

# 聚偏氟乙烯分子链旋转时势能的变化<sup>\*</sup>

徐 敬 李 杰

(同济大学物理系; 波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(1998 年 12 月 21 日收到; 1999 年 3 月 16 日收到修改稿)

计算了聚偏氟乙烯分子链旋转时势能的变化. 结果显示, 当中心分子链旋转而其它链静止不动时, 计算得到的势能曲线有 4 个很高的势垒, 这些势垒来源于中心分子链和最近邻分子链中的氟原子对的“空间位阻”效应. 这一结果与“六阱势”模型预言的势能变化存在准六度对称性相矛盾. 计算结果表明, 如果中心分子链和周围分子链同步旋转, 势垒高度将极大地降低. 另外, 极化反转时晶格常数发生变化. 最后得到的势垒高度约为 7.5 kJ/mol. 与室温下的分子热运动的能量(约 2.5 kJ/mol)相比, 这样的“浅”势阱不足以锁定分子偶极矩形成稳定的自发极化方向. 推得有机铁电材料自发极化的形成必然有其它外界因素参加.

PACC: 7780

## 1 引 言

1969 年, Kawaf<sup>[1]</sup>发现有机高分子材料 poly(vinylidene fluoride) (简称 PVDF) 具有很强的压电效应. 1971 年, Bergman<sup>[2]</sup>和 Wada<sup>[3]</sup>等发现 PVDF 薄膜也具有热释电性, 不久又发现 PVDF 的一些共聚物的自发极化在外场作用下能够反转, 即存在铁电性. 且这种有机共聚物也具有居里相变点<sup>[4]</sup>, 当温度高于居里温度时其铁电性消失. 与无机材料相比, 聚合物材料质轻、价廉, 易于加工成大面积的薄膜, 而且制成的压电换能器响应频率宽、响应时间短, 因而获得了广泛应用, 并被认为是具有更大的潜在应用前景. 有机压电、热释电和铁电效应的发现被认为是机电换能器领域发展的重要里程碑<sup>[5,6]</sup>.

在此之前, 一般认为压电、热释电和铁电效应是单晶和陶瓷才具有的性质. 从固体物理的观点来看, 只有属于没有中心反演对称性点群的晶体才可能具有压电性; 其中具有自发极化的晶体可以有热释电性; 而唯有自发极化能在电场下反转的热释电晶体才具有铁电性. 有机高分子材料如 PVDF, 是结构非常复杂的分子晶体, 因而其压电、热释电和铁电效应必然有别于无机晶体的相应性质. 对这种有机压电、热释电和铁电效应的机理探讨, 吸引了众多研究者的兴趣.

在 PVDF 及其共聚物的理论研究方面, 人们所关心的重点之一是它的极化反转机理. 红外实验显示, 分子链在极化过程中发生旋转. 根据 X 衍射数据得出的 PVDF 晶体结构的准六度对称性, 在理论上假设分子旋转时势能变化的曲线也具有准六度对称性. 这一理论及此后发展的其它理论<sup>[7,8]</sup>都假设在分子晶体中存在一个具有准六度对称性的晶格

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 59573020)资助的课题.

场, 认为这一晶格场是形成稳定自发极化的原因. 分子链在势场中的旋转以  $60^\circ$  或  $180^\circ$  为增量, 势阱所在的位置即为稳定的自发极化方向. 这一模型被称为“六阱势”(six-site potential)模型, 是一个被广泛接受的理论模型, 常被作为进一步解释有机铁电现象的基础<sup>[9]</sup>.

本文作者在前期工作中, 将扫描隧道显微术(STM)引入有机共聚物铁电性能的研究<sup>[10, 11]</sup>, 用 STM 的探针精确地探测在外电场激发下样品表面的振动信号. 由于 STM 在纳米尺度上的横向分辨率, 这项“局域压电振动”探测技术成功地探测了尺度小于 10 nm 的单个片状晶畴的压电性能, 并将其与周围的非晶畴的性能清晰地区分出来. 这项技术又进一步被用来研究铁电共聚物的极化反转过程<sup>[12]</sup>, 并使之与六阱势理论及其它现存理论模型的预言对比. 例如对于一个未极化的样品, 六阱势理论预言, 虽然共聚物在宏观上无压电效应, 但在晶粒尺度上应具有压电性. 与这一理论预言相反, 直接的 STM 研究表明未极化的铁电共聚物完全没有压电效应, 不仅在宏观上没有压电效应, 就是在晶粒尺度上也观察不到任何自发极化存在的痕迹. 实验表明, 极化前样品处于一种非极化态, 这一状态是和六阱势理论的预言矛盾的. 又例如, 现有理论预言 PVDF 薄膜中, 唯有晶畴才有压电性. 然而, STM 实验<sup>[11]</sup>揭示非晶畴同样有压电性, 而且在室温下其自发极化可以在外电场作用下反向. 因此, STM 的实验观察要求我们对有机铁电共聚物极化反转过程的机理作进一步探讨.

