

聚偏氟乙烯 β 相全反式结构链的第一性原理计算*

李吉超 王春雷 钟维烈 薛旭艳 王渊旭

(山东大学物理系, 济南 250100)

(2001 年 7 月 7 日收到, 2001 年 9 月 15 日收到修改稿)

用紧束缚的 Hartree-Fock 自洽场方法对聚偏氟乙烯(PVDF) β 相的全反式结构链进行了第一性原理计算. 在结构方面, 计算得出相邻 F 原子对平均距离为 0.264nm, 相邻 H 原子对平均距离为 0.255nm, 和 F 原子相连的 C 原子的平均距离为 0.260nm, 和 H 原子相连的 C 原子的平均距离为 0.257nm. 电偶极矩方面, 计算得出单体的平均电偶极矩为 $3.98 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (三个单体的链), $4.40 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (六个单体的链), $4.44 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (十一个单体的链). 结构和电偶极矩的计算值与实验值基本符合. 最后预测了全反式链的振动模式.

关键词: 聚偏氟乙烯 β 相全反式结构链, Hartree-Fock 自洽场方法

PACC: 3130, 6100

1. 引言

自从 Kawai^[1]报道了取向后的聚偏氟乙烯(PVDF)材料有很强的压电性之后, 人们又发现了 PVDF 薄膜的热释电性^[2,3]. 由于 PVDF 是由晶态和非晶态两部分组成, 而且有不同的晶型, 很难确定其晶体结构; 另外, 由于压电性和热释电性都是在直流电场处理后才得到的, 所以早期人们认为 PVDF 是一种驻极体. 20 世纪 70 年代末期通过 X 射线、红外谱线以及电滞回线才被证实 PVDF 是一种铁电体^[4].

和其他无机材料相比, PVDF 聚合物材料质轻、价廉、易于加工成大面积薄膜, 特别是经电子照射后电致伸缩系数由照射前的 $-2.1 \sim -2.5 \text{m}^4/\text{C}^2$ 增加到 $Q = -13.5 \text{m}^4/\text{C}^2$, 这对于促动器、传感器、换能器有强大的吸引力^[5]. 因而 PVDF 材料获得广泛应用, 并且被认为有广泛的应用前景. 近年来广大学者对 PVDF 材料作了详细研究. 实验上观察到 PVDF 有 4 种晶型, 分别为 α 相, β 相, γ 相和 δ 相^[4,6]. Lovinger 预测了另外 5 种稳定结构^[7], 但实验上一直没观察到. β 相的 PVDF 极性最强, 是一种铁电体, 它和三氟乙烯的共聚物是由链 $-(\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—})_x\text{—}(\text{—CF}_2\text{—CHF—})_{1-x}\text{—}$ 组成, 这条链在 C—C 键的控制下, F 原子对以 0.26nm 周期排列. 铁电相全反式结构的链以准六角密排的形式平行排列, 属于正角晶

系, 空间点群为 $mm2$ ^[8]. 取向后的样品用粉末衍射的方法得到它的精确的晶格常量 $c = 0.2560 \pm 0.0001 \text{nm}$ ^[9]. 单体 $(\text{CH}_2\text{—CF}_2)$ 的电偶极矩为 CH_2 和 CF_2 的贡献之和, 实验上对总体积中有二分之一为 β 相的 PVDF 进行了电滞回线测量, 得到最大剩余极化为 $0.05 \sim 0.06 \text{C}/\text{m}^2$ ^[4,6]. 为了解释 β 相 PVDF 的极化, 建立了许多模型, 其中“六阱势”模型已被广泛接受^[10], 该模型假设分子晶体中存在一个具有准六度对称的晶格场, 认为这是形成稳定自发极化的原因, 分子链在势场中的旋转以 60° 或 180° 为增量, 势阱所在的位置即为稳定的自发极化方向. 但徐敬等^[11]对偏氟乙烯分子链旋转时势能的变化做了计算, 计算得到的势能曲线有 4 个很高的势垒, 这一计算结果与“六阱势”模型所预言的势能变化存在准六度对称性出现了矛盾. 因此有必要对 β 相 PVDF 的铁电性、自发极化、极化反转做进一步研究.

基于以上原因, 我们用 Gaussian98W 程序中的 Hartree-Fock 自洽场方法对 PVDF 全反式结构的链在结构、电偶极矩和振动频率方面做了一些计算, 本文报道计算结果并进行了讨论.

