

УДК 538.956

ВЛИЯНИЕ РЕГИОДЕФЕКТОВ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. В. В. Атражев, Д. В. Дмитриев, В. Я. Кривнов*, В. И. Султанов

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: krivnov@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024;
после доработки 24.04.2024;
принята в печать 25.05.2024

Предложена модель для исследования влияния региодефектов (противоположная ориентация соседних мономерных единиц вдоль цепи) на *поведение* сегнетоэлектрических полимеров в электрическом поле при низких температурах. В рамках модели показано, что вблизи региодефектов происходит плавная переориентация дипольных моментов мономеров, что согласуется с данными, полученными в молекулярно-динамических (МД) расчетах. Получено аналитическое выражение для зависимости средней поляризации цепи от температуры, электрического поля и концентрации региодефектов. Из сравнения с МД-расчетами проведены оценки жесткости связи соседних мономеров и наведенного электрического поля. Исследована квантовая версия предложенной модели. Показано, что основное состояние является синглетным, а возбуждения могут быть как бесщелевыми, так и со щелью, в зависимости от четности количества мономеров между дефектами. На нуль-температурной кривой намагниченности имеется плато.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические полимеры, поливинилиденди-фторид, региодефект.

DOI: 10.31857/S0207401X24110041

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические полимеры [1–6] вызывают интерес с точки зрения их практического применения в так называемых “зеленых технологиях”. Они обладают рядом интересных свойств: например, в них наблюдаются пьезоэлектрический и электрокалорический эффекты. Пьезоэлектрический эффект хорошо известен и связан с возникновением разности потенциалов на образце при его механической деформации. Пьезоэлектрические полимерные материалы широко используются в различных механических сенсорах и датчиках [4, 7]. Электрокалорический эффект менее известен и состоит в обратном изменении температуры образца в адиабатических условиях при изменении внешнего электрического поля. В последние времена ведутся активные работы над созданием принципиально новых рефрижераторов и кондиционеров на основе электрокалорического эффекта, которые не будут иметь движущихся частей. Сегнетоэлектрические полимеры имеют существенное преимущество по сравнению с неорганическими соединениями, поскольку они более легкие и обладают пластичностью, что обес-

печивает им стабильность при механических нагрузках.

В настоящее время значительный электрокалорический эффект обнаружен у трех сополимеров винилидендифторида (ВДФ, $F_2C=CH_2$): поли(ВДФ–ТрФЭ) [8], поли(ВДФ–ТрФЭ–ХФЭ) [9] и поли(ВДФ–ТрФЭ–ХТФЭ) [10], где ТрФЭ – трифтотилен ($F_2C=CHF$), ХФЭ – 1-хлор-1-фтортилен ($CIFC=CH_2$) и ХТФЭ – хлортрифтотилен ($CIFC=CF_2$). Специфические электрические свойства этих сополимеров обусловлены наличием постоянных дипольных моментов у мономеров, образующих полимерную цепь, которые могут ориентироваться разнообразным способами в зависимости от кристаллической фазы полимерных кристаллов аморфно-кристаллического полимера [11, 12].

Сегнетоэлектрические полимеры синтезируются из мономеров путем классической радикальной полимеризации, в которой атом углерода растущей полимерной цепи образует новую ковалентную связь с одним из атомов углерода свободной молекулы мономера. В случае мономера ВДФ два атома углерода существенно различаются

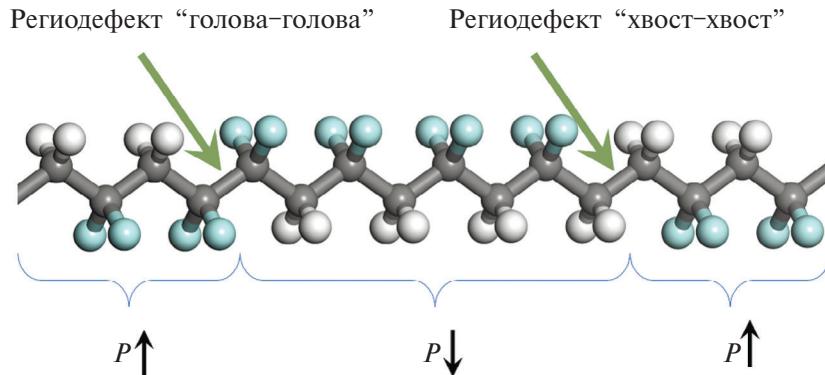


Рис. 1. Региодефекты в цепи ПВДФ. Цветовые обозначения элементов: углерод — серый, водород — белый, фтор — бирюзовый.

