

# 光声效应研究 PTS 单晶体的低温相变

杜英磊 吴柏枚

(中国科学技术大学)

1986 年 6 月 12 日收到

## 提 要

应用光声效应 (PAE) 研究了聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯宏观单晶体 (PTS 单晶体) 从 175—225 K 的光声信号及位相相对于温度的变化关系, 在  $200 \pm 0.5$  K 处光声信号及位相有跃变, 表明该处存在一个二阶的结构相变。

## 一、引 言

材料的相变过程是一个复杂的物理过程。对相变的研究一直是人们感兴趣的课题。Frorian 等人<sup>[1]</sup>首先应用光声效应 (PAE) 研究材料的相变, 随后经许多学者的工作, 表明应用光声效应研究材料的相变是一个灵敏而有效的方法<sup>[2-8]</sup>。

聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯单晶体 (PTS 单晶体) 是一种可获得大单晶体为聚合物。其规整的主链在单晶中完全伸直, 平行排列在 (010) 面上, 它的特殊物性及低温相变引起物理学界的很大兴趣。Patillon<sup>[9]</sup>, Bertault<sup>[10]</sup>, Engeln<sup>[11]</sup>, Xiao<sup>[12]</sup>, 彭建邦<sup>[13]</sup> 等人分别用 X 射线, DSC, DTA, 热电性和热电势等手段测得 PTS 单晶体随聚合时间长短形成不同的相, 当聚合时间超过 15 h 时, 完全聚合形成的 PTS 单晶体仅存在两个相, 相变温度在 198—206 K 附近。Robin 等人<sup>[9]</sup> 推测这是一个二阶的公度-公度相变。

我们应用光声效应法研究了 PTS 单晶体的低温相变。所用样品的单体 TS 是按 Wegner<sup>[14]</sup> 方法制备的, 试样大小为  $5 \times 5 \times 1$  mm<sup>3</sup>, 然后在真空烘箱内 60°C 下聚合 72h, 得到紫黑色有金属光泽的 PTS 单晶体。结构分析证明结晶度达 100%<sup>[15]</sup>。由光声效应法测得光声信号和位相在  $200 \pm 0.5$  K 处存在明显的跃变。根据我们的分析, PTS 单晶体在该处存在一个二阶的结构相变。

## 二、实验装置

实验装置如图 1 所示。

He-Ne 激光器输出功率为 1 mW, 功率稳定度小于 2.5%, 经扩束、斩波器斩波后均匀照射在样品池内 PTS 单晶体的 (010) 面上。样品厚度为 1 mm, 大小为  $5 \times 5$  mm<sup>2</sup>。斩波器为 EG&G 公司的 Model 192, 斩波频率为 30 Hz。光声池由黄铜制作, 入射窗口为双层石英窗 (见图 1)。上层窗口处于室温, 两窗口之间由德银管连接, 内部抽成  $5 \times 10^{-3}$  Torr。光声信号由导管引至室温然后由传声器接收。传声器为飞乐电声总厂生产的 CRZ-9A

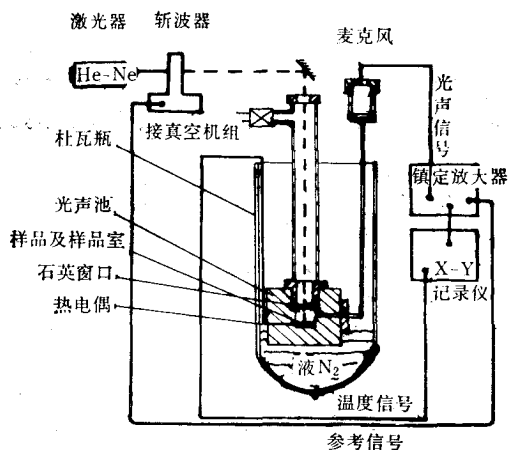


图 1

驻极体电容传声器, 灵敏度为  $9 \text{ mV/Pa}$ 。光声池内样品室底面积为  $50 \text{ mm}^2$ , 高为  $8 \text{ mm}$ , 室内充空气。光声信号和由斩波器来的参考信号送至锁定放大器, 然后由 X-Y 记录仪记录。锁定放大器为 EG&G 公司的 Model 124 A。整个光声池放置在杜瓦瓶内, 由液  $\text{N}_2$  冷却, 温度从  $100\text{--}300 \text{ K}$  连续可调, 人为控制升降温过程。升降温速率控制在  $0.5\text{--}2 \text{ K/min}$ 。温度由 Cu-康 Cu 热电偶测量, 热电偶被埋在光声池内靠近样品室的底侧部。