2. 方 法

我们选取了 Gaussian98W 程序中的紧束缚的 Hartree-Fock 自洽场方法, 近年来用 Gaussian98W 程序

* 国家重点基础研究项目(批准号: G1998061408)资助的课题.

对聚合物和共聚物的研究取得一定的进展,例如刘德胜等^[12]对 PA 和 PPA 三嵌段共聚物的研究,得出了带电态和中性态结构和电荷分布不同, Hartree-Fock 自洽场方法是用电子互斥能平均化对称化的方法来求轨道的具体波函数.略去核的移动不计,多电子体系的哈密顿算符 \hat{H} 可写成如下形式:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1)$$

式中 $\frac{e^2}{r_{ij}}$ 为第 i 个电子和第 j 个电子之间的瞬间互斥作用能. 如果第 j 个电子的波函数 Ψ_j 是已知的, 则第 j 个电子在空间中的概率分布就是 $|\Psi_j|^2$, 而 $-e|\Psi_j|^2$ 就是第 j 个电子在空间的电荷分布, 相当于电子云. 电子云已不是瞬时的单个电子的空间分布电荷图像, 而是单个电子的电荷在空间的平均分布图像. 在 $d\tau$ 空间体积元内, 第 j 个电子的电子云与第 i 个电子的互斥作用为 $\frac{e^2|\Psi_j|^2}{r_{ij}}d\tau_j$, 而第 j 个电子的全部电子云与第 i 个电子的互斥作用能则应是对第 j 个电子云的全部空间积分, 即

$$\nu_{ij} = e^2 \int \frac{|\Psi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j, \quad (2)$$

则这种互斥作用能已不是瞬时的互斥作用能, 而是对 j 电子的空间位置平均化后的结果, 或者说, 是第 j 个电子的平均电场对第 i 个电子互斥作用能. 在考虑 Pauli 原理的基础上, 将 Slater 行列式型的波函数代入体系的哈密顿本征方程中, 利用原子轨道要正交归一化的限制条件应用 Lagrange 不定乘子法求变分积分函数的极值时, 可得出 Hartree-Fock 方程来, 其哈密顿算符如下:

$$\hat{H}_i(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_1} + \sum [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)], \quad (3)$$

式中库仑算符 $\hat{J}_j(1)$ 和交换算符 $\hat{K}_j(1)$ 定义如下:

$$\hat{J}_j(1) = \int \Psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_j(2) d\tau_2, \quad (4)$$

$$\hat{K}_j(1) \Psi_j(1) = \left[\int \Psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_j(2) d\tau_2 \right] \Psi_j(1). \quad (5)$$

我们选取了 STO-3G 型轨道波函数为基函数, Slater 型轨道 (STO) 形式为 $\chi_{nml} = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi)$. Gauss 型轨道 (GTO) 形式为 $\chi_{nml} = X^l Y^m Z^n e^{-\alpha r^2}$. 在计算时两种轨道各有其优缺点, Gaussian98W 提供的

STO-3G 型波基函数是用 Gauss 型波函数近似 Slater 型轨道所得到的轨道波函数. 我们对单体个数不同的 PVDF 的全反式结构链做了结构优化和频率计算以及电偶极矩的计算.

3. 结果与讨论

我们首先对链的结构做了计算(以下表示中 F_n 就是图中的 nF , n 为 F 原子的编号, 对 C, H 原子也同样适用).

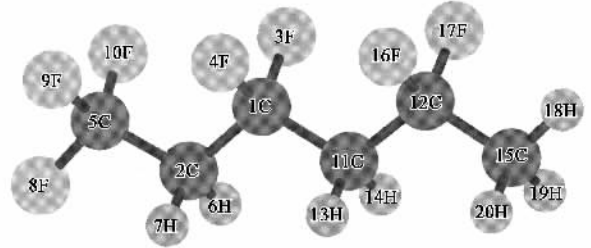


图 1 3 个单体构成的链

图 1 为 3 个单体构成的链的结构, 我们首先对其结构做了优化, 从输出文件中的 distance matrix 中可得到以下数据(单位为 nm).

