

Компьютерное моделирование и молекулярная динамика переключения поляризации в сегнетоэлектрических пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) на наноровне

Геворкян В.Е.¹, Парамонова Е.В.², Авакян Л.А.¹, Быстров В.С.*²

¹*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону*

²*Институт математических проблем биологии, г. Пущино*

Аннотация. В данной работе на основе молекулярных моделей были исследованы и проанализированы структура и поляризация поливинилиденфторида (ПВДФ) и поли(винилиденфторид-трифторэтилена) (П(ВДФ-ТрФЭ)) нанопленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) в зависимости от структуры и состава их мономерных цепочек полимера и сополимера. Квантово-механические расчеты и моделирование, а также проведенные расчеты методом молекулярной динамики (МД), основанные на полуэмпирических квантово-химических методах (таких как РМЗ), показали, что энергия изученных ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) молекулярных структур, поляризация и ее переключение соответствуют однородному механизму переключения в рамках феноменологической теории Ландау–Гинзбурга–Девоншира (ЛГД) в линейном приближении малых значений электрического поля. Величина полученного критического коэрцитивного поля находится в пределах $E_c \sim 0.5 \dots 2.0$ GV/m, что согласуется с экспериментальными данными. Установлено также, что данный однородный механизм переключения поляризации полимерных цепочек ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) инициируется квантовыми свойствами молекулярных орбиталей электронной подсистемы: приложенное электрическое поле вызывает постепенный сдвиг «облаков» электронной плотности (электронная поляризуемость), что вызывает также постепенное смещение и атомных остовов, в соответствии с принципом минимума полной энергии системы, и это приводит в конечном итоге при достижении критической точки (бифуркации) – к перевороту всей цепочки и резкому падению полной энергии системы в ее энергетически более выгодное состояние. Это все хорошо видно на петлях гистерезиса как поляризации, так и полной энергии. При этом времена переворота цепочки, получаемые методом молекулярной динамики в полуэмпирическом квантово-химическом РМЗ подходе в ограниченном приближении Хартри–Фока, при приближении к этой критической точке резко возрастают, стремясь в пределе к бесконечности, что и соответствует теории ЛГД.

Ключевые слова: полимерные сегнетоэлектрики, переключение поляризации, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, квантово-механические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические полимерные пленки на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и поли(винилиденфторид-трифторэтилена) (П(ВДФ-ТрФЭ)) [1–12] представляют значительный интерес для различных биомедицинских и

* vsbys@mail.ru

биотехнологических применений благодаря их особым акустическим и пьезоэлектрическим свойствам, а также высокой совместимостью со многими органическими и биологическими молекулами и тканями [12–19]. Особый интерес исследователей в последнее время направлен на изучение их свойств на наноуровне, так как такие тонкие и сверхтонкие плёнки ПВДФ/П(ВДФ-ТрФЭ), получаемые методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), демонстрируют явление переключения поляризации на наноуровне с локальным переключением сегнетоэлектрической поляризации на атомно-молекулярном уровне [1–12]. Такие их свойства являются крайне важными как для понимания основных фундаментальных процессов и явлений сегнетоэлектричества на молекулярном уровне, так и для новых перспективных применений в различных областях нанонаук. И особенно важно это в нанобиоэлектронике и наномедицине, где такие материалы выступают как многообещающий компонент различных нанокompозитов, сенсоров и имплантов. Например, недавно были получены и исследованы такие нанокompозиты на основе ЛБ из ПВДФ/П(ВДФ-ТрФЭ) и слоев молекул липидов [18, 19]. Известно также применение ПВДФ/П(ВДФ-ТрФЭ) как материалов, имплантируемых в костную ткань [20] и стимулирующих формирование новой костной ткани, благодаря их полярным и пьезоэлектрическим свойствам. Этот эффект аналогичен действию поляризованного гидроксиапатита (основного минерального компонента костной ткани), вызывающего рост и пролиферацию остеобластов (клеток костной ткани) благодаря именно влиянию электрического поля от его поляризованной поверхности [21–23]. В этой связи представляет интерес также разработка и создание композита на основе ПВДФ/П(ВДФ-ТрФЭ) и гидроксиапатита [22]. Тем не менее, основные механизмы переключения поляризации в самих ПВДФ/П(ВДФ-ТрФЭ) материалах, особенно в их нанопленках, до сих пор полностью неясны и все еще недостаточно изучены.

В данной работе проведено компьютерное моделирование и численное исследование молекулярных механизмов переключения поляризации в таких тонких пленках на основе атомно-молекулярных моделей отдельных полимерных цепочек. Основным инструментом является пакет HyperChem 7.2/8.01 [24], содержащий набор различных методов: молекулярной механики (ММ), квантовой механики (КМ), включая методы теории функционала плотности (ТФП) и расчеты *ab initio* [25–31]. Основные методические подходы работы были нами подробно описаны ранее в работах [12, 16, 17]. Мы применили в данной работе молекулярную динамику (МД), основанную на расчетах полуэмпирическими квантово-химическими методами [32, 33], т.е. МД прогоны проводятся с расчетами на каждом шаге состояния системы не обычными способами ММ, типа ММ+, Amber, BIO CHARMM и т.п., а квантово-механическими методами (КМ). Но поскольку такие расчеты как *ab initio* или ТФП занимают значительный объем памяти и требуют весьма длительного времени счета, мы использовали квантовые полуэмпирические подходы, а именно, параметризацию номер 3 (PM3), разработанную Стюартом [30, 31] и успешно примененную нами ранее [12, 16, 17, 19, 32, 33]. Дело еще в том, что данный метод PM3 был, как раз разработан для атомно-молекулярных систем, содержащих атомы биологических молекул, такие как атомы водорода, углерода, азота, фтора, фосфора и т.д. Поэтому этот подход позволяет получить адекватные и корректные данные, соответствующие квантовым свойствам исследуемых систем, за достаточно небольшие времена.

1. ОДНОРОДНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Открытие сегнетоэлектрических полимерных пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [1–10] сделало возможным изменения толщины сегнетоэлектрической ПВДФ пленки с точностью до элементарной ячейки и даже в один молекулярный монослой (~0.5 nm). Исследования таких сверхтонких пленок позволило установить существование

сегнетоэлектричества и переключение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических ЛБ полимерах с толщиной всего в один-два монослоя (~ 1 nm) [2]. Существование такого переключения в сегнетоэлектрических полимерах на наноуровне с толщиной того же порядка, что и размеры критического зародыша сегнетоэлектрического домена [34, 35], привело, в свою очередь, к дальнейшему развитию теории сегнетоэлектриков Ландау–Гинзбурга–Девоншира (ЛГД) для описания однородного переключения поляризации в них [36]. Проведенный анализ этого феноменологического ЛГД подхода показал, что однородное переключение в полимерных сегнетоэлектрических пленках на наноуровне имеет критический характер, и существует критическая точка E_C для значения коэрцитивного электрического поля E в рамках ЛГД теории ($E = E_C$), ниже которого переключение становится невозможным, а само время переключения τ стремится к бесконечности при приближении поля к этому порогу E_C [36]:

$$\tau^{-2} = C \cdot (E - E_C), \quad (1)$$

где C – постоянная, выражаемая через параметры ЛГД теории.

Полученный в работе [36] в рамках феноменологической ЛГД теории такой линейный характер поведения величины τ^{-2} от значения приложенного электрического поля E (1), справедливый в приближении малых полей, значительно отличается от известной теории Колмогорова–Ишибаши–Авраами (КИА) для микроскопического доменного механизма переключения поляризации, применимого для обычных объемных сегнетоэлектриков и толстых пленок [37–39]. Но именно такой, отличный от теории КИА и соответствующий ЛГД теории, характер переключения, а также и величина внутреннего критического коэрцитивного поля E_C , и были обнаружены экспериментально в сегнетоэлектрических нанопленках сополимеров на основе ПВДФ и ТрФЭ (типа сверхтонких пленок Ленгмюра–Блоджетт толщиной от 1–2 молекулярных слоев до их десятков, то есть порядка значений от ~ 0.5 – 1.0 до ~ 5 – 60 nm) на наноуровне [4, 40].

Дальнейшие экспериментальные исследования показали, что толстые (объемные) полимерные сегнетоэлектрические пленки демонстрируют переключение по доменному КИА механизму, тогда как тонкие и сверхтонкие нанопленки проявляют именно однородное переключение по ЛГД теории [4, 7–9, 36].

В данной работе мы исследуем механизмы переключения поляризации на основе молекулярных моделей, состоящих из цепочек полимера/сополимера различной длины (с ограниченным числом элементарных структурных единиц), квантово-механическими методами из первых принципов.

2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЧИСЛЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ

Сегнетоэлектрические полимерные пленки, как на основе чистого ПВДФ, так и на основе их сополимеров с трифторэтиленом (ТрФЭ) разного состава, были ранее изучены различными авторами [41, 42]. В наиболее полярной β -фазе ПВДФ имеет величину спонтанной поляризации порядка 0.1 C/m² и проявляет пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства, как в толстых пленках, так и в сверхтонких пленках на наноуровне [1–11].

В каждой элементарной молекулярной мономерной единице $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]$ дипольные моменты каждой из двух F–C и двух C–H связей складываются таким образом, что все мономеры в полимерной цепи обладают в результате суммарным эффективным полным дипольным моментом в направлении, перпендикулярном к углеродному остову полимерной цепочки (см. рис. 1 и рис. 2).