### 三、结果与讨论

#### 1. 光声信号 $Q_s$ 与斩波频率 $\omega$ 的关系

图 2 为室温 ( $295 \text{ K}$ ) 条件下, PTS 单晶体的光声信号  $Q_s$  与斩波频率  $\omega$  的关系。在以 10 为底的双对数坐标中, 实验结果与斜率  $k = -1$  的直线符合得很好。

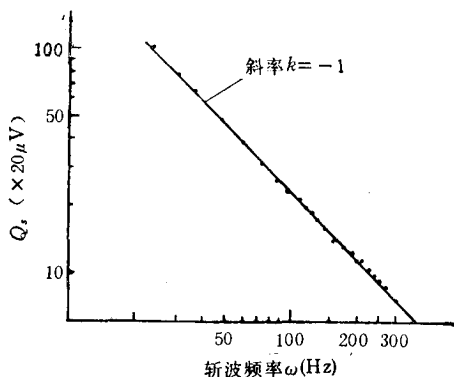


图 2

由 R-G 理论<sup>[6]</sup>, 对光学不透明的热厚材料有

$$Q_s = A' \frac{\sqrt{\alpha_s} \cdot \sqrt{\alpha_g}}{K_s \omega T}, \quad (1)$$

式中  $A'$  是与样品热性质无关的参量,  $\alpha_s$ ,  $\alpha_g$  分别为样品和气体的热扩散系数,  $K_s$  为样品的热导,  $T$  为池的温度。式中光声信号  $Q_s \propto 1/\omega$ 。对于这种材料, 光声信号仅与材料的热性质有关。因此, PTS 单晶体是光学不透明的热厚材料, 光声信号  $Q_s$  的变化反映了 PTS

单晶体的热性质的变化。我们可以用光声效应研究 PTS 的相变。

#### 2. 光声信号 $Q_s$ 及位相变化 $\Delta\varphi$ 随温度的变化关系

图 3 给出了  $175\text{--}225 \text{ K}$  温度范围内 PTS 的光声信号  $Q_s$  及位相变化  $\Delta\varphi$ , 相对于温

度的变化关系,升温速率为 1 K/min, 图 4 为升温速率在 0.5 K/min 下的变化关系. 图 5 为降温过程  $Q_s$  及  $\Delta\phi_s$  相对于温度的变化关系,此时降温速率为 2 K/min. 从图 3 至图 5 中都发现光声信号  $Q_s$  和相位变化  $\Delta\phi_s$  在  $200 \pm 0.5$  K 都有跃变, 升温过程和降温过程的温度值非常接近 ( $< 0.2$  K). 降温过程的降温速率较快,  $Q_s$  的变化变得不太明显, 而  $\Delta\phi_s$  的跳跃仍比较明显, 这与已有的实验和理论指出的可以从位相的变化来检测、确定相变行为的结论是一致的<sup>[4,8,18]</sup>.

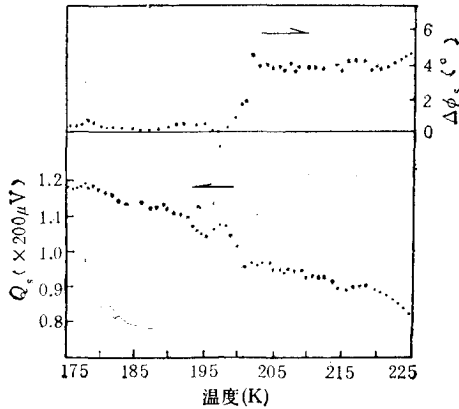


图 3

$\Delta\varphi_s = \varphi_s - \varphi_0, \varphi_0 = 52^\circ$ ;  
升温速率为 1 K/min

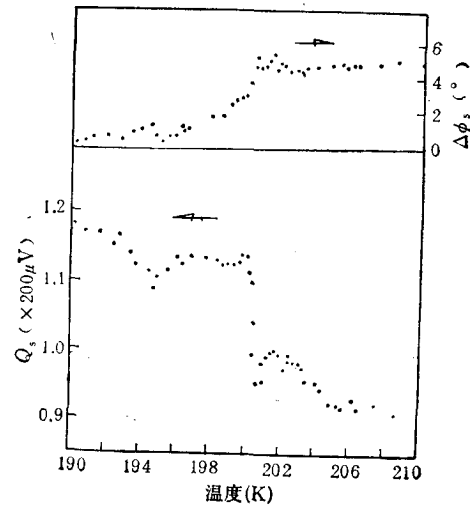


图 4

$\Delta\varphi_s = \varphi_s - \varphi_0, \varphi_0 = 52^\circ$ ;  
升温速率为 0.5 K/min

