann. *Mater. Chem. Phys.* **66**, 34 (2000).
- [3] I.I. Vointseva, L.M. Gilman, Yu.P. Kudryavtsev, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin, I.V. Gribov, N.A. Moskvina, V.V. Khvostov. *Eur. Polim. J.* **32**, 61 (1996).
- [4] I.V. Voinkova, N.N. Ginchitskii, I.V. Gribov, I.I. Klebanov, V.L. Kuznetsov, N.A. Moskvina, L.A. Pesin, S.E. Evsyukov. *Polymer Degradation and Stability* **89**, 471 (2005).
- [5] A. Scemama, P. Chaquin, M. Gazeau, Y. Bénilan. *Chem. Phys. Lett.* **361**, 520 (2002).
- [6] S. Hino, Y. Okada, K. Iwasaki, M. Kijima, H. Shirakawa. *Chem. Phys. Lett.* **372**, 59 (2003).
- [7] A. Karpfen. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 3227 (1979).
- [8] M. Weimer, W. Hieringer, F. Della Sala, A. Görling. *Chem. Phys.* **309**, 77 (2005).
- [9] A.A. El-Barbary, S. Trasobares, C.P. Ewels, O. Stephan, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, C.J. Fall, M.I. Heggie. *J. Phys. Conf. Ser.* **26**, 149 (2006).
- [10] E. Morikawa, J. Choi, H.M. Manohara, H. Ishii, K. Seki, K.K. Okudaira, N. Ueno. *J. Appl. Phys.* **87**, 4010 (2000).
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boartz, 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. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [12] K.K. Okudaira, H. Yamane, K. Ito, M. Imamura, S. Hasegawa, N. Ueno. *Surf. Rev. Lett.* **9**, 335 (2002).