по электронной плотности, и концевой $-\text{CF}_2-$ -группе энергетически более выгодно образовывать новую химическую связь с атомом углерода CH_2 -группы, формируя таким образом региорегулярную цепь поливинилиденфторида (ПВДФ) с чередующимися CF_2 - и CH_2 -группами. То же относится и к ТрФЭ. В *транс*-планарной конформации полимерной цепи дипольные моменты всех мономеров направлены в одну сторону, что крайне важно для электрофизических свойств. Однако региоселективность присоединения мономеров не является абсолютной, что приводит к образованию региодефектов, т.е. связей CF_2-CF_2 и CH_2-CH_2 , так называемых дефектов “голова–голова” и “хвост–хвост” (рис. 1). Дипольные моменты мономеров в полимерной цепи ориентированы в противоположных направлениях до и после региодефекта. Очевидно, что региодефекты оказывает существенное влияние на диэлектрические свойства гомополимера и сополимеров ВДФ [13].

Основным состоянием кристалла поли(ВДФ–ТрФЭ) является полярная β -фаза, когда все диполи региорегулярной цепи направлены параллельно друг другу, и все дипольные моменты различных цепей ориентированы также в одном направлении. Наличие региодефектов приводит к тому, что некоторые участки полимерной цепи имеют ориентацию дипольных моментов, противоположную направлению среднего дипольного момента в кристалле. Такая ориентация диполей энергетически невыгодна, и мономеры пытаются развернуться параллельно общему дипольному моменту кристалла. Однако это приводит к формированию спиралевидных участков цепи, что также повышает энергию системы. Из этого сле-

дует, что существует некая оптимальная длина участков цепи, на которых происходит переориентация мономеров. В настоящей работе мы рассмотрели задачу об одиночной цепи с региодефектами в среднем электростатическом поле кристалла, вызванном наличием поляризации.

ВЛИЯНИЕ РЕГИОДЕФЕКТОВ НА ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Как показывают молекулярно-динамические (МД) расчеты, при относительно низких температурах ($T < 300$ К) концентрация *гош*-конформаций в полимерных цепях без региодефектов экспоненциально мала [14]. Поэтому дипольные моменты соседних мономеров в одной цепи, \mathbf{d}_i и \mathbf{d}_{i+1} , почти параллельны. Такая цепочка эффективно описывается в терминах ферромагнитно взаимодействующих единичных векторов $\mathbf{n}_i = \mathbf{d}_i / |d|$. Поскольку валентные углы в поли(ВДФ–ТрФЭ) полимерах очень жесткие, взаимные отклонения дипольных моментов соседних мономеров происходят преимущественно в плоскости, перпендикулярной оси цепочки. Энергия такой цепочки (без региодефектов) имеет вид:

$$E = -\varkappa d^2 \sum \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1} - \mathcal{E} d \sum n_i^z, \quad (1)$$

где \varkappa — параметр, характеризующий жесткость ферромагнитной связи соседних мономеров; $\mathcal{E}_{in} = \mathcal{E}_{in} + \mathcal{E}_{ex}$ — сумма среднего электростатического поля кристалла \mathcal{E}_{in} , вызванного наличием поляризации, и внешнего электрического поля \mathcal{E}_{ex} , действующего на дипольные моменты мономеров.