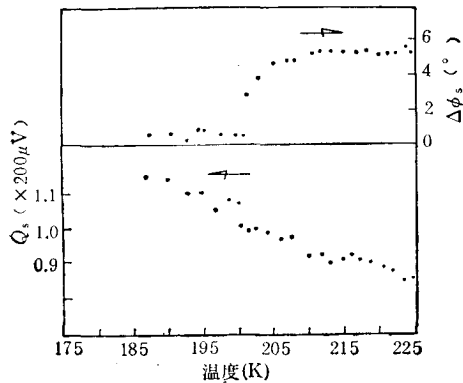


图 5

$\Delta\varphi_s = \varphi_s - \varphi_0, \varphi_0 = 52^\circ$ ;  
降温速率为 2 K/min

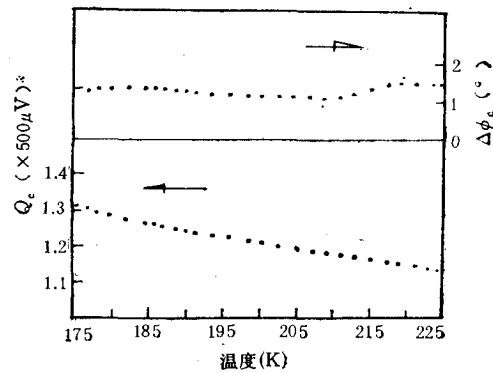


图 6

$\Delta\varphi_0 = \varphi_0 - \varphi'_0, \varphi'_0 = \pi/4$ ;  
升温速率为 1 K/min

图 6 给出标准样品炭黑的光声信号  $Q_c$  及位相变化  $\Delta\phi_c$  随温度的变化关系. 从图中可以看到光声信号  $Q_c$  和位相变化  $\Delta\phi_c$  是随温度升高而平滑缓变的.

由 R-G 理论<sup>[16]</sup>, 对光学不透明的热厚材料, 当热扩散长度  $\mu$  大于光学吸收长度  $\mu_\beta$  时, 有

$$Q_s = AF(T)/[C_s(T)K_s(T)]^{1/2}, \quad (2)$$

其中  $A$  是与温度无关的几何参量,  $C_s(T), K_s(T)$  是样品的比热和热导,  $F(T)$  是包括光声池和池内气体的热参量的函数. 光声池是由黄铜制作的, 该材料 ( $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ ) 在实验的温区内比热和热导随温度变化都是缓变的<sup>[17]</sup>, 同样空气在该温区内的热参量也是温度的缓变函数<sup>[17]</sup>. 因此, 可以推想  $F(T)$  在该温区内是温度的缓变函数. 另一方面, 我们从标准样品炭黑的光声信号  $Q_c$  和位相变化  $\Delta\phi_c$  随温度的变化(见图6)看, 由于

$$Q_c = AF(T)/[C_c(T)K_c(T)]^{1/2},$$

$C_c(T), K_c(T)$  分别为炭黑的比热和热导,  $Q_c$  是一缓变的平滑的曲线, 而  $C_c(T), K_c(T)$  在该温区内是缓变的<sup>[17]</sup>, 因此  $F(T)$  是缓变的.

于是由图3至图5得到的光声信号  $Q_s$  和位相变化  $\Delta\phi_s$  在  $200 \pm 0.5 \text{ K}$  处引起的跃变是由于 PTS 单晶体的热学性质的跃变引起的.

### 3. 与一级相变过程的比较

当材料发生一级相变时, 伴随着潜热的吸放, 实验和理论<sup>[1,5,6]</sup>都指出, 当发生一级相变时, 反映到光声信号上将出现一极小值, 极小值的深度和宽度与材料的比热和潜热等参量有关.  $L/C$  愈大, 极小值愈尖锐. 与此同时, 位相也将发生跃变, 出现正的跃变, 并伴随有极大值的出现. 其次, 由于潜热的存在, 升温过程与降温过程中光声信号极小值处的温度一般不重合, 有一漂移, 这漂移量从现有的实验结果看可达  $1.4-9 \text{ K}$ <sup>[7]</sup>. 这可能是潜热引起的热“弛豫”干扰了光声信号. 当材料发生二级相变时, 由于比热等热学参量的跃变, 相应的光声信号及位相的变化也将发生跃变<sup>[2,4,8]</sup>, 同时升温过程与降温过程跃变时所处的温度漂移是不明显的, 这是因为二级相变时光声信号仅与材料的比热、热导等有关. 当这些参数改变时, 光声信号的反应比较敏感, “弛豫”作用不明显. 我们的实验结果(见图3至图5), 光声信号与位相有明显跃变, 位相改变有正的跃变, 但跃变后极大值不明显; 同时, 升温和降温过程相变温度漂移量很小(小于  $0.5 \text{ K}$ ). 因此, 潜热存在的证据不明显, 看来在  $200 \pm 0.5 \text{ K}$  处的相变是一个二级的相变.