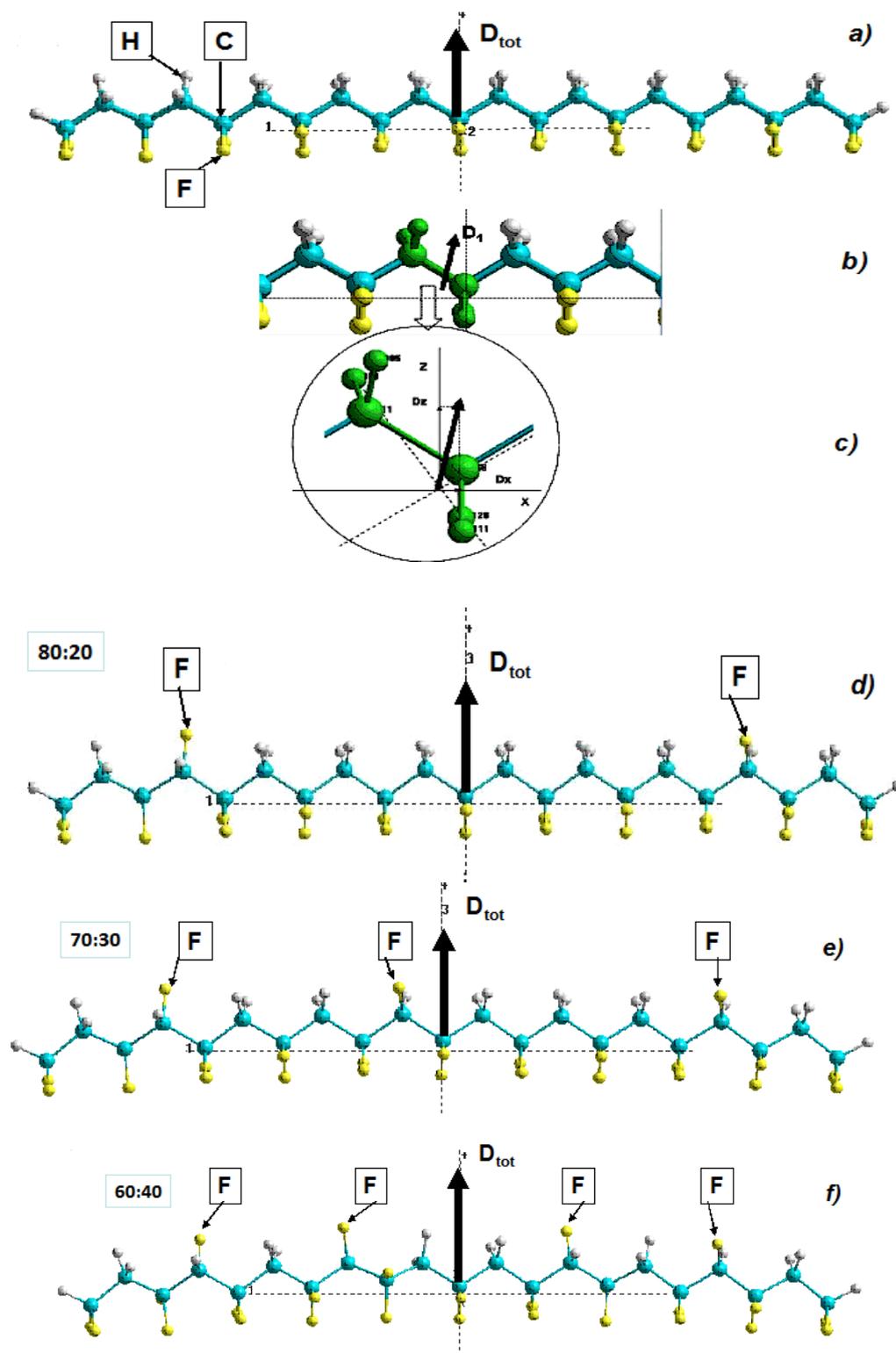


Рис. 1. Молекулярные модели полимерных цепочек в исходном равновесном оптимизированном состоянии в отсутствие электрического поля (D_{tot} – общий суммарный дипольный момент цепочки, D_1 – выделенный индивидуальный момент одного элемента $C_2H_2F_2$): *a*) цепочка ПВДФ из 10 (с половиной) элементов $C_2H_2F_2$; *b*) выделенный индивидуальный дипольный момент одного элемента $C_2H_2F_2$; *c*) компоненты индивидуального дипольного момента $C_2H_2F_2$; *d*) цепочка полимера из 10 элементов с заменой 2 атомов водорода на 2 атома фтора (80:20); *e*) цепочка полимера из 10 элементов с заменой 3 атомов водорода на 3 атома фтора (70:30); *f*) цепочка полимера из 10 элементов с заменой 4 атомов водорода на 4 атома фтора (60:40).

2.1. Применяемые методы и вычислительные детали

На рис. 1 показана модель молекулярной цепочки ПВДФ, состоящая из следующих атомов: углерод (голубым), фтор (желтым), водород (серым). Подобные молекулярные модели ПВДФ широко изучались в последнее время различными авторами разными методами и в различных приближениях [12, 16, 17, 32, 43–46]. Мы рассматриваем, во-первых, цепочки ПВДФ, состоящие из 6 мономеров (ПВДФ-6 или PVDF-6) с начальным расстоянием между элементарными молекулярными мономерами $d \sim 2.56 \text{ \AA}$ (в соответствии с известным параметром решетки c [1]), и аналогично для цепочки из 10 мономеров (ПВДФ-10 или PVDF-10). Однако, фактически, мы используем здесь еще дополнительно по половине такой мономерной единицы для создания более симметричной цепочки (см. рис. 1 и рис. 2), имеющей такое распределение компонент момента инерции в равновесном состоянии, что центр начала декартовых координат совпадает с центром приложения компонент момента инерции. Это важно, во-первых, для правильного определения направления основных осей в исходном положении, а также направления компонент получаемого дипольного момента всей цепочки. А во-вторых, для правильного выбора ориентации направления вектора и компонент вектора прилагаемого внешнего электрического поля, и исследования последующего движения всей молекулярной цепочки во внешнем электрическом поле вплоть до полного переворота ее суммарного вектора дипольного момента всей цепочки, то есть переключения поляризации. Затем мы аналогично рассматриваем модели для цепочек П(ВДФ-ТрФЭ) (или P(VDF-TrFE)) с различным процентным содержанием сополимера: 80:20, 70:30 и 60:40 (см. рис. 1, $d-f$).

Все диполи мономеров так же, как и полный диполь цепочки, благодаря диполь-дипольным взаимодействиям, создают суммарный полный дипольный момент. Чтобы получить его в нашей модели (при каждом равновесном состоянии системы), мы используем геометрическую оптимизацию полной энергии системы или поверхности потенциальной энергии (ППЭ) с целью достижения глобального минимума полной энергии системы, с использованием методов квантово-химических расчетов с учетом всех взаимодействующих электронов и атомов. После такой самосогласованной геометрической оптимизации (в начальный момент), взаимная ориентация всех взаимодействующих мономерных элементов цепочек формируется строго согласовано с направлением отдельных дипольных моментов и полным дипольным моментом цепочки в исходном положении при отсутствии внешнего электрического поля ($E = 0$), как показано на рис. 1 для цепочек из 10 элементов. Исходные значения дипольных моментов и соответствующей поляризации для разных цепочек приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные значения параметров для моделей полимерных цепочек

Модель	Дипольный момент, Debye	Объем цепочки, \AA^3	Поляризация, C/m^2		
			Наши расчеты	Эксперимент	
				Данные из [6], Fridkin	Данные из [5], Kliem
PVDF-1 (1 элемент, выбранный из PVDF-10 цепочки)	1.84023 (PM3) Отдельно, после расчета PM3 SP: 2.25635 BIO CHARM: 1.80002	47.853	0.128272		
			0.157277		
			0.1254678		
PVDF-6	13.80886	267.92	0.17192		
PVDF-10	21.24125	423.875	0.16715	0.065	
P(VDF-TrFE)-10 (80:20)	18.79682	429.686	0.14592	0.1	
P(VDF-TrFE)-10 (70:30)	17.80737	432.783	0.13725	0.1	0.08–0.1
P(VDF-TrFE)-10 (60:40)	15.21966	435.273	0.11663	0.08	

Цель нашей работы – дальнейшее изучение поведения различных молекулярных цепочек ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) под влиянием внешнего электрического поля, приложенного в противоположном направлении к исходному дипольному моменту цепочки, то есть исследование динамики переключения дипольного момента и соответствующей поляризации во внешнем поле. Для этой цели нами применялись два подхода: 1) метод молекулярной динамики (МД) в квантово-химическом полуэмпирическом приближении РМЗ на каждом расчетном шаге в различных полях E и определение времени переворота; 2) метод геометрической оптимизации (поиск минимума полной энергии или ППЭ) также методом РМЗ в приближении Хартри–Фока (ХФ) при каждом значении поля E и построение петель гистерезиса.

Первоначальное моделирование молекулярных структур ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) было проведено с использованием квантово-химического самосогласованного приближения ХФ как в полуэмпирическом (РМЗ), так и в *ab initio* приближениях (с базовыми функциями 6–31 G^{**}). В работе использовалось программное обеспечение пакета молекулярного моделирования NucleChem 7.52/8.01 [24] для всех расчетов, в том числе также и методами теории функционала плотности (ТФП) в различных приближениях для псевдопотенциалов и с разными корреляционными потенциалами. Наиболее точные ХФ расчеты основаны на ХФ гамильтониане полной молекулярной системы с учетом волновых функций валентных электронов, включая корреляционное взаимодействие *d*-поляризованных функций для С и F атомов и *p*-поляризованных функций для водорода. Как известно, разработанный Стюартом полуэмпирический метод РМЗ [30–31] как раз учитывает эти взаимодействия для данных атомов и является, в общем, наиболее точным и быстрым квантово-химическим методом, использующим некоторые экспериментальные параметры для ускорения вычислений. Поэтому после проведенного нами ранее (в аналогичных наших работах [12, 16, 17]) тестирования и сравнения результатов с методами ТФП, мы используем далее в данной работе РМЗ метод для сравнительно больших ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) систем и для более длинных (протяженных во времени и требующих больше оперативной памяти) молекулярно-динамических расчетов. Более подробно молекулярные модели описаны в работах [12, 16, 17, 19, 32], и дополнительно детали представлены в недавно опубликованной работе [33]. Проведенные нами серии предварительных расчетов показали, что для оптимизации и МД прогонов в таких цепочках результаты расчетов в неограниченном ХФ (НХФ) и ограниченном ХФ (ОХФ) приближениях практически совпадают в пределах заданной точности. Поэтому в данной работе мы использовали именно ОХФ как более быстрый метод расчетов.

Основываясь на наших предыдущих РМЗ исследованиях [12, 16, 17, 19, 32, 33], показавших их хорошую достоверность при сравнении с другими методами расчетов и экспериментом, мы предполагаем, что применение моделей с шестью мономерами и десятью мономерами будет достаточно для исследования переключения поляризации в первом приближении в таких нанопленках.

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Полученные данные и проведенные молекулярно-динамические расчеты при различных значениях электрического поля показывают различное поведение ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) молекулярных цепочек при сильном и слабом электрическом полях и позволяют нам наблюдать критическое поведение при $E = E_C$ в области малых электрических полей.

Последовательные шаги переключения (поворота суммарного дипольного момента) ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) цепочек, вызванного приложением внешнего электрического поля различной величины, представлены на рис. 2, 3 и 4. Результаты проведения МД

прогонов при разных значениях электрического поля показаны на примере одной цепочки ПВДФ-6 из 6 элементов и затем ПВДФ-10 из 10 элементов. На рис. 2, *b* и 2, *c* показан такой переворот для цепочки ПВДФ-6 из 6 элементов: при этом на рис. 2, *a* продемонстрирована ориентация дипольного момента одного из мономеров цепочки, на рис. 2, *b* показано исходное состояние предварительно оптимизированной цепочки (т.е. имеющей минимум полной энергии в отсутствии поля с ориентированным вверх по выбранной оси суммарным собственным дипольным моментом), на рис. 2, *c* показано устойчивое оптимизированное состояние этой цепочки после ее переворота в электрическом поле, направленном против исходного дипольного момента цепочки, а на врезке показана динамика изменения энергетических компонент системы при перевороте цепочки в электрическом поле. При больших значениях электрического поля цепочки переворачиваются быстро и времена их переворота (и, соответственно, переключения поляризации) имеют некоторое насыщение с ростом поля. При низких полях цепочки переворачиваются значительно медленнее и в пределе застывают, т.е. время переворота цепочки стремится к бесконечности согласно соотношению (1).