Поскольку дипольные моменты соседних мономеров на региодефекте направлены антипа-

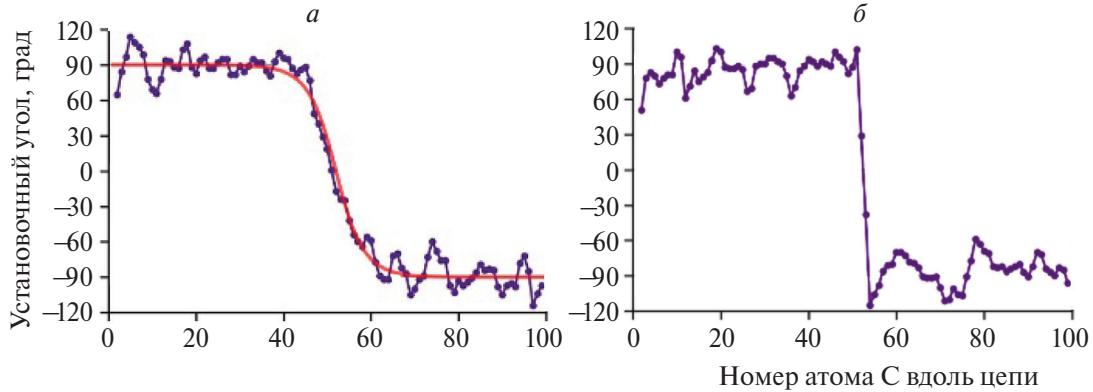


Рис. 2. Профили локальных установочных углов вдоль полимерной цепи, содержащей один региодефект: *a* – кинк-подобный профиль без двугранных углов в *гоос*-конформации; красной линией показано аналитическое односолитонное решение уравнения синус-Гордона, *б* – типичный профиль с тремя двугранными углами в *гоос*-конформации около региодефекта.

параллельно, то цепочка вблизи региодефекта вынуждена деформироваться, чтобы развернуть ориентацию диполей параллельно общему дипольному моменту кристалла. Молекулярно-динамические расчеты показывают, что при наличии региодефектов, существует два варианта разворота цепочки на 180° . В первом случае вблизи региодефекта образуются несколько *гоос*-конформаций, которые на участке в 3–4 мономера разворачивают цепочку на 180° . Во втором случае, *гоос*-конформации вблизи региодефектов отсутствуют, и разворот цепочки на 180° происходит плавно. Молекулярно-динамические расчеты для обоих случаев показаны на рис. 2. В настоящей работе мы будем изучать второй случай.

Антиспараллельная ориентация соседних дипольных моментов на региодефекте означает, что соответствующий член взаимодействия меняет знак: $E = \mu d^2 \mathbf{n}_i \mathbf{n}_{i+1}$. Для дальнейшего анализа удобно параметризовать единичные вектора углом φ_i в плоскости, перпендикулярной оси цепочки: $\mathbf{n}_i = (\cos \varphi_i, \sin \varphi_i)$. Тогда выражение для энергии цепочки примет вид

$$E = -\sum J_i \cos(\varphi_i - \varphi_{i+1}) - h \sum \cos \varphi_i. \quad (2)$$

Здесь $h = \mathcal{E}d$, $J_i = -\mu d^2$ для региодефекта и $J_i = \mu d^2$ в остальных случаях.

Поскольку мы рассматриваем низкие температуры, при которых взаимные отклонения дипольных моментов соседних мономеров малы, то можно применить так называемое континуальное приближение, при котором вместо набора переменных φ_i вводится непрерывное поле $\varphi(x)$. Тогда,

в случае отсутствия региодефектов выражение для функционала энергии примет вид

$$E[\varphi] = \int \left[\frac{J}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 - h \cos \varphi \right] dx. \quad (3)$$

Минимизация функционала (3) приводит к нелинейному уравнению типа уравнения синус-Гордона [15]:

$$J \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - h \sin \varphi = 0. \quad (4)$$

Тривиальное решение этого уравнения: $\varphi(x) = 0$, соответствует полностью поляризованному состоянию и, очевидно, имеет минимальную энергию для цепочки без региодефектов.