为了加深对极化反转过程的理解, 我们认为需要对分子旋转时势能的变化作进一步研究. 尽管分子链间相互作用势难以用实验方法直接测量, 但可以加以计算. 这一作用势包括 van der Waals 作用和静电相互作用两项贡献. 在早期的计算中<sup>[13]</sup>, 分子链间的静电相互作用仅考虑了偶极子-偶极子相互作用. 由于近邻的偶极子间距与偶极子本身尺度为同一数量级, 因而这种计算可能引入较大误差. 近来, Karasawa 等<sup>[14]</sup>为了模拟分子构型和研究相变, 详细计算了 PVDF 晶体的各种力常数, 包括在分子链上每个原子上的“部分电荷”值, 这为我们计算 PVDF 分子旋转势能曲线提供了基础. 本文报道有关计算结果并进行了讨论.

## 2 计算模型

PVDF 分子由  $\text{CH}_2-\text{CF}_2$  单体聚合而成, 存在  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  等多种晶相. 本文计算的是具有强烈自发极化的  $\beta$  相晶体.

形貌研究表明, PVDF 及其共聚物的晶体具有高度周期性的结构. 例如, 这种材料的电子衍射图像<sup>[15]</sup>展现了非常尖锐的衍射斑点, 而且一直延伸到高次衍射. 另外, 我们早期的 STM 研究也直接观察到了规则的菱形片状畴<sup>[10]</sup>. 这些实验事实证明, 相邻的分子层之间是外延生长的, 在一个晶畴内, 分子链的排列具有极高的周期性.

$\beta$ -PVDF 晶体的结构如图 1 所示. 这是一个底心正交晶体, 其每个晶胞包含两个  $[\text{CH}_2-\text{CF}_2]$  单元. 基矢  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  的大小分别为 0.861, 0.472, 0.256 nm. 根据这些数据, 中心分子链与最近邻和次近邻的分子链距离几乎相同(相差不到 0.1%), 因而可认为晶格具有准六度对称性.

在本文的计算中,假定分子链作刚性旋转(即分子链本身不发生扭转),并忽略分子链的折叠对势能变化的影响.计算的势能包括 Coulomb 作用和 van der Waals 作用两项贡献.

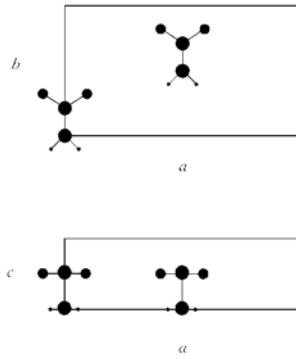


图1  $\beta$ -PVDF 晶体原胞中分子链的排列 ●为 C 原子, •为 F 原子, •为 H 原子

### 3 计算方法

Coulomb 势表达式为<sup>[16]</sup>

$$V_C = \frac{1}{2} \sum_{L, i, j} \frac{Q_{ij}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|}, \quad (1)$$

式中  $Q_{ij} = C_u / q_i q_j$ , 其中  $q_i$  和  $q_j$  是原子  $i$  和  $j$  的部分电荷值,  $C_u$  是单位换算常数, 当距离单位为 nm, 能量单位为 kJ/mol 时,  $C_u = 138.9359$ . (在计算原子对之间的 Coulomb 势时, 表达式中不应包括相对介电常数  $\epsilon / \epsilon_0$ <sup>[17]</sup>.)  $\mathbf{r}_i$  和  $\mathbf{r}_j$  分别表示原子  $i$  和  $j$  的位置矢量,  $\mathbf{R}_L$  是原胞  $L$  的格矢. 求和  $i$  遍及  $L = 0$  的原胞中所有原子; 求和  $j$  遍及原胞  $L$  中所有原子, 但当  $L = 0$  时,  $i \neq j$ ; 求和  $L$  遍及所有原胞.