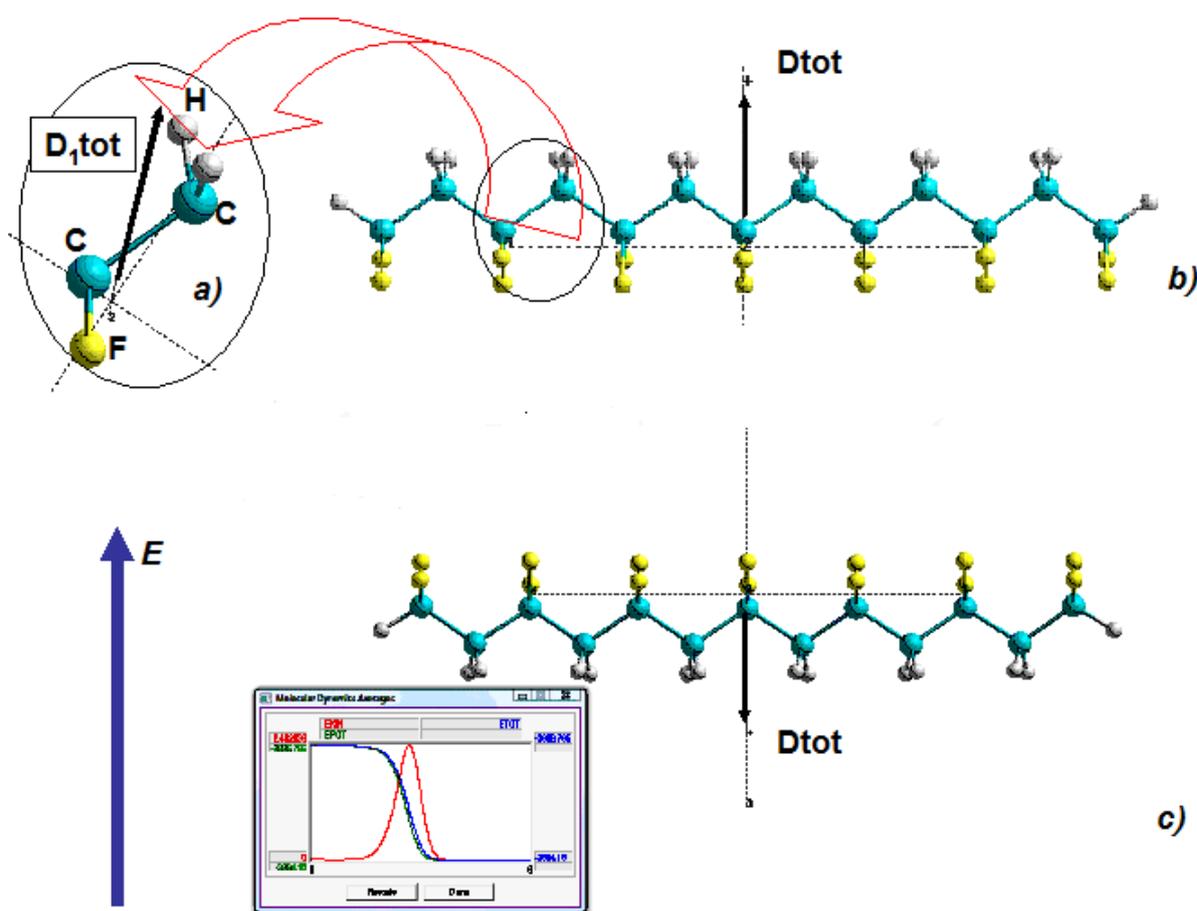
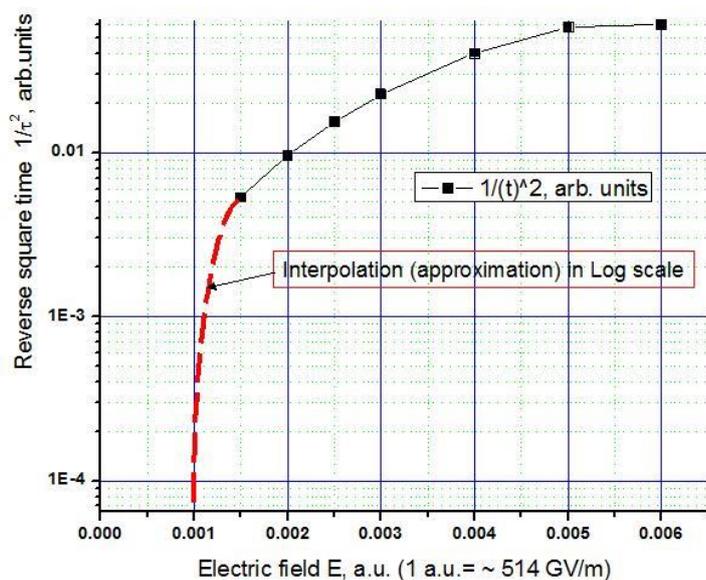


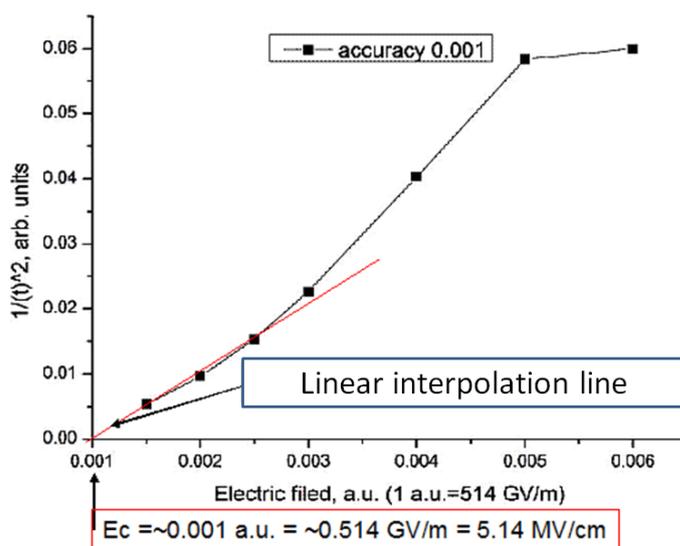
Рис. 2. Схематическое изображение молекулярной цепочки ПВДФ (PVDF-6) из 6 элементов $C_2H_2F_2$, образующих 1 элементарный диполь $D_{1,tot}$, и ее поведение в электрическом поле: *a*) один элементарный молекулярный диполь; *b*) цепочка из 6 элементов в исходном оптимизированном состоянии с полным дипольным моментом D_{tot} , ориентированном перпендикулярно основной оси цепочки PVDF-6; *c*) полный переворот молекулярной цепочки в приложенном электрическом поле с ориентацией вектора внешнего поля E , компенсирующей внутреннее поле полного суммарного диполя цепочки D_{tot} (переключение ориентации полного дипольного момента D_{tot} на противоположное направление). На вставке показаны траектории изменения энергий при МД прогоне (см. пояснения в тексте ниже).

Эти два предельных типа поворота продемонстрированы для ПВДФ-6 и на рис. 3. На рис. 3,*b* приведена линейная аппроксимация при малых полях, соответствующая соотношению (1), а на рис. 3,*c* даны результаты аппроксимации при разной точности. Полученные данные для ПВДФ-6 оказываются порядка величин для коэрцитивного поля ~ 5 MV/cm. На рис. 4,*a* и 4,*b* приведены результаты расчетов для ПВДФ-10, наблюдаемое значение предельного значения коэрцитивного поля в этом случае оказывается порядка 5–10 MV/cm (рис. 5). Изменения средних энергий для всех МД прогонов во времени показаны на рис. 4,*c*.

На врезке (окно энергий МД) рис. 2 показано изменение кинетической энергии E_{kin} (красная линия), а также потенциальной энергии E_{pot} (зеленая линия) и полной энергии E_{tot} цепочки (синяя линия) при МД прогоне в приложенном внешнем электрическом поле. Пик E_{kmax} соответствует пику скорости вращения цепочки, а выход на плато – полному перевороту цепочки.

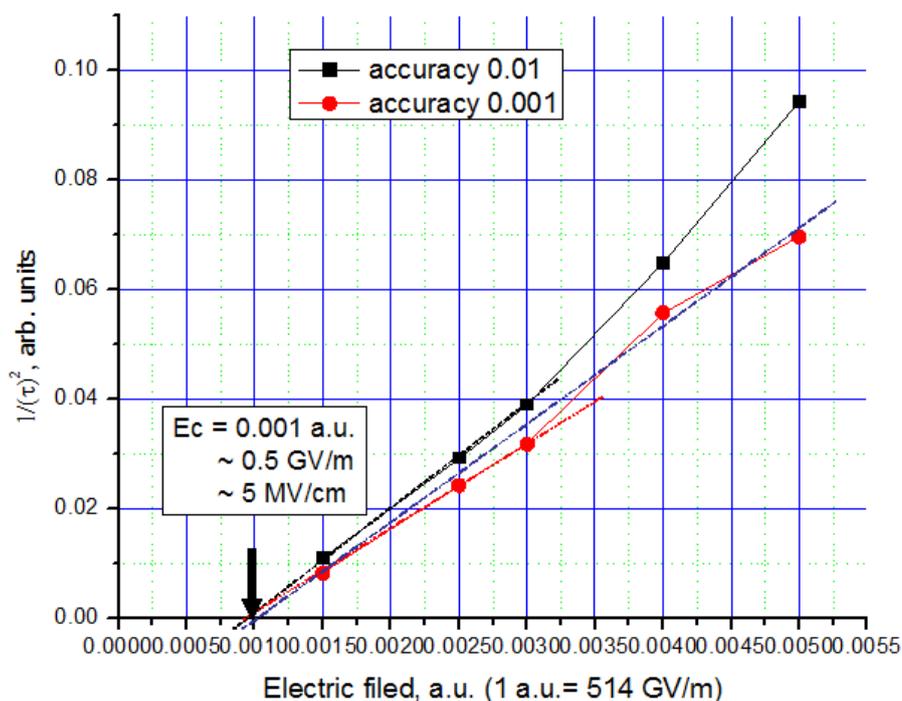


a)



b)

Рис. 3. Зависимость времени переключения (переворота полного дипольного момента) ПВДФ цепочки из 6 элементов (PVDF-6) от величины приложенного электрического поля: *a*) во всем диапазоне; *b*) в области малых полей, соответствующих линейной зависимости по формуле (1) (красная линия), для однородного переключения по теории ЛГД.



c)

Рис. 3,с. (продолжение рис. 3). Зависимость времени переключения (полного переворота суммарного дипольного момента) ПВДФ цепочки из 6 элементов (PVDF-6) при МД прогоне в области малых полей, соответствующих закону (1) ЛГД теории, взятых с разной точностью δ (при оценке $E_k / E_{k_{\max}} \sim \delta$).

Окончательное время переворота цепочек (время переключения) оценивалось из этих МД траекторий энергии (рис. 4,с) по величине критерия: $\delta \sim E_k / E_{k_{\max}} < 10^{-3}$, где E_k есть кинетическая энергия вращения цепочки в конечной точке (цепочка перевернулась и практически застыла в новом положении), $E_{k_{\max}}$ – кинетическая энергия в пике переворота (когда она движется с максимальной скоростью). Такой критерий по относительному изменению кинетической энергии как раз хорошо описывает динамику переворота цепочки и с достаточной точностью позволяет определить полное время переворота (то есть переключение ориентации вектора полного дипольного момента и соответствующей поляризации). Как будет показано ниже, этот критерий также соответствует величине градиента $\text{RMS grad} \sim 0.001$ при проведении геометрической оптимизации методом сопряженных градиентов.

Отметим здесь, что такое поведение динамики переключения поляризации имеет чисто квантово-механическую природу. Квантовое поведение молекулярных электронных орбиталей («облаков» электронной плотности) в электрическом поле может также объяснить разницу в переворотах цепочек при низких и высоких полях. В сильном электрическом поле электронные облака имеют больший сдвиг в пространстве по отношению к атомному ядру, тогда как в слабом электрическом поле сдвиг электронных облаков мал и влияние его на атомное ядро невелико. Последовательный характер переворота цепочек в слабом электрическом поле отчетливо демонстрируется отдельными пиками в кинетической энергии во время процесса переключения. Малый второй пик (см. на рис. 4,с и на врезке рис. 4,б) при сильном электрическом поле имеет абсолютно иную природу – своим появлением он обязан большей кинетической энергии поворота и инерционному релаксационному движению цепочек около нового положения равновесия, что характерно для более сильных полей и сложных длинных

цепочек (имеющих, соответственно, и большую инерционность) в отличие от случая, приведенного на рис. 2.