При наличии региодефектов на каждом из них необходимо задавать специальное граничное условие, которое обеспечивает антиспараллельность дипольных моментов соседних мономеров. Для региодефекта, расположенного в точке x_0 , оно имеет вид

$$\lim_{x \rightarrow +x_0} \varphi(x) - \lim_{x \rightarrow -x_0} \varphi(x) = \pi. \quad (5)$$

Сначала рассмотрим случай одного региодефекта в цепочке. В этом случае в силу симметрии граничное условие (5) превращается в

$$\lim_{x \rightarrow +x_0} \varphi(x) = -\lim_{x \rightarrow -x_0} \varphi(x) = \frac{\pi}{2}.$$

Уравнение (4) с таким граничным условием имеет точное решение:

$$\varphi(x) = 4 \arctan \left[\left(\sqrt{2} - 1 \right) \exp \left(|x| \sqrt{h/J} \right) \right]. \quad (6)$$

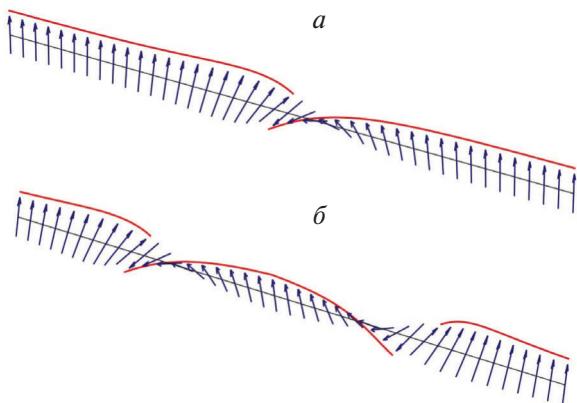


Рис. 3. Схематичный рисунок ориентации мономеров цепи ПВДФ вблизи одного региодефекта (а) и на участке цепи между двумя региодефектами (б).

Это решение схематично показано на рис. 3а. Из уравнения (6) следует, что характерная ширина кинка (доменной стенки), на котором система переходит в поляризованное состояние, $\sim \sqrt{J/h}$. Эту ширину можно оценить из сравнения с МД-расчетами, показанными на рис. 2а. Как видно из этого рисунка, уравнение (6) прекрасно согласуется с МД-расчетами [14], ширина кинка при этом равна $\sqrt{J/h} \approx 4$ мономерам.

Рассмотрим теперь случай, когда региодефекты располагаются периодично на расстоянии l друг от друга. В этом случае достаточно рассмотреть один участок между двумя соседними региодефектами. Этот участок цепи описывается уравнением (4) со следующими граничными условиями на краях: $\phi(0)=\phi(l)=\pi/2$. Аналитическое решение уравнения (4) с такими граничными условиями неизвестно, поэтому проведем анализ предельных случаев.

Введем безразмерный параметр, который характеризует отношение расстояния между региодефектами l к ширине кинка:

$$\xi = \frac{l}{2} \sqrt{h/J}. \quad (7)$$

В режиме, когда расстояния между дефектами намного меньше ширины кинка, т.е. при $\xi \ll 1$, приближенное решение уравнения (4) имеет вид

$$\phi(x) = \frac{\pi}{2} - h \frac{x(l-x)}{2J}. \quad (8)$$

Энергия на участке $[0, l]$ в этом случае равна

$$E = -\frac{h^2 l^3}{24J}. \quad (9)$$

В режиме, когда расстояния между дефектами много больше ширины кинка, т.е. при $\xi \gg 1$, решение уравнения (4) можно приближенно записать в виде

$$\phi(x) = 4 \arctan \left[\frac{\sqrt{2}-1}{\cosh \xi} \cosh \left(\frac{2x-l}{l} \xi \right) \right]. \quad (10)$$

Это решение схематично показано на рис. 2б. Энергия в этом случае равна

$$E = -hl + 4\sqrt{Jh}. \quad (11)$$

Приближенное выражение для энергии, имеющее правильные асимптотики (9) и (11), можно представить в виде

$$E = -hl \frac{\xi^2}{\xi^2 + 2\xi + 6}. \quad (12)$$

Следующий шаг нашего анализа – учет тепловых флюктуаций. Тепловые флюктуации при низких температурах приводят к небольшим отклонениям углов ϕ_i от их оптимальных значений. В континуальном приближении это приводит к малым вариациям $\phi(x)$ около решения уравнения Эйлера (3), которое мы обозначим за $\phi_0(x)$, так что $\phi(x) = \phi_0(x) + \chi(x)$. Тогда функционал энергии между двумя дефектами на расстоянии l можно представить в виде

$$E[\chi] = E[\phi_0] + \int_0^l \left[\frac{J}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)^2 - h \cos(\phi_0(x)) \chi^2 \right] dx, \quad (13)$$

где $E[\phi_0]$ задается уравнением (12).