由于库仑作用收敛非常慢, 因而我们采用了 Ewald 的加速格子求和收敛的方法<sup>[8]</sup>. 这个方法最初是 Ewald 在 1921 年计算距离反比作用函数时引入的, Nijboer 和 de Wette<sup>[19]</sup> 将此方法推广到与距离的  $n$  次方成反比的作用函数计算中, Williams<sup>[17]</sup> 则推导出了在原胞中有多个原子时的计算公式. Karasawa 和 Goddard III<sup>[14]</sup> 将该方法用于计算 PVDF 晶体的结构参数、分子振动频率以及晶体的弹性、介电、压电性能.

该方法引入辅助函数  $\Phi(r) = \text{erfc}(r/\eta) = 1 - \text{erf}(r/\eta)$  后, 得到

$$V_C = \frac{1}{2} \sum_{L, i, j} \frac{Q_{ij} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|/\eta)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|} + \frac{1}{2} \sum_{L, i, j} \frac{Q_{ij} [1 - \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|/\eta)]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|}, \quad (2)$$

其中 erf 是误差函数. 对 (2) 式等号右端第二项作 Fourier 变换<sup>[16]</sup> 可得

$$V_C = \frac{1}{2\eta} \sum_{L, i, j} Q_{ij} \frac{\text{erfc}(a)}{a} + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{h}} S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) h^{-2} e^{-b^2} - \frac{1}{\sqrt{\pi}\eta} \sum_i Q_{ii}, \quad (3)$$

式中  $a = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|/\eta$ ,  $b = \frac{1}{2} h \eta$ ,  $\mathbf{h}$  是倒格矢,  $h = |\mathbf{h}|$ ,  $\Omega$  是原胞体积.

$$S(\mathbf{h}) = \left[ \frac{C_u}{\varepsilon} \right]^{1/2} \sum_j q_j e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j},$$

$$S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) = \sum_{i,j} Q_{ij} \cos[\mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)].$$

$\eta$  是一个可供选择的参数, 其选择会影响到求和的收敛速度. 在本文的计算中, 我们选择  $\eta = 0.7016 \text{ nm}$ .

计算中用到的 C, H, F 原子的部分原子电荷值直接引用 Karasawa 等<sup>[14]</sup> 的计算

值:  $Q_{\text{CH}} = -0.54$ ,  $Q_{\text{H}} = +0.18$ ,  $Q_{\text{CF}} = -0.26$ ,  $Q_{\text{F}} = -0.26$ , 下标 CH 和 CF 分别表示与 H 原子和 F 原子键合的 C 原子. 其它的晶体参数(键角、键长)列于表 1.

由于 van der Waals 力是短程作用力, 本文采用下面的公式<sup>[20]</sup> 计算. 原子  $i$  和  $j$  之间 van der Waals 势为

$$E_{\text{vdW}ij} = \varepsilon_{ij} \{ A_{ij} \exp[\zeta_{ij}(1 - \rho_{ij})] - B_{ij} \rho_{ij}^6 \}, \quad (4)$$

式中  $\rho_{ij} = R_{ij}/r_{ij}$ ,  $A_{ij} = 6/(\zeta_{ij} - 6)$ ,  $B_{ij} = \zeta_{ij}/(\zeta_{ij} - 6)$ , 其中  $r_{ij}$  是原子  $i$  和  $j$  的平均 van der Waals 半径,  $\zeta_{ij}$  是缩放比例系数,  $\varepsilon_{ij}$  是 van der Waals 结合能,  $R_{ij}$  是两原子间距. 所以总的 van der Waals 势为

$$V_{\text{vdW}} = \sum_{L, i, j} E_{\text{vdW}Lij} = \sum_{L, i, j} \varepsilon_{ij} \{ A_{ij} \exp[\zeta_{ij}(1 - \rho_{Lij})] - B_{ij} \rho_{Lij}^6 \}, \quad (5)$$

式中  $\rho_{Lij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L|/R_{ij}$ .