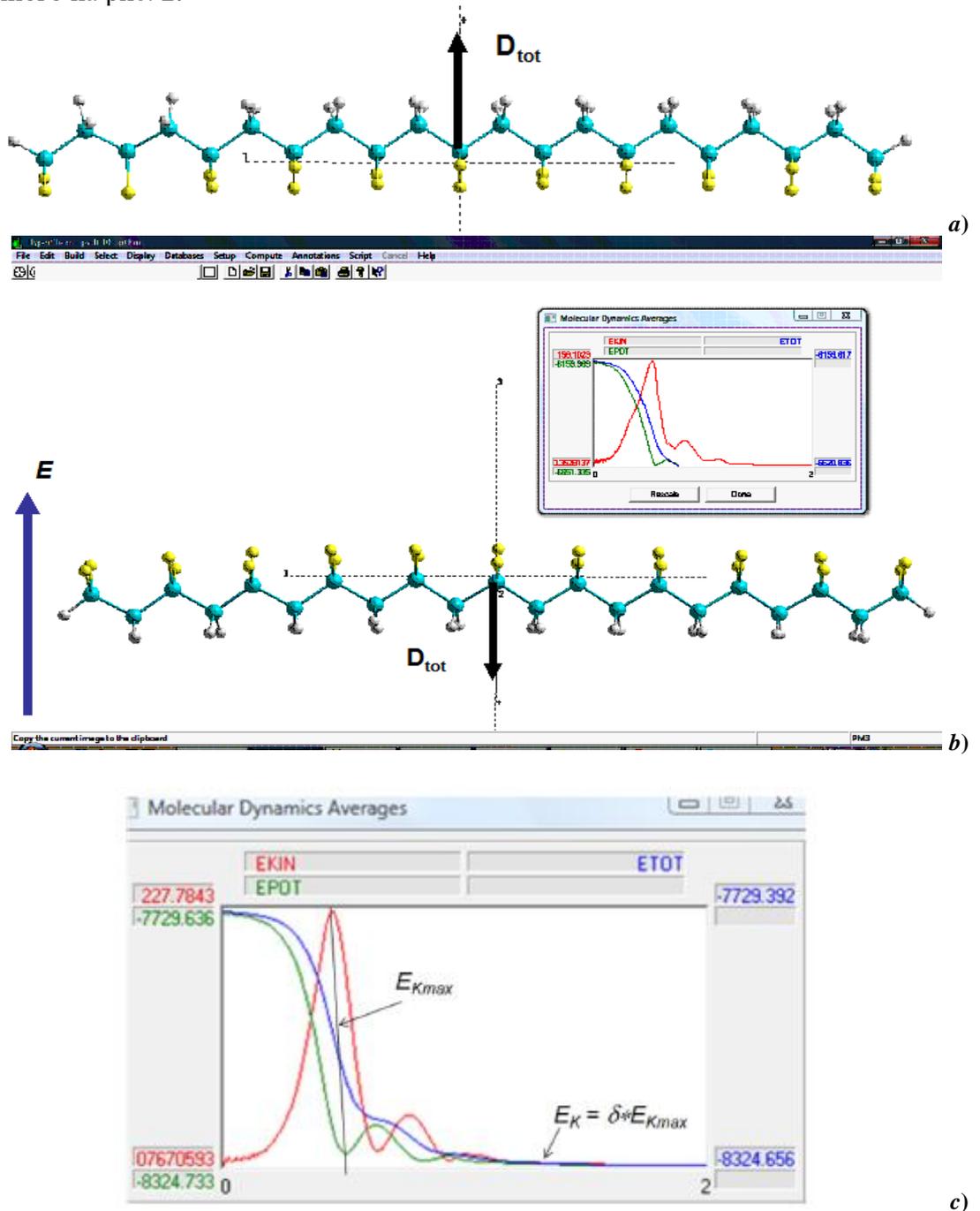
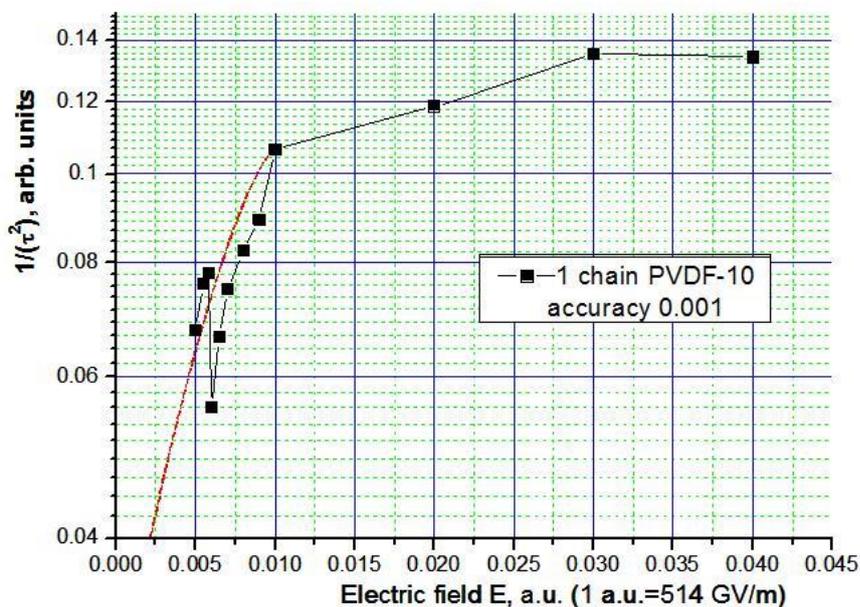


Рис. 4. Поведение цепочки ПВДФ из 10 элементов при МД прогоне в электрическом поле: *a)* исходное положение; *b)* конечное положение после переворота цепочки (изображение показывает мгновенное положение ПВДФ цепочки после переворота в «рабочем пространстве» программы NucleonChem; на врезке показана динамика поведения энергий в этом же окне), *c)* схематическое изображение основных параметров кинетической энергии для расчета времени переворота цепочки: времени переключения (см. пояснения в тексте).

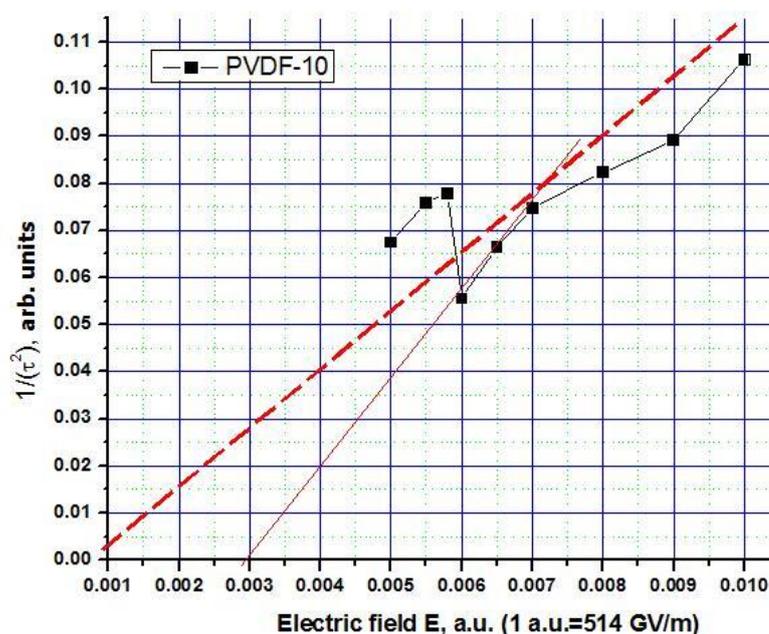
Результаты проведенных расчетов с использованием квантовой модели переворота молекулярной цепочки во внешнем электрическом поле для тонкой пленки из полимерного сегнетоэлектрика хорошо коррелируют с ЛГД феноменологией [6, 36] и экспериментальными результатами [4–10, 40]. Полученные результаты дают значения $E_C \sim 0.5 \dots 2$ GV/м для критического поля, где степень (или скорость) переключения резко меняет свою зависимость от внешнего поля при низких значениях

электрического поля. Это поле совпадает по порядку с величиной внутреннего коэрцитивного поля сополимера в теории однородного переключения ЛГД [4, 6, 40].

На рис. 5 приведены также данные для цепочки ПВДФ-10 при изменении кинетической энергии МД прогона с точностью 0.001, определяющей полный переворот цепочки, что соответствует также точности по величине градиента $RMS\ grad \sim 0.001$ при проведении геометрической оптимизации методом сопряженных градиентов. Этот вопрос о точности и важности применяемых уровней аппроксимации подробнее обсуждается ниже в следующем разделе.



a)



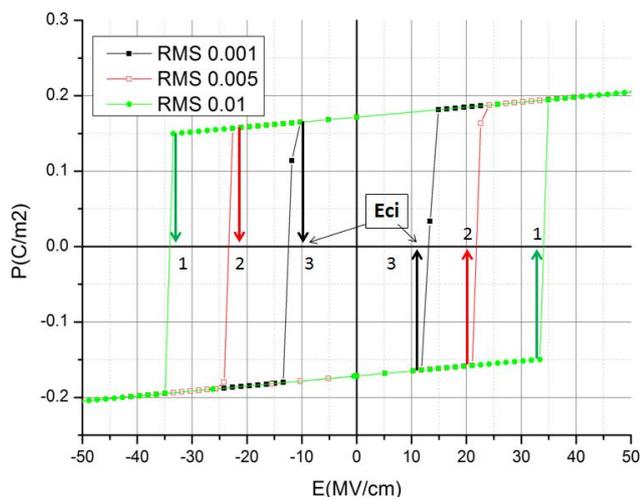
b)

Рис. 5. Поведение квадрата обратного времени переворота цепочки ПВДФ 10 в зависимости от величины электрического поля: *a)* в широком диапазоне значений поля; *b)* в области малых полей с линейной аппроксимацией в соответствии с соотношением (1) по ЛГД теории.

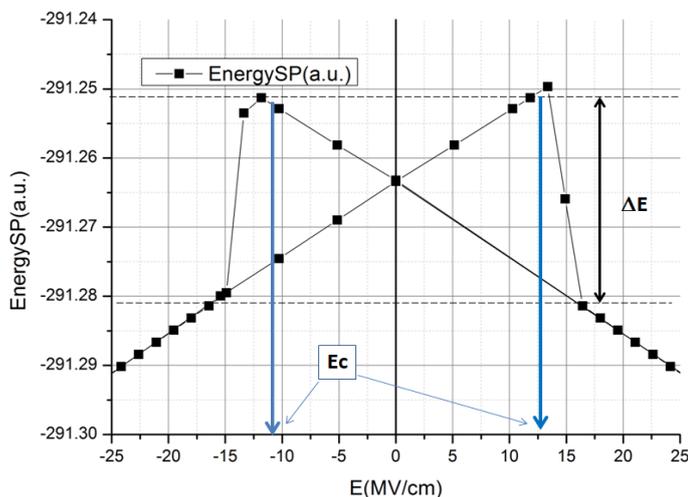
4. ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА: РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ ДАННЫХ

Для исследования зависимости поляризации от величины электрического поля и построения петель гистерезиса была разработана и применена специальная программная модификация в среде HyperChem. Текст программы и описание входных данных приведены в приложении 1 (см. дополнительные материалы к статье).