F 原子对的距离: $9F4F = 0.2641257$, $4F16F = 0.2615891$, $10F3F = 0.2641257$, $3F17F = 0.2615891$;

C 原子的距离: $5C1C = 0.2532138$, $1C12C = 0.2557815$, $2C11C = 0.2511637$, $11C15C = 0.2530661$;

H 原子对的距离: $7H13H = 0.2506986$, $13H20H = 0.256057$, $6H14H = 0.2506986$, $4H19H = 0.256057$.

图 2 为 6 个单体构成的链, 我们对其结构做了优化. 从输出文件中的 distance matrix 中可得到以下数据(单位为 nm):

F 原子对的距离: $34F29F = 0.2642222$, $35F28F = 0.2642222$, $29F22F = 0.2640372$, $28F23F = 0.2640372$, $22F17F = 0.2640436$, $16F23F = 0.2640436$, $11F16F = 0.2641539$, $17F10F = 0.2641539$, $10F5F = 0.2682304$, $11F4F = 0.2682304$;

C 原子的距离: $30C26C = 0.261036$, $26C18C = 0.2609213$, $18C14C = 0.2608531$, $14C6C = 0.2607145$, $6C1C = 0.2607143$, $33C27C = 0.2581911$, $27C21C = 0.2575157$, $21C15C = 0.2574808$, $15C9C = 0.2574636$, $9C2C = 0.2573793$;

H 原子对的距离: $38H32H = 0.2593075$, $32H25H = 0.2550971$, $25H20H = 0.2550500$, $20H13H =$

0.2551430 ,13H8H = 0.2562606 ,37H31H = 0.2593075 ,

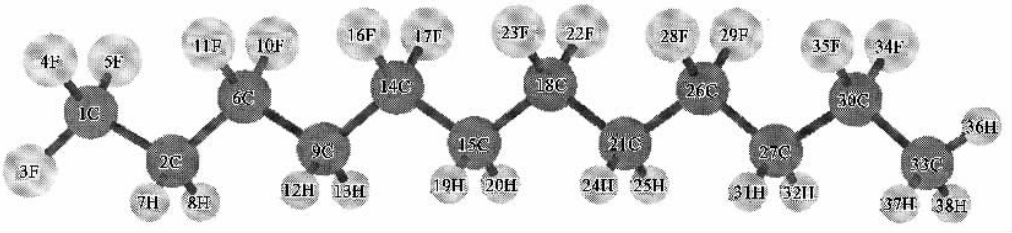


图 2 6 个单体构成的链

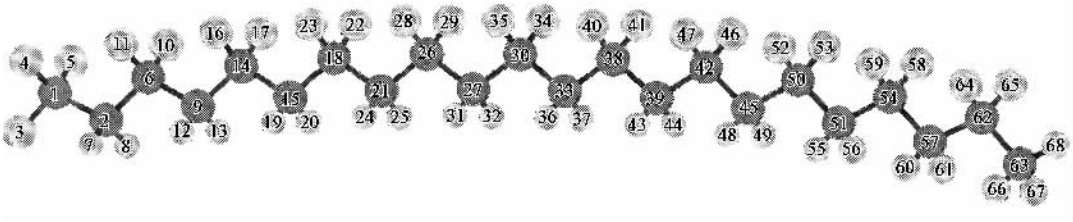


图 3 11 个单体构成的链

19H12H = 0.2551430 ,12H7H = 0.2562606 ,31H24H = 0.2550971 ,24H19H = 0.2550500.

图 3 为 11 个单体构成的链,我们对其结构做了优化(图中省略了元素符号,F,C,H由上至下顺序如图 1),从输出文件中的 distance matrix 中可得到以下数据(单位为 nm):

F 原子对的距离:65F58F = 0.264220 ,64F59F = 0.264244 ,58F53F = 0.264064 ,59F52F = 0.264073 ,46F41F = 0.264040 ,47F40F = 0.264070 ,22F17F = 0.264076 ,28F35F = 0.264048 ,29F34F = 0.264036 ,23F16F = 0.264041 ,10F5F = 0.264140 ,11F4F = 0.268234 ,53F46F = 0.264061 ,52F47F = 0.264089 ,41F34F = 0.264040 ,40F35F = 0.264069 ,29F22F = 0.264017 ,28F23F = 0.264047 ,17F10F = 0.268264 ,16F11F = 0.2064121 ;