计算选用的参数<sup>[14]</sup> 列于表 2, 在计算不同种类原子之间的 van der Waals 作用时, 则应用几何平均率, 导出相应的力常数.

本文计算的势能只包括分子链间的相互作用, 而(3)和(5)式中的势能求和表达式中则同时包含了中心原胞中原子与同一分子链中其它原胞中原子的相互作用. 由于中心分子链作刚性旋转, 故分子链内原子间相互作用保持为一常数. 这一常数从最后计算结果中扣除.

选取  $\eta = 0.7016 \text{ nm}$ , 此时计算中实空间的求和取到  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L| \leq 4 \text{ nm}$ , 而倒格子空间中求和取到  $h \leq 50 \text{ nm}^{-1}$ , 这时  $V_C$  和  $V_{\text{vdW}}$  已收敛到误差远小于  $10^{-3} \text{ kJ/mol}$ .

## 4 计算结果

### 4.1 中心分子链旋转而周围的链固定时的势能变化

首先计算中心分子链旋转而周围所有链固定不动时势能随旋转角度的变化, 并分别计算了 van der Waals 作用与 Coulomb 作用的贡献, 结果示于图 2. 其中曲线  $a$  代表 van der Waals 势(公式(4))随角度的变化, 曲线  $b$  代表 Coulomb 势(公式(3))随角度的变化. 计算结果表明, 与 van der Waals 作用相比, Coulomb 作用贡献很小. 在 van der Waals 势中

表 1 晶体的键角、键长

|       | 键角/(°)   |     | 键长/nm   |
|-------|----------|-----|---------|
| H—C—H | 116.4161 | C—C | 0.15242 |
| C—C—C | 117.8    | C—H | 0.10789 |
| F—C—F | 109.5665 | C—F | 0.13457 |

表 2 计算选用的参数

|   | $\gamma$ | $\varepsilon$ | $\zeta$ |
|---|----------|---------------|---------|
| C | 3.8837   | 0.0844        | 12.0    |
| H | 3.1975   | 0.016         | 11.8    |
| F | 3.5380   | 0.0211        | 16.0    |

有 4 个非常明显的势垒, 峰值高达  $63 \text{ kJ/mol}$  (势垒高度指某势能极大值与其相邻的势能极小值的差值). 进一步的分析表明, 这些峰值几乎完全来源于中心原胞中的一个 F 原子与最近邻分子链上的相应 F 原子之间的 van der Waals 相互作用. 图 3 将体系的总的 van der Waals 势 (用虚线表示) 与一对相邻分子链上的 F 原子对的贡献 (用实心圆点表示) 比较, 说明图 2 中的 4 个势能峰值几乎完全来自最靠近的 F 原子之间的“空间位阻”效应 (steric effect).

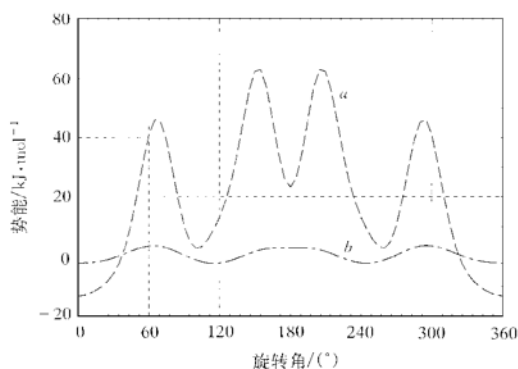


图 2 中心分子链旋转而周围所有链固定不动时的分子链间的势能随旋转角度的变化 曲线 *a* 为 van der Waals 作用, 曲线 *b* 为 Coulomb 作用

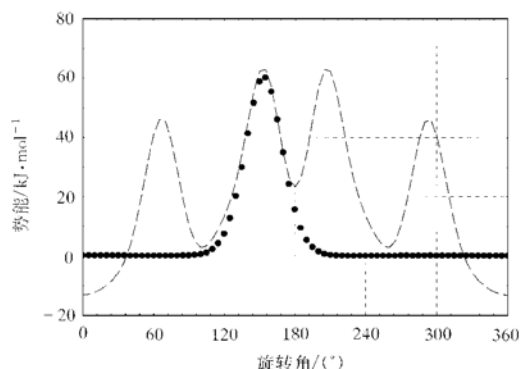


图 3 “空间位阻”效应 实心圆点表示中心原胞中的一个 F 原子与最近邻分子链中的相应 F 原子间 van der Waals 作用随角度的变化; 虚线即图 2 中的曲线 *a*.