На рис. 6 приведены данные для цепочки из 6 элементов ПВДФ-6. Рис. 7 и 8 показывают в качестве примера рассчитанные петли гистерезиса для моделей цепочки ПВДФ-10 при разных градиентах поиска минимума энергии в опции «геометрическая оптимизация». Полученные значения со спонтанной поляризацией $P_S \sim 0.1...0.2$ C/m² и соответствующими значениями коэрцитивного поля $E_C \sim 0.5 \dots 2.5$ GV/m (полученными аналогично работам [12, 16, 17, 19, 32, 33]) приведены также в табл. 2 и табл. 3. Там же приведены изменения энергии.



a)



b)

Рис. 6. Результаты моделирования и расчетов для цепочки ПВДФ из 6 элементов (PVDF-6): a) петля гистерезиса при различных градиентах оптимизации и соответствующие величины коэрцитивного поля E_C ($E_{C1} \sim 30$ MV/cm, grad ~ 0.01 ; $E_{C2} \sim 20$ MV/cm, grad ~ 0.005 ; $E_{C3} \sim 10$ MV/cm, grad ~ 0.001); b) петля гистерезиса энергии при grad ~ 0.001 ($E_C \sim 11$ MV/cm, скачок энергии ΔE_{tot} при перевороте цепочки $\Delta E \sim 0.04$ Ha ~ 1.09 eV, для энергии 1 Ha ~ 27.2114 eV, для электрического поля 1 a.u. ~ 514 GV/m ~ 5140 MV/cm).

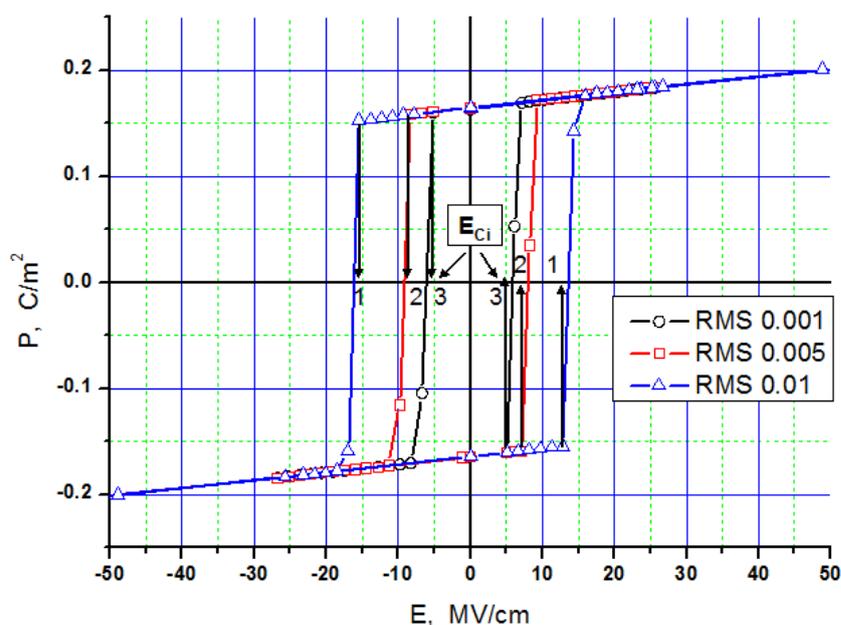


Рис. 7. Петля гистерезиса для цепочки ПВДФ 10 при различных градиентах, определяющих точность поиска минимума и величину коэрцитивного поля: $E_{C1} \sim 12-15$ MV/cm (RMS grad = ~ 0.01), $E_{C2} \sim 7-8$ MV/cm (RMS grad = ~ 0.005), $E_{C3} \sim 5-6$ MV/cm (RMS grad = ~ 0.001).

Важным результатом является то, что по аналогичной петле гистерезиса для энергии (см. рис. 6,*b* и 8,*b*) можно оценить величину изменения энергии при перевороте цепочки.

В работе проведен также анализ влияния задаваемой величины градиента RMS grad (в используемом методе сопряженных градиентов для поиска минимума полной энергии системы при оптимизации ее геометрии) на результаты движения (переворота молекулярной дипольной цепочки сополимера) в электрическом поле разной величины, который определяет значение коэрцитивного поля E_C . Значение градиента существенно влияет на поведение цепочки в электрическом поле при ее геометрической оптимизации и, в конечном итоге, на величину коэрцитивного поля. Эти данные приведены на рис. 6 (для цепочки из 6 элементов) и на рис. 7 (для ПВДФ-10). Величина коэрцитивного поля меняется от 30 до 10 MV/cm при изменении градиента от 0.01 до 0.001 для цепочек ПВДФ-6, и от 15 до 5 MV/cm при аналогичном изменении градиента для ПВДФ-10.

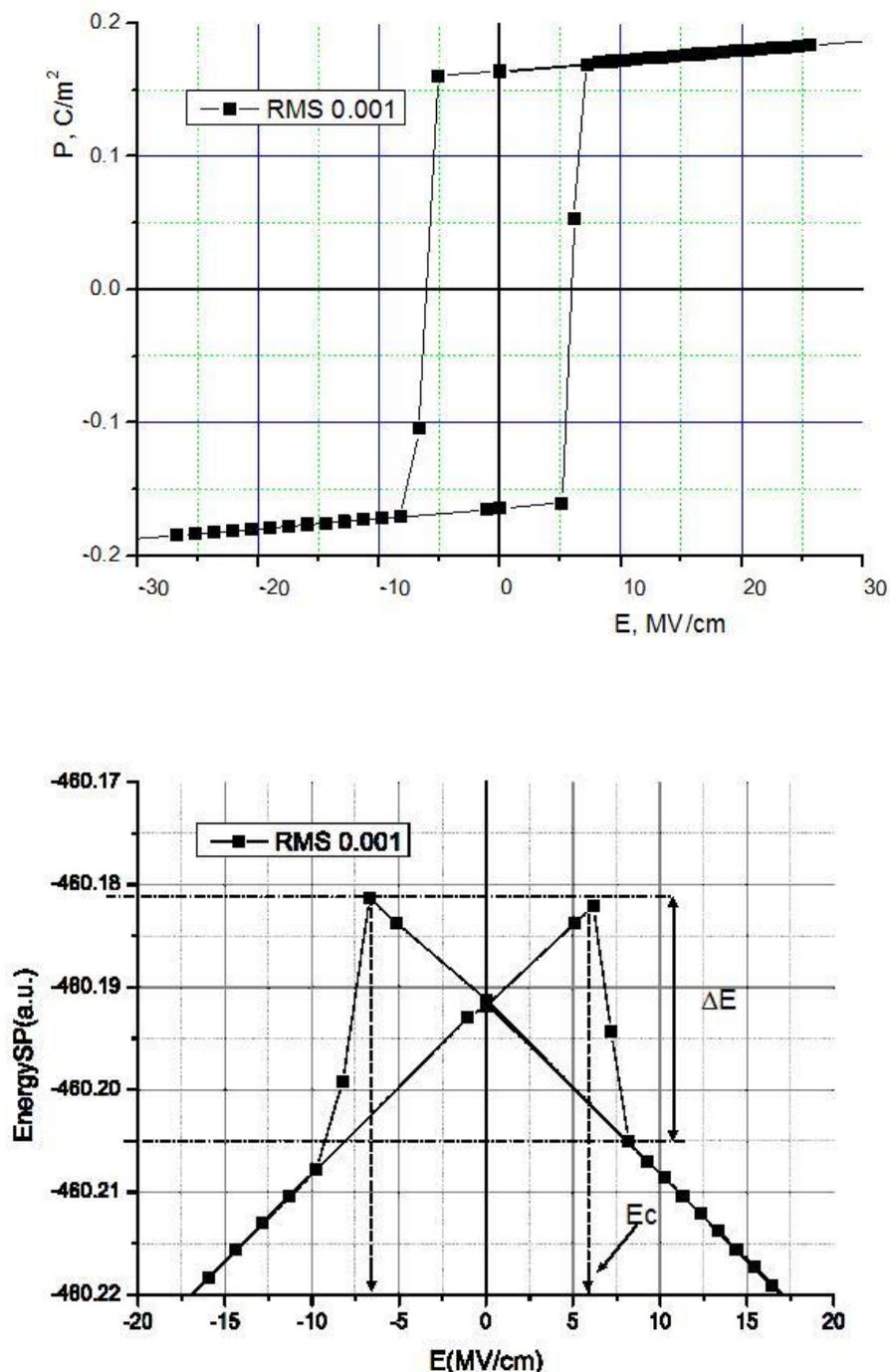
Согласно проведенным МД прогонам, точность относительного изменения кинетической энергии, соответствующая установившемуся покою цепочки после переворота (с учетом также ее инерционных колебаний), вполне адекватно соответствует уровню 0.001.

Полученные результаты были нами учтены в дальнейшей работе и при анализе МД прогонов, в которых мы определяли время переворота цепочки как раз с аналогичной точностью. Таким образом, мы считаем убедительно установленным, что наиболее достоверные и точные результаты получаются при уровне градиента RMS grad = 0.001.

Кроме того, в работе анализировались также изменения (скачки) полной энергии полимерной цепочки при ее перевороте в электрическом поле. Во-первых, изменение энергии испытывает такой же гистерезис, как и изменение поляризации во внешнем поле. Это показано на рис. 8 на примере цепочки ПВДФ-10. Во-вторых, такое изменение энергии фиксируется также на всех МД прогонах в полях различной напряженности, что отражено на графиках МД прогонов. Используя эти данные, мы легко получаем также зависимость изменения полной энергии переворота от величины

поля и в пределе малых полей – величину энергии переворота при коэрцитивном поле, то есть энергию активации переворота, или энергии выделяемой при перевороте (так как мы видим скачок энергии вниз на петлях гистерезиса).

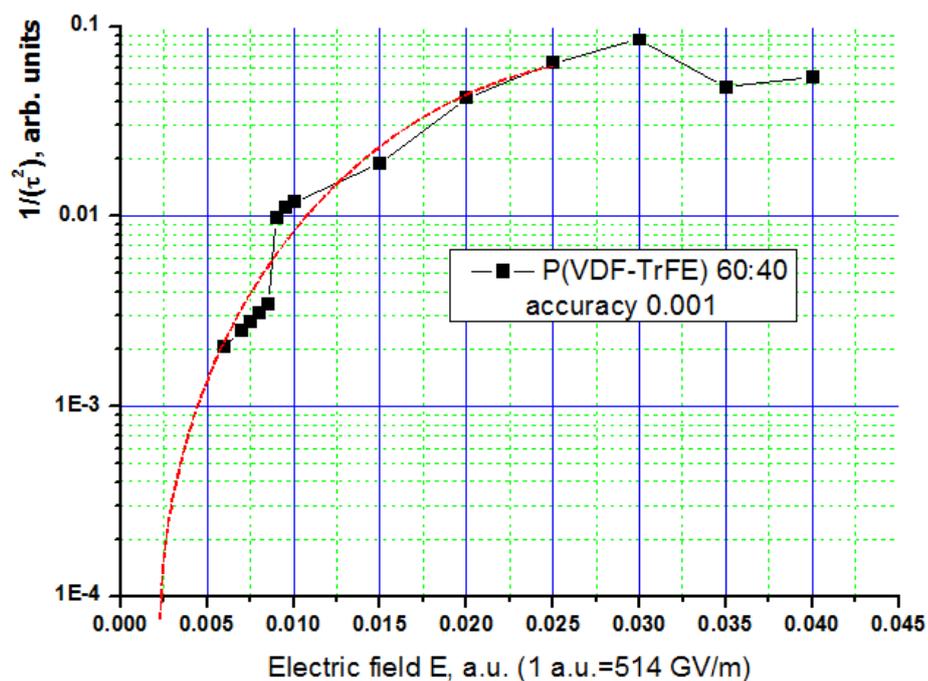
Аналогично был проведен анализ результатов и для всех других цепочек сополимеров. Полученные графики, а также рассчитанные и оцененные величины коэрцитивных полей, скачка энергии при перевороте цепочек приведены и для всех остальных исследованных цепочек сополимеров на рис. 9–11. На рис. 12 показано изменение полной энергии при МД прогоне и оценка величины ΔE_{tot} от приложенного значения электрического поля.