C 原子的距离:62C54C = 0.261040 ,54C50C = 0.260957 ,50C42C = 0.260927 ,42C38C = 0.260912 ,38C30C = 0.260903 ,30C26C = 0.260891 ,26C18C = 0.260875 ,18C14C = 0.260835 ,14C6C = 0.260710 ,6C1C = 0.260717 ,63C57C = 0.258179 ,57C51C = 0.257519 ,51C45C = 0.257485 ,45C39C = 0.257487 ,39C33C = 0.257492 ,33C27C = 0.257496 ,27C21C = 0.257499 ,21C15C = 0.257495 ,15C9C = 0.257473 ,9C2C = 0.257378 ;

H 原子对的距离:66H60H = 0.259278 ,67H61H

= 0.259338 ,61H56H = 0.255049 ,60H55H = 0.255114 ,56H49H = 0.255023 ,55H48H = 0.254995 ,48H43H = 0.255055 ,49H44H = 0.254992 ,43H36H = 0.255031 ,44H37H = 0.255059 ,36H31H = 0.255086 ,32H25H = 0.255090 ,24H19H = 0.255124 ,25H20H = 0.255064 ,19H12H = 0.255148 ,20H13H = 0.255181 ,12H7H = 0.256295 ,13H8H = 0.256224 ,37H32H = 0.255025 ,31H24H = 0.255060.

从以上结果可以看出,F 原子对之间的平均距离 0.264nm 基本与实验测出的 0.26nm^[8]相差不多.尤其明显的趋势是,每一条链的中间部分的 F 原子对的距离与实验上测出的 0.26nm 更加靠近,而且随着链的长度增加有更加符合实验值的趋势.而实际的 PVDF 材料中的每一条链都有上千个单体组成,因此除了链两端附近单体外,其余的单体两边的环境条件可认为是相同的,这就对应了我们取得长链的中间部分的单体.所以以上趋势是符合实际情况的.相邻 F 原子对平均距离为 0.264nm,相邻 H 原子对平均距离为 0.255nm,和 F 原子相连的 C 原子的平均距离为 0.260nm,和 H 原子相连的 C 原子的平均距离为 0.257nm.实验上测出相邻单体—(CH₂—CF₂)—之间的距离为 $c = 0.2560 \pm 0.0001 \text{ nm}^{[9]}$.考虑到 C,H,F 原子的质量、键长、键角,那么两相邻单体重心之间的距离和实验数据基本一致.

3 个单体构成的链的电荷分布为(原子的编号

如图1,电荷单位为 e):

1C	0.794136	2C	-0.654611	3F	-0.384558	4F	-0.384558
5C	1.203927	6H	0.289605	7H	0.289605	8F	-0.397053
9F	-0.380444	10F	-0.380444	11C	-0.572356	12C	0.761113
13H	0.265959	14H	0.265959	15C	-0.650942	16F	-0.394234
17F	-0.394234	18H	0.263567	19H	0.229783	20H	0.229783

其电偶极矩为 3.5836Debye,由此可得到每一个单体的平均电偶极矩为 $3.98 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$. 6 个单体构成的链的电荷分布为(原子的编号如图 2,电荷单位为 e):

1C	0.429104	2C	-0.161497	3F	-0.153856	4F	-0.148537
5F	-0.148537	6C	0.300681	7H	0.086499	8H	0.086499
9C	-0.151032	10F	-0.149120	11F	-0.149120	12H	0.077757
13H	0.077757	14C	0.300119	15C	-0.151524	16F	-0.149845
17F	-0.149845	18C	0.299907	19H	0.076174	20H	0.076174
21C	-0.151601	22F	-0.150212	23F	-0.150212	24H	0.075758
25H	0.075758	26C	0.299235	27C	-0.151855	28F	-0.151191
29F	-0.151191	30C	0.301309	31H	0.075525	32H	0.075525
33C	-0.205904	34F	-0.157306	35F	-0.157306	36H	0.079378
37H	0.073267						

电偶极矩为 7.9179Debye,由此可得到每一个单体的平均电偶极矩为 $4.40 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$. 11 个单体构成的链的电荷分布为(原子的编号如图 3,电荷单位为 e):