Линейные члены по $\chi(x)$ в уравнении (13) отсутствуют, поскольку мы рассматриваем малые вариации вблизи минимума энергии. Для учета тепловых флюктуаций в первом приближении достаточно вместо $\cos(\phi_0(x))$ использовать его среднее значение на участке $[0, l]$, которое приближенно равно

$$\cos(\phi_0(x)) = f(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh^2 \xi - \frac{\tanh \xi}{\xi} \right). \quad (14)$$

Вклад участка $[0, l]$ в статистическую сумму имеет вид функционального интеграла по полю $\chi(x)$:

$$Z = \int D[\chi(x)] \exp \left(-\frac{E[\chi]}{T} \right). \quad (15)$$

Здесь мы использовали шкалу температуры, где постоянная Больцмана $k_B = 1$.

Этот функциональный интеграл совпадает с функциональным интегралом для квантового осциллятора с частотой $\omega = \sqrt{Jh}f(\xi)/T$ и приводит к свободной энергии

$$F = -T \ln Z = E[\varphi_0] + T \ln \left(2 \sinh \left(\xi \sqrt{f(\xi)} \right) \right). \quad (16)$$

Тогда средняя нормализованная поляризация $p = d_i^z/d$ на участке $[0, l]$, и, в силу периодичности на всей цепочке, определяется производной от свободной энергии $p = -(1/l)(\partial F/\partial h)$. В двух предельных случаях средняя нормализованная поляризация равна

$$p = \begin{cases} \frac{l^2}{12J}h - \frac{T}{lh}, & \xi \ll 1, \\ 1 - \frac{2}{l}\sqrt{J/h} - \frac{T}{4\sqrt{Jh}}, & \xi \gg 1. \end{cases} \quad (17)$$

Как показывают МД-расчеты, для реалистичных концентраций региодефектов ($\sim 5\%$), поляризация системы при низких температурах оказывается близкой к максимальной. Поэтому мы уделим особое внимание анализу случая $\xi \gg 1$. В этом случае уравнении (17) присутствуют два члена, уменьшающие поляризацию и имеющие простой физический смысл. Первый член есть доля цепочки вблизи региодефектов, где мономеры не успели подстроиться по полю. Поэтому этот член есть отношение ширины кинка к среднему расстоянию между региодефектами и не зависит от температуры. Второй член в уравнении (17) описывает уменьшение поляризации за счет температурных флуктуаций на участках цепи за пределами кинков. Поэтому он не содержит концентрации региодефектов и получается из анализа классической ферромагнитной цепочки в магнитном поле (3) без дефектов. Известно, что вычисление статистической суммы этой модели сводится к задаче квантового ротора в “гравитационном” поле [16, 17] и уменьшение поляризации за счет тепловых флуктуаций совпадает с результатом, полученным в работах [16, 17].

Молекулярно-динамические расчеты показывают [14], что поляризация при низких температурах линейно спадает: $p \approx 1 - 3 \cdot 10^{-5}T$. Учитывая полученную ранее оценку ширины кинка, мы можем вычислить параметры модели (2): $J \approx 30000$ К, $h \approx 2000$ К, что соответствует электростатическому полю кристалла $\mathcal{E}_{in} = 4 \cdot 10^9$ В/м. Эти оценки показывают, что для температур $T < 300$ К

используемое континуальное приближение оправдано.

Зависимость поляризации от концентрации региодефектов $n_d = l^{-1}$ в МД-расчетах для трех и шести процентов региодефектов оказывается квадратичной: $(1 - p) \sim n_d^2$, в отличие от уравнения (17). Мы полагаем, что это связано с коррелированным взаимодействием соседних цепочек, которое не учитывается в нашей модели.