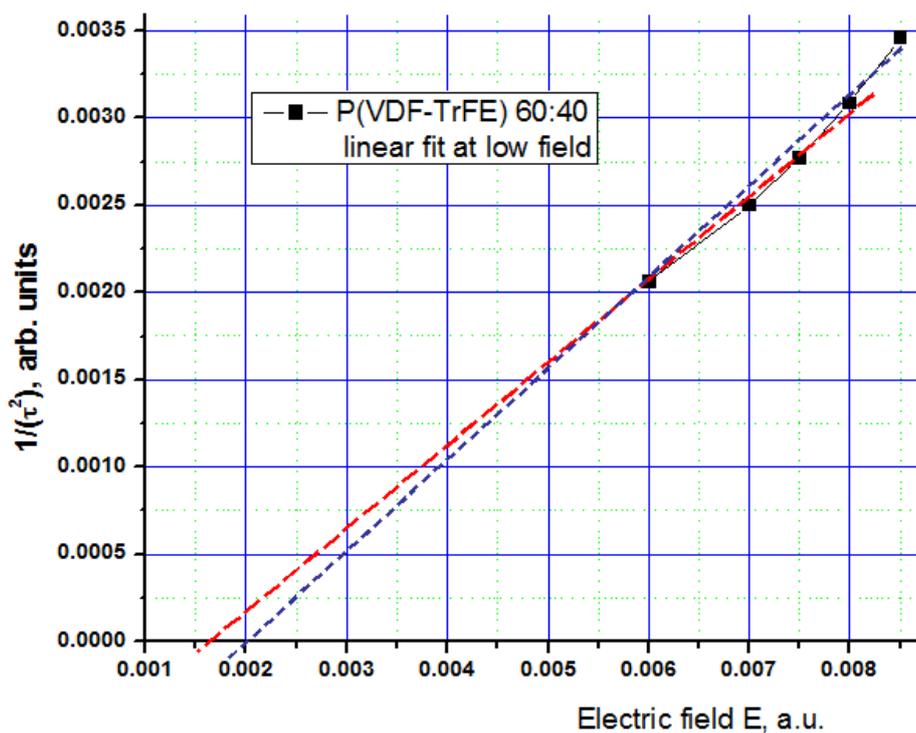
a)

b)

Рис. 8. Петля гистерезиса поляризации (a) и соответствующая петля энергии (b) для цепочки ПВДФ 10 (RMS grad = ~ 0.001): $E_C \sim 6$ MV/cm , изменение (скачок) энергии ΔE_{tot} при перевороте цепочки $\Delta E \sim 0.023$ Ha ~ 0.63 eV.

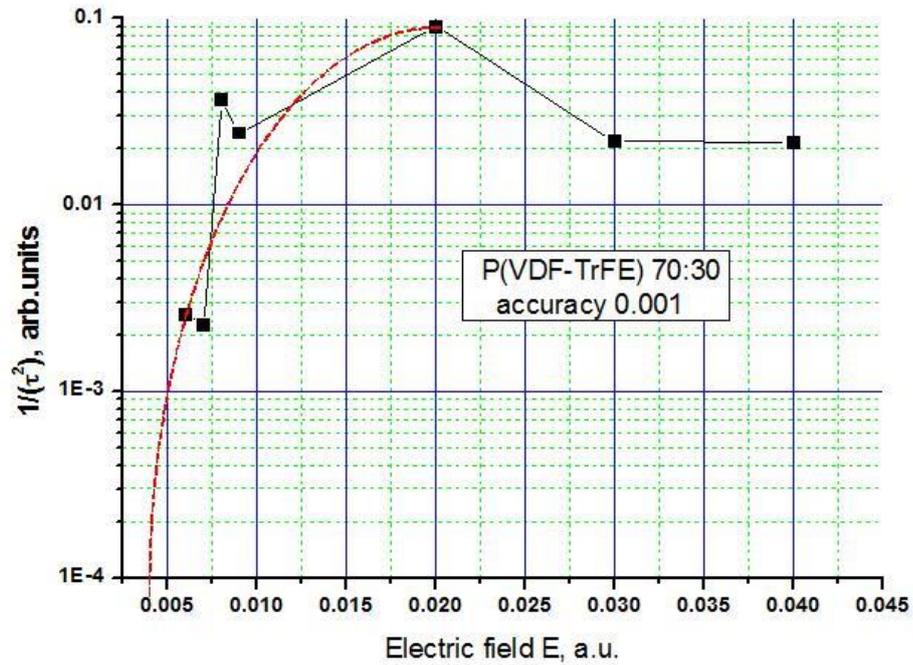


a)

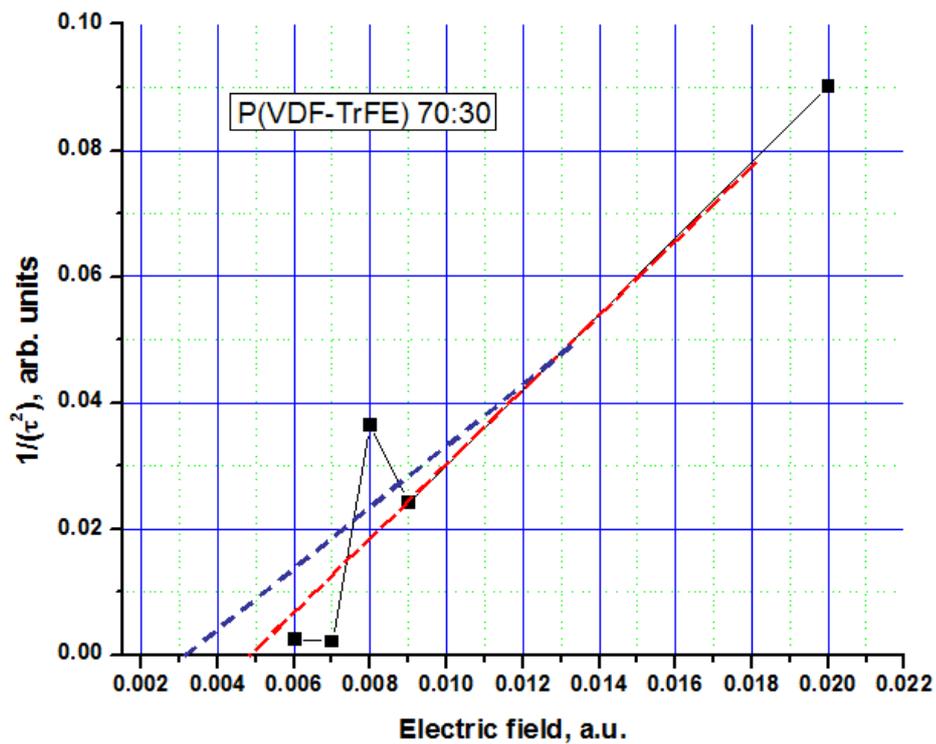


b)

Рис. 9. Поведение квадрата обратного времени переворота цепочки П(ВДФ-ТрФЭ) 60:40 в зависимости от величины электрического поля: *a)* в широком диапазоне значений поля; *b)* в области малых полей с линейной аппроксимацией в соответствии с соотношением (1) по ЛГД теории.

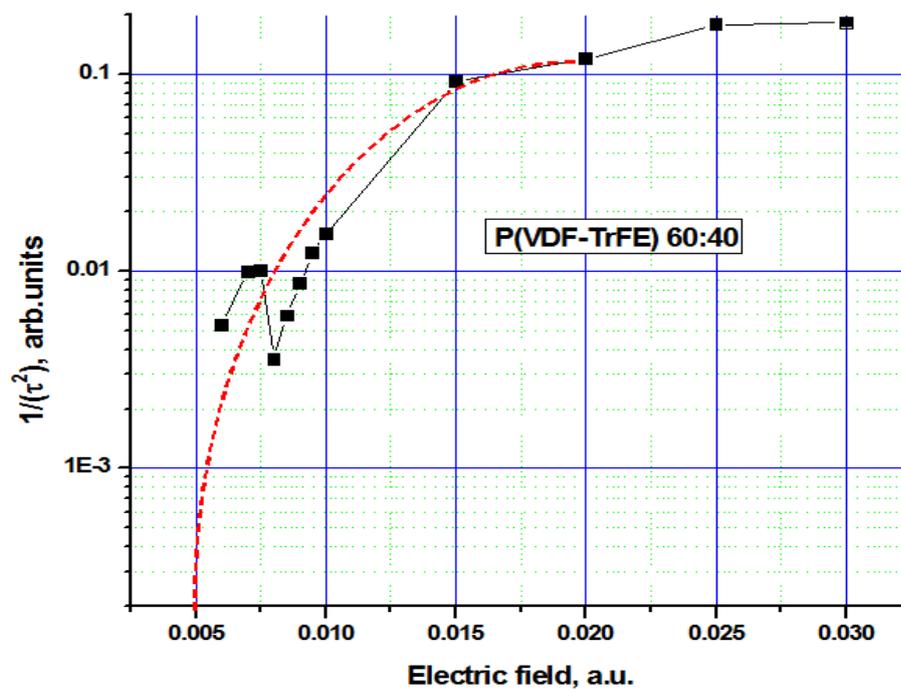


a)

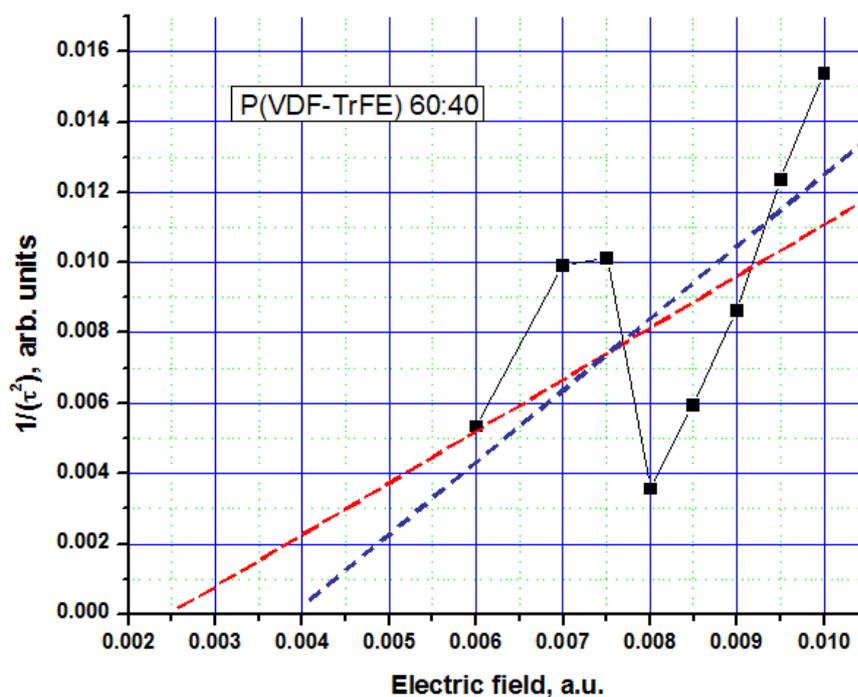


b)

Рис. 10. Поведение квадрата обратного времени переворота цепочки П(ВДФ-ТрФЭ) 70:30 в зависимости от величины электрического поля: а) в широком диапазоне значений поля; б) в области малых полей, с линейной аппроксимацией в соответствии с соотношением (1) по ЛГД теории.