1C	0.429157	2C	-0.161502	3F	-0.153831	4F	-0.148435
5F	-0.148450	6C	0.300737	7H	0.086447	8H	0.086425
9C	-0.151019	10F	-0.148989	11F	-0.148980	12H	0.077674
13H	0.077660	14C	0.300232	15C	-0.151499	16F	-0.149599
17F	-0.149606	18C	0.300183	19H	0.076062	20H	0.076053
21C	-0.151534	22F	-0.149690	23F	-0.149694	24H	0.075636
25H	0.075627	26C	0.300157	27C	-0.151546	28F	-0.149706
29F	-0.149708	30C	0.300147	31H	0.075486	32H	0.075482
33C	-0.151547	34F	-0.149719	35F	-0.149727	36H	0.075430
37H	0.075426	38C	0.300120	39C	-0.151557	40F	-0.149766
41F	-0.149764	42C	0.300068	43H	0.075419	44H	0.075419
45C	-0.151570	46F	-0.149865	47F	-0.149878	48H	0.075430
49H	0.075430	50C	0.299903	51C	-0.151611	52F	-0.150158
53F	-0.150152	54C	0.299253	55H	0.075434	56H	0.075440
57C	-0.151857	58F	-0.151124	59F	-0.151141	60H	0.075350
61H	0.075358	62C	0.301315	63C	-0.205914	64F	-0.157262
65F	-0.157252	66H	0.073150	67H	0.073175	68H	0.079366

电偶极矩为 14.634Debye,由此可得到每一个单体的平均电偶极矩为 $4.44 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$.

由以上数据可以看到,F 原子带负电荷,H 原子带正电荷,和 F 原子相连的 C 原子带正电荷,和 H 原子相连的 C 原子带负电荷.在一个单体(CH_2CF_2)中, CH_2 的电偶极矩由 C 原子指向两 H 原子中点的

方向, CF_2 的电偶极矩由两 F 原子中点指向 C 原子,而整个单体的电偶极矩为 CH_2 和 CF_2 的贡献之和.由以上分析可知,在图 1—图 3 中整个单体的电偶极矩方向由上而下,这就验证了在准六角密排结构中极化方向沿 b 轴方向.在实验上通过电滞回线测得最大剩余极化为 $0.5\text{—}0.6 \text{C} \cdot \text{m}^{-2[4,6]}$,如果总体积

中有一半是 β 相,这就要求每一个单体的电偶极矩为 $5.4 \times 10^{-30} \sim 6.5 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$,我们计算的结果与这数值符合的较好,并且随着链长的增加单体的电偶极矩有增加的趋势(3个单体的链为 $3.98 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$;6个单体的链为 $4.40 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$;11个单体的链为 $4.44 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$).而实际的 PVDF 材料中的链至少有上千个单体,如果有条件计算这么长的链,计算值会与实验值符合的更好.

我们对由 6 个单体组成的链做了频率计算,由此预测了链振动模式,列于表 1.

表 1 6 个单体构成的链的振动模式

振动模式	振动频率 ν/cm^{-1}	相对强度 I	振动模式	振动频率 ν/cm^{-1}	相对强度 I
1	296.6	0.01	19	1466.4	0.01
2	492.8	0.30	20	1491.2	0.02
3	500.8	0.09	21	1518.2	0.03
4	502.2	0.07	22	1542.5	0.11
5	512.2	0.01	23*	1558.2	1.00
6	520.7	0.02	24	1576.5	0.63
7	530.0	0.03	25	1593.9	0.58
8	540.8	0.01	26	1606.4	0.02
9	576.4	0.05	27	1622.9	0.01
10	643.8	0.02	28	1630.3	0.01
11	735.3	0.01	29	1638.1	0.1
12	970.8	0.01	30	1643.5	0.03
13	1242.7	0.66	31	1644.8	0.46
14	1250.3	0.01	32	1708.7	0.02
15	1259.9	0.03	33	1779.1	0.01
16	1354.2	0.10	34	3624.9	0.01
17	1392.5	0.33	35	3747.9	0.01
18	1446.4	0.01	36**	15.5	0.00

由表 1 中可以看出:第 23 种振动模式相对强度最大(表 1 中 23*),由表 1 中振动频率值可推得波长为 $6.4 \times 10^{-6} \text{ m}$.其振动模式为 F 原子、H 原子以及和 H 原子相连的 C 原子基本不动,而和 F 原子相

连的 C 原子上下振动,C—F 键的键长和 F—C—F 键角随之变化,单体的电偶极矩随之变化,链的电偶极矩对时间的导数的单位矢量垂直于链的方向,即电偶极矩在垂直于链的方向变化,我们推测,振动剧烈程度随着温度不同而变化,和 F 原子相连的 C 原子的平衡位置也会随之变化,因此每条链的电偶极矩也会随之变化,故宏观上的自发极化也会随着温度而变化,这就从微观角度说明了自发极化是随温度变化的.另外,还有一种振动模式(表 1 中 36**)是以和 F 相连的 C 原子所在直线为轴线,两端向相反的方向旋转,中间部位基本不动.Dvey-Aharon 提出 PVDF 极化时每一条链的反转是通过旋转波(twist wave)沿链传播实现的^[13].我们认为,当有外场存在时,可能激发了这种振动,产生旋转波,最终造成极化反转.