КВАНТОВАЯ ВЕРСИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим квантовый вариант модели (2), то есть цепочку спинов, которая состоит из n ферромагнитных (индекс “F”) доменов, содержащих по r спинов $s = 1/2$, с антиферромагнитным (индекс “AF”) взаимодействием [15, 18] концевых спинов соседних доменов. Гамильтониан такой модели имеет вид

$$H = -J_F \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^{r-1} \mathbf{S}_{k,i} \mathbf{S}_{k,i+1} + J_{AF} \sum_{k=1}^n \mathbf{S}_{k,r} \mathbf{S}_{k+1,1}. \quad (18)$$

Эта модель имеет ряд интересных свойств в зависимости от отношения обменных интегралов $\lambda = J_F/J_{AF}$. В первом предельном случае, т.е при $\lambda \ll 1$, основное состояние при фиксированном значении полного спина $0 \leq S_{tot} \leq n(r-2)/2$ имеет следующую структуру: концевые спины соседних доменов образуют синглет, а $(r-2)$ спинов внутри домена можно рассматривать как один суммарный спин $L = (r-2)/2$. В другом предельном случае, т.е. при $\lambda \gg 1$, все r спинов домена образуют спин $\tau = r/2$. В обоих предельных случаях модель сводится к антиферромагнитной гейзенберговской цепочке спинов L или τ с гамильтонианом

$$H = J_{ef} \sum_{k=1}^n R_k R_{k+1} \quad (19)$$

где под R_k подразумеваются L_k или τ_k . В (19) мы опустили постоянные, а эффективные обменные интегралы при $\lambda \ll 1$ и $\lambda \gg 1$ равны $J_{ef} = J_F^2/[2(r-2)^2 J_{AF}]$ и $J_{ef} = J_{AF}/r^2$, соответственно. Очевидно, что в обоих предельных случаях основное состояние (19) является синглетом, но, как показывают расчеты, оно синглетно и при промежуточных значениях λ . Замечательно, что если $r/2$ является целым числом, в обоих предельных случаях синглет-триплетные возбуждения имеют щель, а для полуцелых чисел $r/2$ спектр модели бесщелевой. Этот факт для модели (19) был предсказан

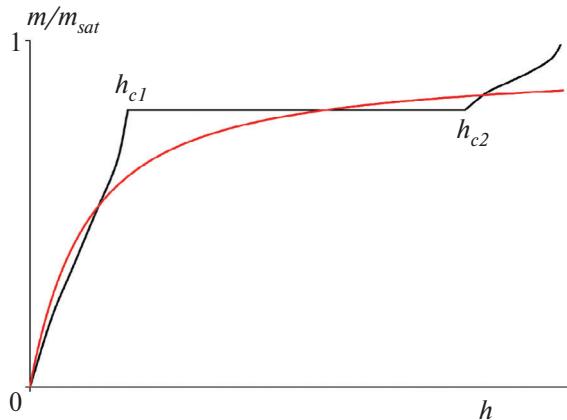


Рис. 4. Схематичный рисунок кривой намагниченности (отнесенной к намагниченности насыщения $m_{sat}=1/2$) квантовой модели ферромагнитных доменов спинов с антиферромагнитными взаимодействиями на границе доменов (чёрная кривая). Для сравнения приведена кривая средней нормализованной поляризации классической модели (красная кривая), заданной уравнением (14).

Халдейном [19]. Отметим, что такой же характер спектра имеет место и для промежуточных значений λ .

Одним из наиболее интересных свойств модели (19) является наличие плато на нуль-температурной кривой намагниченности (отнесенной к общему числу спинов $s=1/2$ в системе), $m(h)$, при $m=1/2 - 1/r$ (рис. 4). На первый взгляд, это невозможно, поскольку $m(h)$ для модели (19) — непрерывно возрастающая функция h . Отметим, однако, что гамильтониан (19) для предельного случая $\lambda \ll 1$ имеет место в спиновых секторах $S_{tot} \leq S_p = n(r-2)/2$ (для случая $\lambda \gg 1$ он справедлив при всех значениях S_{tot}). Если $S_{tot} = S_p$, то все $(r-2)$ спинов каждого домена поляризованы и состояние с $S_{tot} = S_p + 1$ соответствует переходу одного из синглетов в триплетное состояние и имеется щель $\Delta E_{up} = E(S_p + 1) - E(S_p)$. Верхнее поле плато намагниченности, h_{up} , равно ΔE_{up} . Аналогично, нижнее поле плато ... Ширина плато $W = h_{up} - h_{low}$ и при $\lambda \ll 1$ она равна $W = J_{AF} - \frac{1}{2}J_F + 2(r-2)^2 J_F^2 / J_{AF}$.