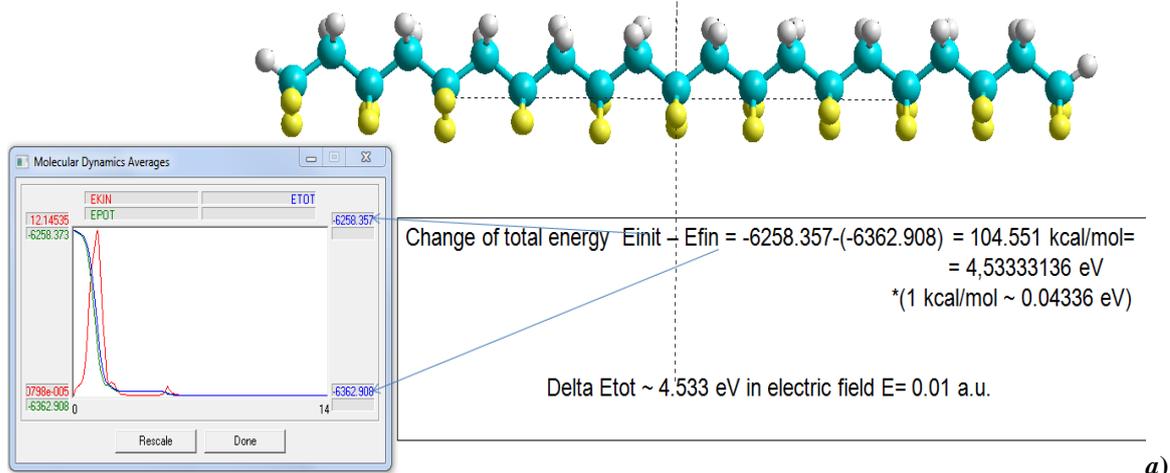


a)

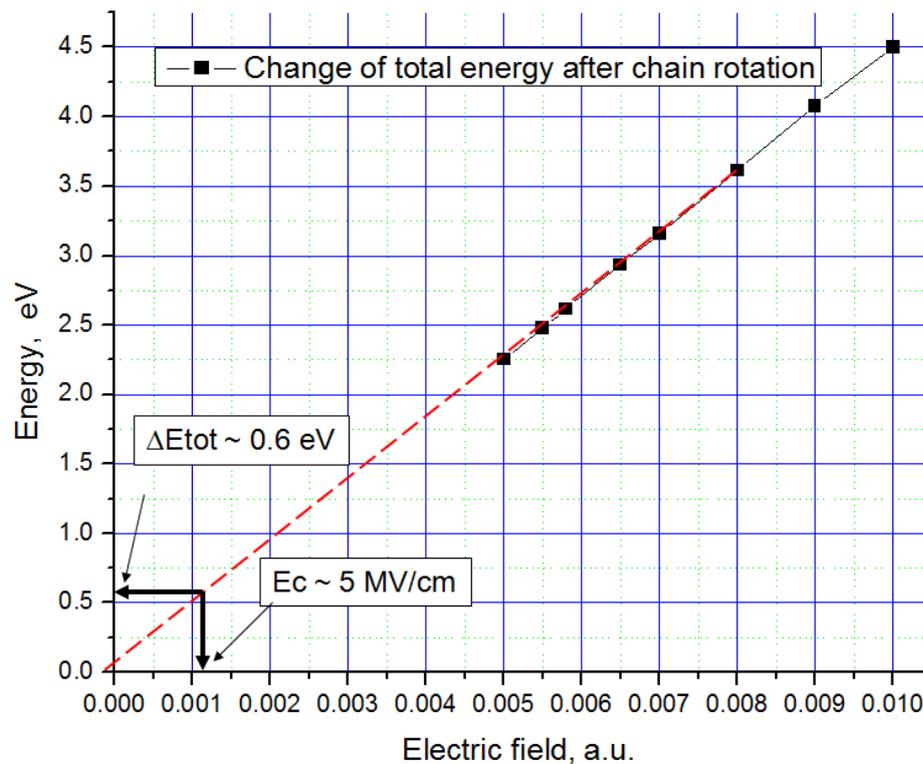


b)

Рис. 11. Поведение квадрата обратного времени переворота цепочки П(ВДФ-ТрФЭ) 80:20 в зависимости от величины электрического поля: *a)* в широком диапазоне значений поля; *b)* в области малых полей с линейной аппроксимацией в соответствии с соотношением (1) по ЛГД теории.



a)



b)

Рис. 12. Изменение полной энергии ΔE_{tot} при МД перевороте цепочки на примере ПВДФ-10: а) графики изменения энергии цепочки при ее перевороте в МД прогоне и вид самой цепочки после переворота; б) зависимость изменения полной энергии ΔE_{tot} при перевороте цепочки от величины приложенного электрического поля.

Итоговые результаты полученных количественных значений приведены в табл. 2 и 3. Как показывает анализ полученных данных, все они хорошо согласуются с известными данными других авторов и экспериментальными значениями. Это указывает на справедливость и достаточную обоснованность предложенных моделей и подходов. При расчетах петель гистерезиса для сополимеров разного состава была получена асимметрия их при отрицательных полях (левая часть графика петли) и положительных полях (правая часть петли). Это указано в табл. 2 в колонке 6 «Асимметр. слева / справа».

Таблица 2. Значения коэрцитивных полей для разных цепочек сополимеров

Типы цепочек	E_C по линейной ЛГД связи $1/(t^2) \sim (E - E_C)$, при низких E по (1)			E_C из петли гистерезиса (при RMS grad ~ 0.001)			Данные E_C из различных работ, MV/cm		
	a.u.	MV/cm	GV/m	a.u.	MV/cm	GV/m	[4]	[5]	[16]
PVDF-6	0.00075–0.001	3.855–5.14	0.3855–0.514	~ 0.002	~ 10	~ 1	0.55		5.3–7.5
PVDF-10	0.001–0.003	~ 5.0 –15.0	~ 0.5 –1.5	~ 0.001	~ 5	~ 0.5			
P(VDF-TrFE) 60:40	0.0015–0.002	7.71–10.28	0.771–1.028	~ 0.0025 – ~ 0.0035	Асимметр. слева: ~ 12.85 справа: ~ 17.99	~ 1.285 – ~ 1.799	0.45		10.3 (6.4)–12.5
P(VDF-TrFE) 70:30	0.0025–0.005	12.57–25.7	1.257–2.570	~ 0.001 – ~ 0.002	Асимметр. слева: $\sim 5 (\pm 0.5)$ справа: $\sim 10 (\pm 0.5)$	~ 0.5 – ~ 1.0	4.8	5*–18*	12.5–18.5
P(VDF-TrFE) 80:20	0.0022–0.004	11.31–20.56	1.131–2.056	~ 0.0015 – ~ 0.0025	Асимметр. слева: $\sim 7.5 (\pm 2.5)$ справа: $\sim 12.5 (\pm 2.5)$	~ 0.75 – ~ 1.25	1.25		7.7–10.3

* В зависимости от толщины образца – пленки Лэнгмюр–Блоджетт: 5 – 64 нм или 10 – 100 молекулярных слоев (ЛБ переносов).

Таблица 3. Изменение (скачок) полной энергии ΔE_{tot} в точке переключения поляризации, соответствующей коэрцитивному полю E_C

Типы цепочек	Скачок энергии ΔE_{tot} – из петли гистерезиса, eV	Изменение энергии ΔE_{tot} из графика МД прогона, eV	Данные ΔE_{tot} из работы [5], eV
PVDF-6	1.09	1.05	
PVDF-10	0.63	0.605	
P(VDF-TrFE) 60:40	0.81	0.22–0.6	
P(VDF-TrFE) 70:30	0.47	0.4–1.4	0.9
P(VDF-TrFE) 80:20	0.653	3.5	

Главным результатом работы является то, что в ней впервые показано и продемонстрировано методами МД в полуэмпирическом квантово-химическом приближении ХФ при параметризации РМЗ, что переключение поляризации происходит при коэрцитивных полях, величины которых хорошо согласуются с известными экспериментальными данными и другими расчетами (см. в табл. 2 последние колонки), а также соответствуют однородному переключению при слабых полях (1) по феноменологической теории ЛГД.

Кроме того, данные, полученные обоими методами (МД и петли гистерезиса), согласуются между собой и взаимно дополняют друг друга. В частности, удалось получить оценки для скачка (изменения) энергии при перевороте (переключении) цепочки. Это данные близки к оценкам энергии активации переключения, полученным ранее в других известных нам работах (см. табл. 3).

Вместе с тем следует отметить, что для цепочек сополимеров результаты МД прогонов не всегда удается получить с достаточной точностью и достоверностью. Это связано с тем, что в сополимерах при замене некоторых атомов водорода Н на атомы фтора F происходит нарушение симметрии цепочки и разбалансировка ее момента инерции относительно центра масс. В результате при вращении цепочки под действием

внешнего электрического поля происходит одновременное движение ее частей – у тех частей, в которых есть лишний атом фтора вместо атома водорода и тем самым большая масса и момент инерции, – движение происходит более медленно. В итоге вся цепочка искажается, и переключение становится неполным. В частности, это заметно на рис. 10 и 11, тогда как на рис. 9 отклонения малы. Иногда возникают даже «ГОШ» петли на находящейся в «ТРАНС» состоянии цепочке. Хотя мы имели дело с довольно простой молекулярной моделью из 10 элементарных единиц $C_2H_2F_2$, подобные искажения симметрии и «перепутывание» цепочек при их движении в электрическом поле тем более будут происходить (и, конечно, происходят) в значительно более длинных цепочках сополимеров в натуральных образцах, широко применяемых в экспериментах и на практике. Поэтому этот эффект необходимо учитывать в практической работе. Вопрос этот требует дальнейшего исследования.

Перекосы и нарушения симметрии в молекулярных модельных цепочках можно регулировать более тщательным подбором заменяемых атомов в цепочке так, чтобы сохранить в целом центр масс и общий момент инерции относительно этого центра.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты:

1. В работе впервые проведено молекулярное моделирование полимерных цепочек сегнетоэлектриков, выполненное двумя различными способами:

– методом молекулярной динамики с применением квантово-химического полуэмпирического РМЗ расчета состояния системы в каждой точке в ограниченном приближении Хартри-Фока;

– методом расчета и построения петель гистерезиса зависимости поляризации от приложенного электрического поля в том же квантово-химическом РМЗ приближении ХФ.

2. Показано, что полученные результаты (значения поляризации, величины коэрцитивных полей, энергии переключения поляризации) соответствуют известным экспериментальным значениям и другим расчетам.

3. Установлено, что рассмотренный и промоделированный молекулярный механизм переключения поляризации, связанный с переворотом дипольной цепочки сополимера в приложенном электрическом поле и обусловленный самосогласованным движением электронных молекулярных орбиталей (квантовых «облаков» электронной плотности) и ионов атомного остова молекулярной цепочки, хорошо соответствует механизму однородного переключения поляризации в тонких слоях полимерных сегнетоэлектриков при малых полях в рамках феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира.

Полученные результаты и указанные особенности переключения поляризации в тонких полимерных сегнетоэлектрических пленках имеют фундаментальный характер и являются новым знанием о природе явлений переключения в сегнетоэлектриках.

Кроме того, эти результаты имеют и важное практическое значение.

