

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПВДФ И ПРОДУКТОВ ЕГО ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЯ

Т.С. Сапожникова, А.А. Мирзоев, Л.А. Песин

В работе исследуется модификация электронной структуры поливинилиденфторида (ПВДФ) в процессе дегидрофторирования. Из первых принципов рассчитаны полная плотность состояний и парциальные плотности состояний фтора и углерода, определена ширина запрещенной зоны исследуемых молекул. Показано согласие результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными.

За последние полтора десятка лет возникло и бурно развивается новое направление - физика наноразмерных частиц и материалов, с которым 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 первопринципными методами [7-9]. Однако теоретического исследования образования карбинов в процессе дегидрогалогенирования не проводилось. В данном контексте можно рассматривать работу [4], в которой предложена математическая модель радиационной деградации ПВДФ, согласно которой проводились наши расчеты, а также работу [10], в которой проведен расчет электронной структуры (а именно полной плотности состояний) ПВДФ и частично деградированного ПВДФ.

Целью данной работы является исследование модификации электронной структуры ПВДФ по мере карбонизации и возможности идентификации карбинов по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и NEXAFS-спектрам.

Квантово-химические расчеты осуществлялись с использованием пакета программ GAMESS [11] на вычислительном кластере МВС-100 кафедры общей и теоретической физики Южно-Уральского государственного университета. Расчеты проводились методом функционала плотности (DFT) в базисе 6-31G. Для этого оптимизировалась геометрия молекулы ПВДФ, состоящей из пяти мономеров и оканчивающаяся метиловыми группами. Выбор метода DFT для проведения расчетов обусловлен тем, что он, в отличие от метода Хартри-Фока, позволяет достаточно хорошо воспроизводить электронный спектр свободных состояний и ширину запрещенной зоны. Процедура дегидрофторирования выполнялась согласно модели, предложенной в работе [4]. Согласно этой модели, карбонизация происходит в результате отщепления атомов фтора и водорода, образующих молекулы HF. Данный процесс осуществляется лишь при наличии определенной комбинации атомов. Для моделирования 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 фотодегradации 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.

Проведен расчет электронной структуры молекул с содержанием фтора 100% (ПВДФ), 70%, 50%, 20%, 10%, а также полиина (0%). Это позволило построить зависимости полной плотности состояний и парциальных плотностей свободных состояний фтора и остоного уровня углерода, а также определить ширину запрещенной зоны данных молекул в зависимости от степени дегидрофторирования.

Плотности свободных состояний фтора (рис. 1) сравнивались с NEXAFS-спектрами атомов фтора пленки ПВДФ, подвергшейся воздействию синхротронного излучения (рис. 2). Цифрами показано время экспозиции образца. Спектры получены на российско-германском канале электронного накопительного кольца в Берлине (BESSY). Из сравнения спектров видно, что результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными: расчеты воспроизводят дублетную структуру спектров и перераспределение интенсивности между пиками дублета по мере радиационной карбонизации.

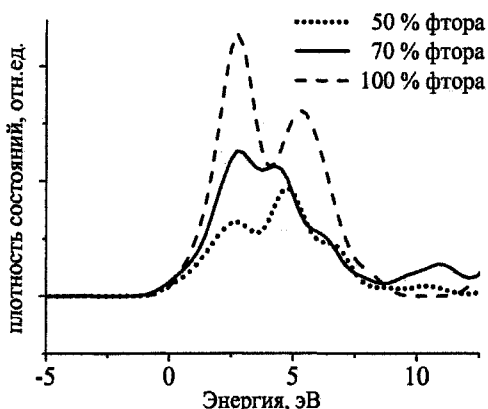


Рис. 1. Модификация плотности свободных состояний атомов фтора по мере карбонизации ПВДФ

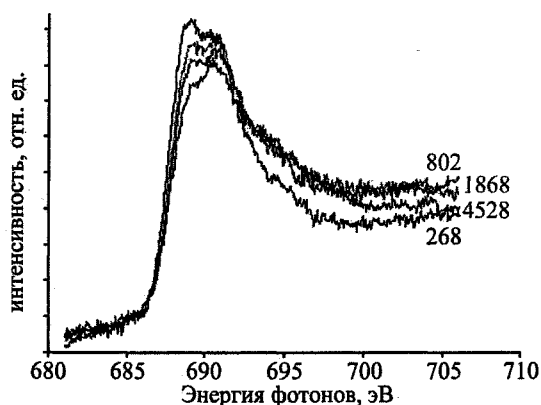


Рис. 2. NEXAFS-спектры атомов фтора пленки ПВДФ

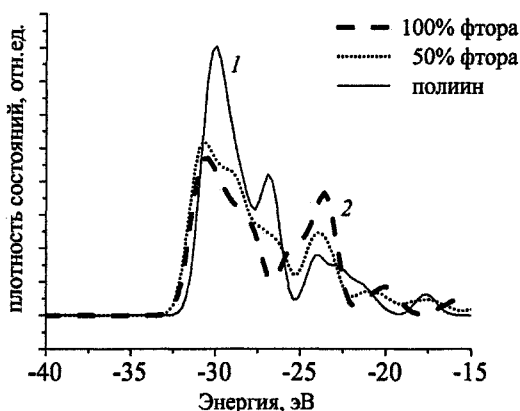


Рис. 3. Плотность состояний остоного уровня атомов углерода ПВДФ, полиина и промежуточного соединения