В пределе же $\lambda \gg 1$ плато отсутствует. Это означает, что при некотором λ_c плато исчезает. Предполагается, что ширина плато стремится к нулю при $\lambda \rightarrow \lambda_c$ с экспоненциальной особенностью (переход Костерица—Таулеса). Как показано в работе [20], $\lambda_c \approx 5$ для $r=4$ и $\lambda_c = (m-2)$ в пределе $r \gg 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена задача поведения одиночной цепи полимера поли(ВДФ—ТрФЭ) с региодефектами в электрическом поле при низких температурах. Полимерная цепь описывалась ферромагнитной моделью классических спинов в континуальном приближении. Учитывалось как внешнее, так и наведенное электрическое поле, вызванное поляризацией цепей. Региодефекты описывались теоретически по образцу антиферромагнитного взаимодействия соседних спинов.

В рамках предложенной модели показано, что вблизи региодефектов на определенном участке цепи (доменная стенка, или кинк) происходит плавная переориентация мономеров и аналитически полученный профиль поляризации цепи совпадает с данными, полученными в МД-расчетах. Такая структура цепи вблизи дефекта может приводить к появлению относительно большого свободного объема в кристаллах с региодефектами [21]. Получено аналитическое выражение для зависимости средней поляризации цепи от температуры, электрического поля и концентрации региодефектов. Из сравнения с МД-расчетами проведены оценки величин жесткости связи соседних мономеров и наведенного электрического поля.

Исследована квантовая версия предложенной модели. Показано, что основное состояние является синглетным, а возбуждения могут быть как бесщелевыми, так и со щелью, в зависимости от четности количества мономеров между дефектами. На нуль-температурной кривой намагниченности может наблюдаться плато.

Авторы благодарят Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук за предоставленные вычислительные ресурсы.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема исследования № 122041400110-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tasaka S., Miyasato K., Yoshikawa M. et al. // Ferroelectrics. 1984. V. 57. № 1. P. 267.
2. Tasaka S., Ohishi K., Inagaki N. // Ibid. 1995. V. 171. № 1. P. 203.
3. Wedel A., von Berlepsch H., Danz R. // Ibid. 1991. V. 120. № 1. P. 253.
4. Bae J.-H., Chang S.-H. // Funct. Compos. Struct. 2019. V. 1. № 1. P. 012003.

5. Воробьев А.О., Кульбакин Д.Е., Чистяков С.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 9.
6. Игнатьева Л.Н., Мащенко В.А., Горбенко О.М. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 23.
7. Кочервинский В.В., Градов О.В., Градова М.А. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 11. С. RCR5037.
8. Lu S. G., Rozic B., Kutnjiak Z., et al. // Integr. Ferroelectr. 2011. V. 125. № 1. P. 176.
9. Neese B., Chu B., Lu S-G. et al. // Science. 2008. V. 321. № 5890. P. 821.
10. Basso V., Russo F., Gerard J.-F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 20. P. 202904.
11. Sultanov V.I., Atrazhev V.V., Dmitriev D.V. et al. // Macromolecules. 2021. V. 54. № 8. P. 3744.
12. Sultanov V.I., Atrazhev V.V., Dmitriev D.V. // J. Polym. Sci. 2023. V. 61. № 18. P. 2091.
13. Anousheh N., Godey F., Soldera A. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2017. V. 55. № 3. P. 419.
14. Sultanov V. I., Atrazhev V. V., Dmitriev D. V. // J. Phys. Chem. B. 2024. V. 128. № 26. P. 6376.
15. Лихачев В.Н., Виноградов Г.А., Эрихман Н.С. //Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 3.
16. Takahashi M., Nakamura H., Sachdev S. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 2. P. R744.
17. Marko J.F., Siggia E.D. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8759.
18. Кривнов В.Я., Дмитриев Д.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 29.
19. Haldane F.D.M. // Phys. Rev. Lett 1983. V. 50. № 15. P. 1153.
20. Chen W., Hida K., Sanctuary B.C. // J. Phys. Jpn. 2000. V. 69. № 10. P. 3414.
21. Ливанова Н.В., Правада Е.С., Ковалева Л.А., Попов А.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 43.