我们测量的光声信号与温度关系曲线(见图3和图4), 除了跳跃外, 在跳跃之前尚存在一个凹点, 这可能是由于光照射到样品表面的不均匀性以及材料本身的各向异性引起的. 如 Junge 等人<sup>[8]</sup>所提出的热弹作用参与到光声效应中去引起了光声信号的变化, 但不象是潜热作用产生的明显的极小<sup>[1,5,6]</sup>.

最后, 还必须指出, 在  $195 \text{ K}$  附近, 光声信号与位相变化还发现有一凹点, 这一凹点相对于  $200 \text{ K}$  附近的跃变为小, 是否还反映 PTS 的某种性质, 有待进一步研究.

## 四、结 论

1. PTS 单晶体的光声信号与相位变化在  $200 \pm 0.5 \text{ K}$  处存在跃变, 这跃变在升温和降温过程中基本一致, 说明 PTS 单晶体在  $200 \pm 0.5 \text{ K}$  处存在一个二级的结构相变.

2. 应用光声效应研究材料的相变是一个灵敏而有用的方法. 对相变时光声信号及位相变化的行为进一步深入研究, 还可望得到材料相变行为更多的信息.

本工作得到中国科学技术大学科学基金资助。张裕恒教授、何平笙副教授就本工作和我们进行了有益的讨论,并提出了宝贵意见;何平笙副教授提供了样品。在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] R. Frorlan, J. Pelzl, M. Rosenberg, H. Vargas and R. Wernhardt, *Phys. Stat. Sol.*, **48**(1978), K35.
- [ 2 ] M. A. A. Siquira, C. C. Ghizoni, J. I. Vargas, E. A. Menezes, H. Vargas and L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 1403.
- [ 3 ] J. Fernaadez, J. Etrebarria, M. J. Tello and A. Lopez Echarri, *J. Phys. D*, **16**(1983), 269.
- [ 4 ] C. Pichon, M. Le Liboux, D. Fournier and C. Boccara, *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 435.
- [ 5 ] P. Korpiun and R. Tilgner, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 6115.
- [ 6 ] P. Korpiun, R. Tilgner and D. Schmidt, *J. De Physique Colloque*, **44**(1983), C6—43.
- [ 7 ] P. S. Bechthold, M. Campagna and T. Schober, *Sol. Stat. Comm.*, **36**(1980), 225.
- [ 8 ] K. Junge, B. Bein and J. Pelzl, *J. De Phys. Colloque*, **44**(1983), C6—55.
- [ 9 ] J. N. Patillon, P. Robin, P. A. Albony, J. P. Pouget and R. Comes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **76**(1981), 297.
- [ 10 ] M. Bertault, A. Collet and M. Schott, *J. Physique Lett.*, **42**(1981), L-131.
- [ 11 ] I. Engeln and M. Meissner, *J. Poly. Sci.*, **18**(1980), 2227.
- [ 12 ] D. Q. Xiao, D. J. Ando and D. Bloor, *Chem. Phys. Lett.*, **90**(1982), 247.
- [ 13 ] 彭建邦、阮耀钟、何平笙、汤宏, 低温物理, **6**(1984), 316.
- [ 14 ] G. Wegner, *Markromolek*, **145**(1971), 85.
- [ 15 ] 何平笙、江志坚、朱志伟, 中国科学技术大学学报, **14**(1984), 371.
- [ 16 ] A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 64; A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc. New York (1980).
- [ 17 ] Y. S. Touloukian, *Thrmophysical Properties of Matter*, Newyork-Washington, (1970).
- [ 18 ] P. Korpiun and R. Tilgner, *Phys. Stat. Sol.* (a), **67**(1981), 201.

## STUDY THE PHASE TRANSITION FOR THE PTS SINGLE CRYSTAL AT LOW TEMPERATURE BY PHOTOACOUSTIC EFFECT

DU YING-LEI    WU BAI-MEI

(University of Science and Technology of China, Hefei)

### ABSTRACT

The photoacoustic signal and phase angle have been measured for the single crystal of Polybis-(p-toluence sulfonate) of 2,4-(hexadiyne)-1,6-diol(PTS) in the temperature range of 175—225 K based on the photoacoustic effect (PAE.) The jump of photoacoustic signal and phase angle at  $200 \pm 0.5$  K was observed. We suggested that the jump can be attributed to the second order structural phase transition in PTS.