## 4.2 所有分子链同步旋转时的势能变化

当所有分子链同时同步旋转情况下的势能变化, 计算结果示于图 4 和图 5. 图 4 中曲线 *a* 和曲线 *b* 分别对应图 2 中相同标号的曲线. 对比图 4 和图 2, 可以看到同步旋转使势垒高度大大降低 (这是由于最近邻的 F 原子对的距离在分子链同步旋转时不会小于相应的 van der Waals 半径之和). 图 5 曲线为 van der Waals 作用与 Coulomb 作用的叠加, 此时

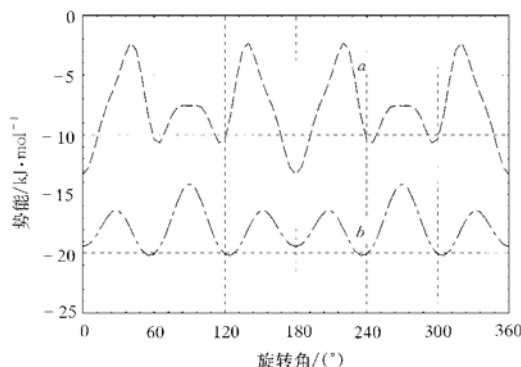


图 4 中心分子链和周围所有分子链同步旋转时, 分子链间的势能随旋转角度的变化曲线 曲线 *a* 和曲线 *b* 分别对应图 2 中相同标号的曲线

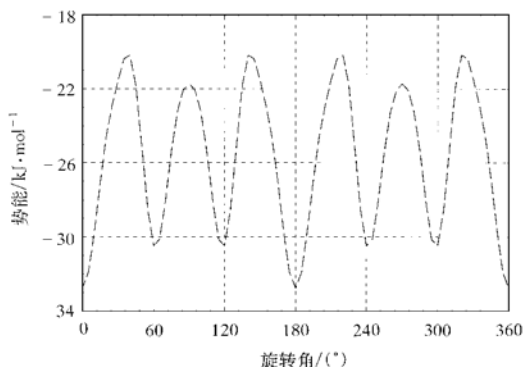


图 5 中心分子链和周围所有分子链同步旋转时, 分子链间的总势能随旋转角度的变化曲线

总的势垒高度仅为 12 kJ/mol.

### 4.3 晶格常数 $b$ 的变化

在考虑所有分子链同时同步旋转的同时, 允许晶格常数  $b$  变化, 以寻求总能量极小的位置. 图 6 是在  $40^\circ$  位置上总势能对晶格常数  $b$  的依赖关系. 可以看到, 晶格常数变化范围可以达到 10% 以上, 而势能变化幅度在 4—8 kJ/mol. 图 7 所示为在不同角度下最终计算结果. 与图 5 相比, 可见到总势垒高度进一步降低, 最大的势垒高度约为 7.5 kJ/mol.