4. 结 论

本文首先利用紧束缚的 Hartree-Fock 自洽场方法对 β 相 PVDF 的全反式链做了结构优化计算,计算得到的结果:相邻 F 原子对平均距离为 0.264 nm ;相邻 H 原子对平均距离为 0.255 nm ;和 F 原子相连的 C 原子的平均距离为 0.260 nm ;和 H 原子相连的 C 原子的平均距离为 0.257 nm .这些结果和实验上已经测得:相邻 F 原子对的距离为 0.26 nm ;相邻单体的距离为 $c = (0.2560 \pm 0.0001) \text{ nm}$ 基本相符.在此基础上我们又对全反式链的单体的平均电偶极矩做了计算,我们得到了以下结果: $3.98 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ (3 个单体的链); $4.40 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ (6 个单体的链); $4.44 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ (11 个单体的链).这些结果和由实验数据推得的单体电偶极矩 $5.4 \times 10^{-30} \sim 6.5 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 基本一致.全反式链的电偶极矩是 PVDF 存在自发极化的微观原因.最后我们通过计算全反式链的频率得到了全式链几种振动模式,并且从微观上解释了自发极化随温度变化的原因.

- [1] Kawai D H 1969 *Japn. J. Appl. Phys.* **8** 975
 [2] Bergman J G, Mcfee J H and Crane G F 1971 *Appl. Phys. Lett.*, **18** 203
 [3] Nakamura K and Wada Y 1971 *Polymer. Sci. A* **29** 161
 [4] Kepler R G and Anderson R A 1992 *Adv. Phys.* **41** 1
 [5] Zhang Q M, Bharti V and Zhao X 1998 *Science* **280** 2101

- [6] Furukawa T 1990 *Ferroelectrics* **104** 229
 [7] Karrasawa R K N and Goddard W A 1992 *Macromolecules* **25** 7268
 [8] Legrand J F 1998 *Ferroelectrics* **91** 303
 [9] Bellet-Amalric E and Flegrand J 1998 *Eur. Phys. J. B* **3** 225
 [10] Broadhurst M G and Tpavis G 1981 *Ferroelectrics* **32** 177
 [11] Xu J, Li J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1930 (in Chinese) 徐 敬、

- 李 杰 1999 物理学报 **48** 1930] [13] Davey-Aharon H , Sluckin T J and Taylor P L 1978 *Phys. Rev. B* **21**
 [12] Liou D S , Wang L X , Chen Y X *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 3700
 1763 (in Chinese] 刘德胜、王鹿霞、陈延学等 2001 物理学报
50 1763]

First principles calculation for all-trans chain of β -phase of poly(vinylidene fluoride)*

Li Ji-Chao Wang Chun-Lei Zhong Wei-Lie Xue Xu-Yan Wang Yuan-Xu

(Department of Physics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 7 July 2001 ; revised manuscript received 15 September 2001)

Abstract

We have conducted first principles calculation for all-trans chain of β -phase of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with the restricted Hartree-Fock self-consistent field method. As for the structure , we have obtained the result that the average distance of the adjacent F atom couple is 0.264nm ; the average distance of adjacent H atom couple is 0.255nm ; the average distance of adjacent C atom bonding with F atom is 0.260nm ; the average distance of adjacent C atom bonding with H atom is 0.257nm. For the dipole moment , we have obtained the average dipole moment of a monomer unit : $3.98 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ (3-monomer chain) $4.40 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ (6-monomer chain) $4.44 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ (11-monomer chain). The calculated results for the structure and dipole moment are consistent with the experimental results. Finally we forecast the vibration model of all trans chains .

Keywords : chain of β -phase of poly(vinylidene fluoride) , Hartree-Fock self consistent field method

PACC : 3030 , 6100

* Project supported by the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G1998061408).