IMPACT OF REGIODEFECTS ON POLARIZATION OF FERROELECTRIC POLYMERS AT LOW TEMPERATURES

V. V. Atrazhev, D. V. Dmitriev, V. Ya. Krivnov*, V. I. Sultanov

Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: krivnov@deom.chph.ras.ru

A model is proposed to study the effect of regiodefects on the behavior of ferroelectric polymers in an electric field at low temperatures. Within the framework of the model, it is shown that there is a smooth reorientation of the dipole moments of monomers near the regiodefects, which is in agreement with the data obtained in molecular dynamics (MD) calculations. An analytical expression is obtained for the dependence of the average polarization on temperature, electric field, and concentration of regiodefects. Comparison with MD calculations allows us to estimate the bond stiffness of neighboring monomers and the induced electric field. The quantum version of the proposed model is investigated. It is shown that the ground state is singlet, and excitations can be either gapful or gapless, depending on the parity of the number of monomers between defects. There is a plateau on the zero-temperature magnetization curve.

Keywords: ferroelectric polymers, polyvinylidene fluoride, regiodefect

REFERENCES

1. S. Tasaka, K. Miyasato, M. Yoshikawa, et al., *Ferroelectrics*, **57**, 267 (1984).
<https://doi.org/10.1080/00150198408012768>
2. S. Tasaka, K. Ohishi, N. Inagaki, *Ferroelectrics*, **171**, 203 (1995).
<https://doi.org/10.1080/00150199508018432>
3. A. Wedel, H. von Berlepsch, R. Danz, *Ferroelectrics*, **120**, 253 (1991).
<https://doi.org/10.1080/00150199108008249>
4. J.-H. Bae, S.-H. Chang, *Funct. Compos. Struct.*, **1**, 012003 (2019).
<https://doi.org/10.1088/2631-6331/ab0f48>
5. A.O. Vorobyev, D.E. Kulbakin, S.G. Chistyakov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1316 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060106>
6. L.N. Ignat'eva, V.A. Mashchenko, O.M. Gorbenko, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1330 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060039>
7. V.V. Kochervinskii, O.V. Gradov, M.A. Gradova *Russ. Chem. Rev.* **91**, RCR5037 (2022).
<https://doi.org/10.57634/RCR5037>
8. S.G. Lu, B. Rozic, Z. Kutnjiak, et al., *Integr. Ferroelectr.* **125**, 176 (2011).
<https://doi.org/10.1080/10584587.2011.574491>
9. B. Neese, B. Chu, S.-G. Lu, et al., *Science* **321**, 821, (2008).
<https://doi.org/10.1126/science.1159655>
10. V. Basso, F. Russo, J.-F. Gerard, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 202904 (2013).
<https://doi.org/10.1063/1.4830369>
11. V.I. Sultanov, V.V. Atrazhev, D.V. Dmitriev, et al. *Macromolecules* **54**, 3744 (2021).
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02465>
12. V.I. Sultanov, V.V. Atrazhev, D.V. Dmitriev, *J. Polym. Sci.* **61**, 2091 (2023).
<https://doi.org/10.1002/pol.20230153>
13. N. Anousheh, F. Godey, A. Soldera *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **55**, 419 (2017).
<https://doi.org/10.1002/pola.28407>
14. V. I. Sultanov, V. V. Atrazhev, D. V. Dmitriev, *J. Phys. Chem. B* **128**, 6376 (2024).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.4c00826>
15. V. N. Likhachev, G. A. Vinogradov and N. S. Erikhman, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 391 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120030203>
16. M. Takahashi, H. Nakamura, S. Sachdev *Phys. Rev. B* **54**, R744 (1996).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R744>
17. J.F. Marko, E.D. Siggia, *Macromolecules* **28**, 8759 (1995). <https://doi.org/10.1021/ma00130a008>
18. V.Ya. Krivnov and D.V. Dmitriev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 89 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S199079312101022X>
19. F.D.M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1153>
20. W. Chen, K. Hida, B. C. Sanctuary, *J. Phys. Jpn.* **69**, 3414 (2000).
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.3414>
21. N.M. Livanova, E.S. Pravada, L.A. Kovaleva, A.A. Popov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 738 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030077>