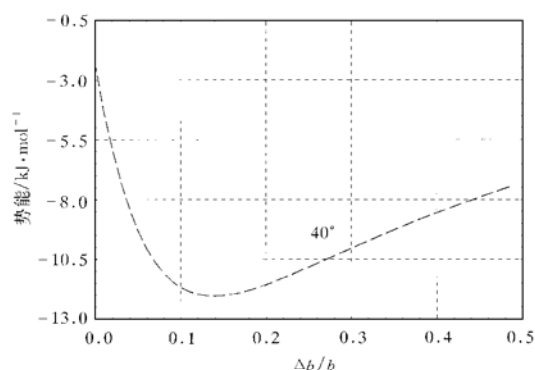


图 6  $40^\circ$  位置上的总势能随晶格常数  $b$  的改变而变化

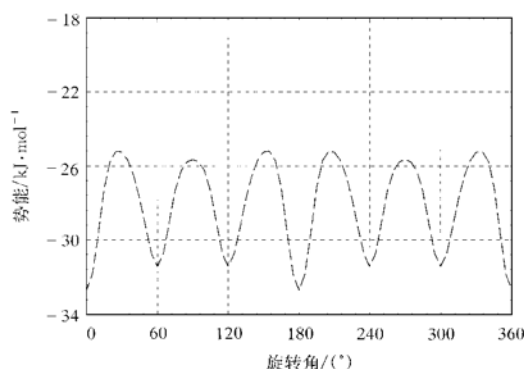


图 7 在同步旋转所有分子链时, 允许晶格常数  $b$  变化情况下的最终计算结果

## 5 结果和讨论

### 5.1 计算模型和计算误差

本文计算的根据主要是 Karasawa 等<sup>[14]</sup>用量子化学的从头计算方法求得的原子部分电荷值. Karasawa 等也计算了 PVDF 的其它各种力常数, 如 van der Waals 常数. 这些常数被用于晶体结构和相变的计算<sup>[20]</sup>, 也为我们的计算工作提供了必要的数据.

在本文的计算模型中, 假定分子链作刚性旋转. 因为假如分子链可以扭转, C 原子之间的共价键会发生变化, 因而势垒高度将进一步上升. 从能量的观点看, 分子链作刚性旋转的假设更加合理.

另外, 与以前其它的理论模型一样, 在本文的计算模型中, 实验上假定了分子链是无限长的, 即忽略了分子折叠的影响, 这无疑会给计算结果带来误差. 但是, 根据 Karasawa 等<sup>[14]</sup>计算的扭转势能曲线, 可以估算这一误差约为 0.4 kJ/mol, 即约为势能总值的 5% 左右, 这一误差不会影响下面的主要结论.

### 5.2 中心分子链旋转而周围其它分子链保持不动的可能性

本文的计算表明, 如果单是中心分子链旋转而其它链保持不动, 则需要克服非常高的势垒, 而且这一势垒几乎完全来自于相邻分子链上相应 F 原子的“空间位阻”效应. 计算

结果(图 2)还表明势能变化曲线只有 4 个势垒,而不是“六阱势”理论所预言的 6 个势垒.与图 4 相比,单一分子链旋转时的势垒要远远高于所有分子链同步旋转时的势垒.所以从能量观点看,单一分子链发生旋转,周围其它链不动的图像是不太可能的.

### 5.3 极化反转过程伴随有晶格常数的变化

由于在分子晶体中,分子链之间的作用也是以 van der Waals 作用为主,因而我们认为在极化反转过程中晶格常数可能发生变化;而本文的计算结果也证明适当改变  $b$  的大小可以降低势垒高度.因此,本文的研究表明有机铁电共聚物极化反转过程应伴随有晶格常数的变化,其中沿  $b$  轴方向的形变可能高达 10% 以上.

### 5.4 稳定的自发极化不可能由分子链旋转产生的势阱锁定

本文最后的计算结果表明总的势垒高度只有约 7.5 kJ/mol. 与室温下的分子热运动的能量(约为 2.5 kJ/mol)相比,我们认为这种“浅势阱”不足以锁定分子偶极矩而形成稳定的自发极化状态.因此推论,有机铁电材料的自发极化形成必然有其它外界因素的参加.这一结论与文献[21]提出的自发极化需要电荷锁定的假设一致.

### 5.5 非极化样品的极化和非晶畴的极化效应

根据“六阱势”理论,在一个片状晶粒范围内(或在一个晶畴内),分子偶极矩的方向由晶格场锁定.在整个晶畴内,分子偶极矩平行排列.因此,在晶畴尺度上,未极化的 PVDF 具有自发极化.但因各晶畴的自发极化无规取向,因而在宏观尺度上自发极化效果相互抵消.然而,如果探测手段具有纳米尺度的横向分辨率,实验就应当探测到自发极化,而且能探测到理论预言的  $60^\circ$  或  $180^\circ$  畴壁.但这一理论预言与 STM 实验事实完全矛盾.

根据计算结果,我们认为非极化的样品,即使在片状畴的尺度上,也不具有自发极化.而极化后样品的自发极化方向也不是由晶畴的晶格场确定的,而是由其它外界因素决定的,例如由从电极注入的电荷锁定的.我们的模型给 STM 实验事实结果一种可能的解释.