В первую очередь, это касается особенностей явления переключения поляризации в различных условиях и при разных составах компонент, свойственного этим сополимерным нанопленкам. Это важно для многих последующих применений. Например, одна из многообещающих идей в биомедицине – использование преобразователя на этих пленках, сделанного из биосовместимых ПВДФ пьезоэлектрических материалов, который помещается, например, на поверхность костного имплантата и стимулирует рост кости путём электрической и механической стимуляции клеток кости – остеобластов [19, 20]. А это возможно благодаря высокому поверхностному заряду (поляризации) ПВДФ и/или П(ВДФ-ТрФЭ), а также изученным особенностям переключения поляризации в электрическом поле. Здесь важно еще и то,

что в зависимости от состава сополимера (соотношения его компонент) может быть получена разная величина эффекта. Эти вопросы требуют также своего дальнейшего изучения.

Данная работа поддержана грантом РФФИ № 14-31-50605 и частично грантом РФФИ № 15-01-04924.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С. Двумерные сегнетоэлектрики. *Успехи физических наук*. 2000. Т. 170. № 3. С. 247–262. doi: [10.3367/UFNr.0170.200003b.0247](https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200003b.0247).
2. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S., Blinov L.M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., Zlatkin A. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature (London)*. 1998. V. 391. doi: [10.1038/36069](https://doi.org/10.1038/36069).
3. Qu H., Yao W., Zhang J., Ducharme S., Dowben P.A., Sorokin A.V., Fridkin V.M. Nanoscale polarization manipulation and conductance switching in ultrathin films of a ferroelectric copolymer. *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. № 24. P. 4322–4324. doi: [10.1063/1.1582366](https://doi.org/10.1063/1.1582366).
4. Fridkin V., Ducharme S. *Ferroelectricity at the Nanoscale. Basics and Applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2014. 122 p.
5. Kliem H., Tardos-Morgane R. Extrinsic versus intrinsic ferroelectric switching: experimental investigations using ultra-thin PVDF Langmuir-Blodgett films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. doi: [10.1088/0022-3727/38/12/002](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/12/002).
6. Fridkin V.M., Ducharme S. General Features of the Intrinsic Ferroelectric Coercive Field. *Физика твердого тела*. 2001. Т. 43. № 7.
7. Tolstousov A., Gaynutdinov R., Tadros-Morgane R., Judin S., Tolstikhina A., Kliem H., Ducharme S., Fridkin V. Ferroelectric Properties of Langmuir-Blodgett Copolymer Films at the Nanoscale. *Ferroelectrics*. 2007. V. 354. P. 99–105. doi: [10.1080/00150190701454669](https://doi.org/10.1080/00150190701454669).
8. Gaynutdinov R.V., Lysova O.A., Yudin S.G., Tolstikhina A.L., Kholkin A.L., Fridkin V.M., Ducharme S. Polarization switching kinetics of ferroelectric nanomesas of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer. *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 023303. doi: [10.1063/1.3176213](https://doi.org/10.1063/1.3176213).
9. Gaynutdinov R.V., Yudin S., Ducharme S., Fridkin V. Homogeneous switching in ultrathin ferroelectric films. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2012. V. 24. P. 015902. doi: [10.1088/0953-8984/24/1/015902](https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/1/015902).
10. Bune A.V., Zhu C., Ducharme S., Blinov L.M., Fridkin V.M., Palto S.P., Petukhova N.G., Yudin S.G. Piezoelectric and pyroelectric properties of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films. *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. № 11. P. 7869–7873. doi: [10.1063/1.370598](https://doi.org/10.1063/1.370598).
11. Bystrov V.S., Bdikin I.K., Kiselev D.A., Yudin S.G., Fridkin V.M., Kholkin A.L. Nanoscale polarization patterning of ferroelectric Langmuir-Blodgett P(VDF-TrFE) films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 4571–4577. doi: [10.1088/0022-3727/40/15/030](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/15/030).
12. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Dekhtyar Yu., Pullar R.C., Katashev A., Polyaka N., Bystrova A.V., Sapronova A.V., Fridkin V.M., Kliem H., Kholkin A.L. Polarization of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin films revealed by emission spectroscopy with computational simulation during phase transition. *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 104113. doi: [10.1063/1.4721373](https://doi.org/10.1063/1.4721373).
13. Egusa S., Wang Z., Chocat N., Ruff Z.M., Stolyarov A.M., Shemuly D., Sorin F., Rakich P.T., Joannopoulos J.D., Fink Y. *Nature Materials*. 2010. V. 9. P. 643–648. doi: [10.1038/NMAT2792](https://doi.org/10.1038/NMAT2792).

14. Hu Z., Tian M., Nysten B., Jonas A.M. *Nature Materials*. 2009. V. 8. P. 62–67.
15. Amer S., Badawy W. *Current Pharmaceutical Biotechnology*. 2005. V. 6. P. 57–64.
16. Bystrov V.S., Bystrova N.K., Paramonova E.V., Vizdrik G., Saprionova A.V., Kuehn M., Kliem H., Kholkin A.L. First principle calculations of molecular polarization switching in P(VDF-TrFE) ferroelectric thin Langmuir-Blodgett films. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. V. 19. P. 456210. doi: [10.1088/0953-8984/19/45/456210](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/45/456210).
17. Bystrov V., Bystrova N., Kiselev D., Paramonova E., Kuehn M., Kliem H., Kholkin A. Molecular model of polarization switching and nanoscale physical properties of thin ferroelectric Langmuir-Blodgett P(VDF-TrFE) films. *Integrated Ferroelectrics*. 2008. V. 99. P. 31–40. doi: [10.1080/10584580802107510](https://doi.org/10.1080/10584580802107510).
18. Hereida A., Machado M., Bdikin I., Gracio J., Yudin S., Fridkin V.M., Delgadillo I., Kholkin A.L. Preferred deposition of phospholipids onto ferroelectric P(VDF-TrFE) films via polarization patterning. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. № 33. P. 335301.
19. Bystrov V.S., Seyedhosseini E., Kopyl S., Bdikin I.K., Kholkin A.L. Piezoelectricity and ferroelectricity in biomaterials: Molecular modeling and piezoresponse force microscopy measurements. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 066803. doi: [10.1063/1.4891443](https://doi.org/10.1063/1.4891443).
20. Callegari B., Belangero W.D. Analysis of the interface formed among the poly(vinylidene) fluoride (piezoelectric and nonpiezoelectric) and the bone tissue of rats. *Acta Ortop.Bras.* 2004. V. 12. № 3. P. 160–166. doi: [10.1590/S1413-78522004000300005](https://doi.org/10.1590/S1413-78522004000300005).
21. Bystrov V.S., Bystrova N.K., Paramonova E.V., Dekhtyar Yu.D. Interaction of charged hydroxyapatite and living cells. I. Hydroxyapatite polarization properties. *Mathematical biology and bioinformatics*. 2009. V. 4. № 2. P. 7–11. doi: [10.17537/2009.4.7](https://doi.org/10.17537/2009.4.7).
22. *PERCERAMICS Report Summary*. URL: http://cordis.europa.eu/result/rcn/51676_en.html (дата обращения: 27.02.2015).
23. Dekhtyar Yu., Bystrov V., Khlusov I., Polyaka N., Sammons R., Tyulkin F. Hydroxyapatite Surface Nanoscaled characterization and Electrical Potential F Functionalization to Engineer Osteoblasts Attachment and Generate Bone Tissue. In: *The Society For Biomaterials 2011 Annual Meeting & Exposition* (April 13–16, 2011, Orlando, Florida, USA). A 519.
24. *HyperChem Professional 8.0*. URL: <http://www.hyper.com/?tabid=360> (дата обращения: 27.02.2015).
25. Hamprecht F.A., Cohen A.J., Tozer D.J., Handy N.C. *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 6264–6271.
26. Becke A.D. *Phys Rev A*. 1988. V. 38. P. 3098. doi: [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098).
27. Johnson B.G., Gill P.M., Pople J.A. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5612. doi: [10.1063/1.464906](https://doi.org/10.1063/1.464906).
28. Perdew J.P., Chevary J.A., Volsko S.H. Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. *Phys. Rev. B*. 1992. V. 46. P. 6671. doi: [10.1103/PhysRevB.46.6671](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671).
29. Zhao Y., Truhlar D.G. *Accounts of Chemical Research*. 2008. V. 41. № 2. P. 157–167. doi: [10.1021/ar700111a](https://doi.org/10.1021/ar700111a).
30. Stewart J.J.P. *J. Comput. Chem.* 1989. V. 14. P. 209–220. doi: [10.1002/jcc.540100208](https://doi.org/10.1002/jcc.540100208).
31. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* 2007. V. 13. P. 1173–1213. doi: [10.1007/s00894-007-0233-4](https://doi.org/10.1007/s00894-007-0233-4).
32. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Bikin I.K., Bystrova A.V., Pullar R.C., Kholkin A.L. Molecular modeling of the piezoelectric effect in the ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride) (PVDF). *J. Mol. Model.* 2013. V. 19. P. 3591–3602. doi: [10.1007/s00894-013-1891-z](https://doi.org/10.1007/s00894-013-1891-z).
33. Bystrov V.S. Molecular modeling and molecular dynamics simulation of the polarization switching phenomena in the ferroelectric polymers PVDF at the nanoscale.

- Physica B: Condensed Matter*. 2014. V. 432. P. 21–25. doi: [10.1016/j.physb.2013.09.016](https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.09.016).
34. Scott J.F. *Ferroelectric Mem.* Berlin: Springer, 2000. 248 p.
 35. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. New York: Springer, 2010. 821 p.
 36. Vizdrik G., Ducharme S., Fridkin V.M., Yudin S.G. Kinetics of ferroelectric switching in ultrathin films. *Phys. Rev. B*. 2003. V.68. doi: [10.1103/PhysRevB.68.094113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.094113).
 37. Колмогоров А.Н. *Известия АН СССР. Серия математическая*. 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
 38. Avrami M. Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.* 1940. V. 8. doi: [10.1063/1.1750631](https://doi.org/10.1063/1.1750631).
 39. Ishibashi Y., Takagi Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1971. V. 31. № 2. P. 506–510. doi: [10.1143/JPSJ.31.506](https://doi.org/10.1143/JPSJ.31.506).
 40. Ducharme S., Fridkin V.M., Bune A.V., Palto S.P., Blinov L.M., Petukhova N.N., Yudin S.G. Intrinsic ferroelectric coercive field. *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. doi: [10.1103/PhysRevLett.84.175](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.175).
 41. Tashiro K. Crystal structure and phase transition of PVDF and related copolymers. In: *Ferroelectric Polymers*. Ed. Nalwa H.S. New York: Dekker, 1995. P. 63–182.
 42. Furukawa T. *Phase Transitions: A Multinational Journal*. 1989. V. 18. P. 143–211. doi: [10.1080/01411598908206863](https://doi.org/10.1080/01411598908206863).
 43. Nakhmanson S.M., Nardelli M.B., Bernholc J. *Ab initio* Studies of Polarization and Piezoelectricity in Vinylidene Fluoride and BN-Based Polymers. *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. № 11. doi: [10.1103/PhysRevLett.92.115504](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.115504).
 44. Nakhmanson S.M., Nardelli M.B., Bernholc J. Collective polarization effects in β -polyvinylidene fluoride and its copolymers with tri- and tetrafluoroethylene. *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. doi: [10.1103/PhysRevB.72.115210](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115210).
 45. Su H., Strachan A., Goddard W.A. III. Density functional theory and molecular dynamics studies of the energetics and kinetics of electroactive polymers: PVDF and P(VDF-TrFE). *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. doi: [10.1103/PhysRevB.70.064101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.064101).
 46. Duan C.G., Mei W.N., Yin W.G., Liu J., Hardy J.R., Ducharme S., Dowben P.A. Simulations of ferroelectric polymer film polarization: The role of dipole interactions. *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. doi: [10.1103/PhysRevB.69.235106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.235106).

Материал поступил в редакцию 20.02.2015, опубликован 09.04.2015.