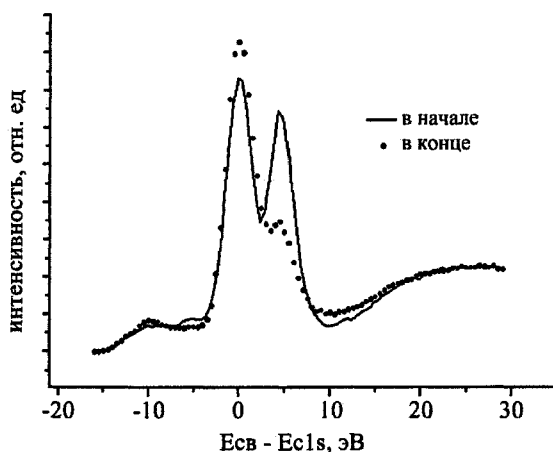


Рис. 4. Модификация спектров остоного уровня атомов углерода ПВДФ в процессе радиационной карбонизации

Плотность состояний остоного уровня углерода (рис. 3) сравнивалась с РФЭС, регистрируемыми при радиационной карбонизации ПВДФ (рис. 4). Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными: наблюдается рост интенсивности пика 1 дублета и снижение интенсивности пика 2.

Также в результате расчетов установлено, что по мере дегидрофторирования ширина запрещенной зоны уменьшается. Согласно нашим расчетам, ширина запрещенной зоны для ПВДФ составляет 9,3 эВ, а для полиина - 2 эВ. Это согласуется с экспериментально наблюдаемыми ростом проводимости и изменением цвета образца при дегидрофторировании [4].

Таким образом, показано, что применяемая методика моделирования ПВДФ и его карбонизованных производных реалистически воспроизводит их электронные свойства и может быть использована для объяснения существующих и предсказания новых экспериментально наблюдаемых закономерностей процесса дегидрофторирования.

Литература

1. Kijima M. *et al.* Synthesis of conjugated polymer with carbynoid structure by dehydrochlorination of chlorinated polyacetylene film // *Synthetic Metals*. - 1999. - Vol. 101. - P. 59-60.
2. Evsyukov S.E., Thomas B., Heimann R.B. Chemical dehydrohalogenation of poly(ethylene-afr-chlorotrifluoroethylene) // *Materials Chemistry and Physics*. - 2000. - Vol. 66. - P. 34-40.
3. Vointseva L.I. *et al.* Chemical dehydrochlorination of polytrichlorobutadienes - a new route to carbynes // *Eur. Polim. J.* - 1996. - Vol. 32. - № 1. - P. 61-68.
4. Voinkova I.V. *et al.* A model of radiation-induced degradation of the poly(vinylidene fluoride) surface during XPS measurements // *Polymer Degradation and Stability*. - 2005. - Vol. 89. - P. 471-477.
5. Scemama A. *et al.* Semi-empirical calculation of electronic absorption wavelengths of polyynes, monocyano- and dicyanopolyynes. Predictions for long chain compounds and carbon allotrope carbine // *Chemical Physics Letters*. - 2002. - Vol. 361. - P. 520-524.
6. Hino S. *et al.* Electronic structures of cumulene type carbine model compounds: a typical example of one-dimensional quantum well // *Chemical Physics Letters*. - 2003. - Vol. 372. - P. 59-65.
7. Karpfen A. Ab initio studies on polymers I: The linear infinite polyyne // *J. Phys. C; Solid State Phys.* - 1979. - Vol. 12. - P. 3227-3237.
8. Weimer M. *et al.* Electronic and optical properties of functionalized carbon chains with the localized Hartree-Fock and conventional Kohn-Sham methods // *Chemical Physics*. - 2005. - Vol. 309. - P. 77-87.
9. El-Barbary A.A. *et al.* Electron spectroscopy of carbon materials: experiment and theory // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2006. - Vol. 26. - P. 149-152.
10. Morikawa E., Choi J., Manohara H.M. Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride) // *J. Appl. Phys.* - 2000. - Vol. 87. - № 8. - P. 4010-4016.
11. Schmidt M. W. *et al.* General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comp. Chem.* - 1993. - Vol. 14. - № 11. - P. 1347-1363.
12. Okudaira K. K. *et al.* Photodegradation of poly(tetrafluoroethylene) and poly(vinylidene fluoride) thin films by inner shell excitation // *Surface Review and Letters*. - 2002. - Vol. 9. - № 1. - P. 335-340.

Поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.