同样,根据六阱势理论,自发极化仅来源于晶畴.非晶畴由于不具有对称性,因而不可能使分子偶极矩平行取向,故非晶畴不应具有自发极化.这一理论预言同样与实验事实矛盾.根据计算结果,我们认为分子偶极矩不靠晶格场定向,因而非晶畴同样可以具有自发极化,而且非晶畴的自发极化方向同样可在外场作用下反向.

### 5.6 结论

总之,我们认为浅阱势模型给 STM 实验结果以合理的解释,也反映了有机铁电效应与无机铁电效应的一个本质区别.

- [1] H. Kawai, *Japan J. Appl. Phys.*, **8**(1969), 975.
- [2] J. G. Bergman, J. H. McFee, G. F. Crane, *Appl. Phys. Lett.*, **18**(1971), 203.
- [3] K. Nakamura, Y. Wada, *J. Polym. Sci.*, **A29**(1971), 161.
- [4] A. J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa, M. G. Broadhurst, *Macromolecules*, **15**(1982), 323.
- [5] T. Farukawa, *Ferroelectrics*, **104**(1992), 229.

- [ 6 ] T. T. Wang, J. M. Herbert, A. M. Glass, *The Applications of Ferroelectric Polymers* (Blackie and Son Ltd., London, 1988), ch. 1—5.
- [ 7 ] H. Dvey-Aharon, T. J. Sluckin, P. L. Taylor, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 3700.
- [ 8 ] D. H. Reneker, J. Mazur, *Polymer*, **126**(1985), 821.
- [ 9 ] M. G. Broadhurst, G. T. Davis, *Ferroelectrics*, **32**(1981), 177.
- [ 10 ] Lǐ jié, The Study of the Switching Process in Ferroelectric Polymers (Hertung-Gorre Verlag, Konstanz, 1994).
- [ 11 ] Lǐ jié, C. Baur, B. Koslowski, K. Dransfeld, *Physica*, **B204**(1995), 318.
- [ 12 ] Lǐ jié, P. R. Lu, K. Dransfeld, The Study of Non-linear Vibration of a Ferroelectric Copolymer, (14th International Symposium on Non-linear Acoustic, Nanjing, 1996).
- [ 13 ] R. Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Polymer Journal*, **3**(1972), 591.
- [ 14 ] N. Karasawa, W. A. Goddard III, *Macromolecules*, **125**(1992), 7268.
- [ 15 ] H. Ohgashi, S. Akama, K. Koga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), 2144.
- [ 16 ] N. Karasawa, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **93**(1989), 7320.
- [ 17 ] D. E. Williams, Crystal Cohesion and Conformational Energies, ed. Metzger R. M. (Spring-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981), pp. 3—40.
- [ 18 ] M. P. Tosi, *Solid State Phys.*, **16**(1964), 107.
- [ 19 ] B. R. A. Nijboer, F. W. de Wette, *Physica*, **23**(1957), 309.
- [ 20 ] K. Tashiro, Y. Abe, M. Kobayashi, *Ferroelectrics*, **171**(1995), 281.
- [ 21 ] M. Womes, E. Bihler, W. Eisenmenger, *IEEE Tran. Electr. Insul.*, **24**(1989), 461.

## VARIATION OF INTERCHAIN POTENTIAL DURING MOLECULAR CHAIN ROTATION IN POLY ( VINYLIDENE FLUORIDE ) \*

XU JING LI JIE

( Department of Physics; Phd Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092 )

( Received 21 December 1998; revised manuscript received 16 March 1999 )

### ABSTRACT

The variation of interchain potential in poly(vinylidene fluoride) polymer during chain rotation was calculated. In the case that center chain rotates while all other chains keep static as discussed by “six-site-potential” theory, the potential curves show four high potential barriers owing to the steric effect of fluorine atom from adjacent molecule, which is in contrast to the six-fold symmetry predicted by the “six-site-potential” model. It was found that if all chains rotate synchronically, the barrier height will reduce dramatically. The result also indicates that the polarization reversal is accomplished with the change of lattice constant. The finally obtained barrier height is about 7.5 kJ/mol. In comparison with the thermal energy of chain rotation at room temperature (about 2.5 kJ/mol), the potential well is too shallow to form stable spontaneous polarization. It was speculated therefore, the formation of spontaneous polarization in these materials should include some external factors.

**PACC:** 7780

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59573020).