第 40 卷 第 5 期　　物 理 学 报　　Vol. 40, No. 5
1991 年 5 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　May, 1991

液晶相变的微结构研究

尹传元　孙政民[1)]　沈德勋
南京大学物理系，南京，210008

1990 年 6 月 4 日收到

用正电子湮没和差示扫描量热（DSC）变温测量液晶（EBBA）样品的正电子湮没寿命谱及 DSC 曲线，结果表明正电子湮没的短寿命（τ_s）基本不变，而长寿命（τ_1）和强度（I_1）明显地有两次跳变，其跳变的温度范围与 DSC 所测定的相转变温度范围基本一致．在加热和冷却过程中样品在晶体相←→向列相之间的相互转变的相转变温度范围显著不同．用正电子湮没的 ORE 模型讨论了由于液晶相转变所引起的微结构变化，从而提出正电子是研究液晶（EBBA）相变的探针．

PACC: 6130; 6470D

一、引　言

当用液晶做正电子湮没变温实验时，可以发现液晶在相变过程中，短寿命（τ_s）基本不变，而长寿命（τ_1）和强度（I_1）在相变过程中发生明显的跳变[1]，它与相变的微结构变化有关．液晶相变过程中，分子的取向趋向无序，介电常数各向异性（ε_a）趋向零．由于 ε_a 的数值有正、负差别，所以它趋向于零时引起分子捕获正电子截面（σ_{ps}）变化不同．大量的实验结果表明，当 $\varepsilon_a < 0$ 时，σ_{ps} 在相变过程中减小；当 $\varepsilon_a > 0$ 时，σ_{ps} 在相变过程中则增大．通过分子捕获正电子形成正电子素（O-ps）的概率（λ_{ps}）公式(1)[2]，(2)可知，

$$\lambda_{ps} = \frac{N_A}{V} v\sigma_{ps}, \tag{1}$$

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_{ps}}, \tag{2}$$

若 σ_{ps} 增大，则 λ_{ps} 变大，τ_1 就减小．反之，若 σ_{ps} 减小，则 λ_{ps} 变小，τ_1 就增大．因此，在液晶相变过程中 τ_1 是减小还是增大取决于 ε_a 是正值还是负值．大量的实验结果还表明，正电子湮没的 I_1 在升温和降温相变过程中总是增大的．因为在升温和降温相变过程，液晶分子取向趋向无序的数目是增大的，所以不管 λ_{ps} 是减小还是增大，分子取向无序所增加的数目与 λ_{ps} 的乘积总是增大，所以分子捕获正电子形成 O-ps 而湮没的数目亦增大，它与入射到样品的总的正电子数之比值就是 I_1 值，因此 I_1 在升温和降温相变过程中总

1) 南京大学固体微结构物理实验室．

是增大. 本文报道用 EBBA 样品作变温的正电子湮没实验以探讨其相变微结构问题.

二、实 验

1. 正电子湮没变温测温实验

测量仪器用 CANBERRA 公司生产的正电子湮没寿命谱仪,仪器的工作点调整在最佳状态,其分辨时间为 295ps, γ 射线探测器用 RCA8850 型光电管. 放射源用 20μCi 的 Na^{22} 放射源,把它夹在两块装有 EBBA 样品并用 MYLAR 膜密封的铜制样品盒中, EBBA 的面积为 1cm^2, 厚度为 1.5mm, 然后用锡箔包好,放在温控装置的冷子里,再盖上盖,装在真空室里密封好,抽真空达 10^{-4}mm 汞柱高. 最后把真空室放在两个探测器中间,预定谱仪的累积计数为 5×10^5,按预定的不同温度恒温,一边抽真空, 一边获取正电子湮没寿命谱数据. 当谱仪获取的数据达预定值时,自动停止计数,并自动把所获取的寿命谱数据输入 IBM 计算机中, 用 POSITRON FIT 程序按二种寿命成份拟合计算出正电子湮没寿命参数. 然后把加热和冷却过程中测得的正电子湮没寿命参数 (τ_1 和 I_1) 与温度 T 的关系绘在图 1 中.

2. DSC 实验

用带有数据处理机的 PERKIN-ELMER DSCII 型仪器测定 EBBA 的 DSC 曲线,

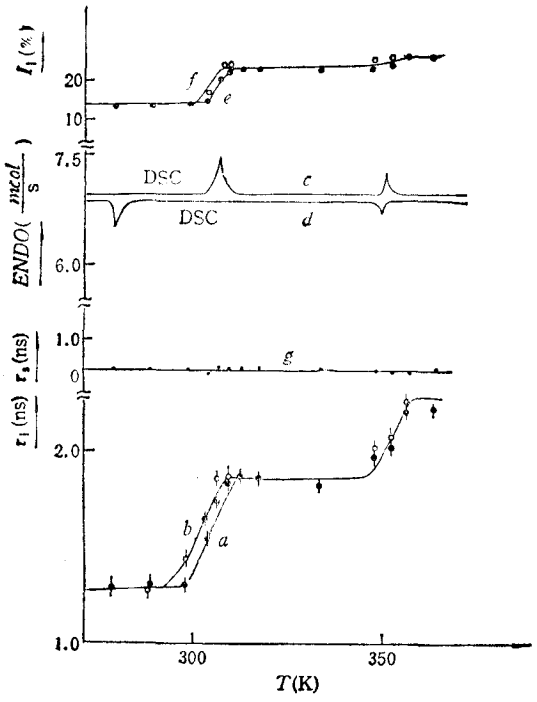


图 1 在 EBBA 中的 τ_1, τ_2 和 I_1 随温度 T 的变化及 DSC 曲线 ●为加热; ○为冷却

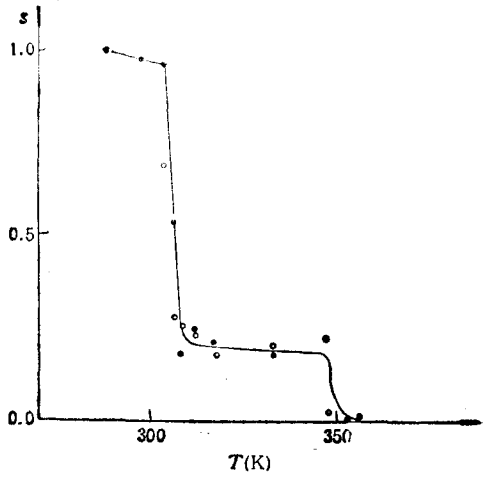


图 2 分子序参数 (s) 与温度 T 的变化关系 ●为加热; ○为冷却

其温度范围为 270—370K．升温速度为 20℃/min，将测得的 DSC 曲线绘在图 1 中．

3. 将各向同性相中的 I_{1n} 与不同温度点测得的中介相中的 I_{1x} 之差 $(I_{1n}-I_{1x})$ 和同一个各向同性相中的 I_{1n} 与晶体相中的 I_{1c} 之差 $(I_{1n}-I_{1c})$ 相比（即 $s=(I_{1n}-I_{1x})/(I_{1n}-I_{1c})$）算出分子序参数 (s) 随温度 T 的变化绘在图 2 中．

三、结果讨论

从图 1 曲线 g 可知，正电子湮没的短寿命 (τ_s) 在 EBBA 的相变过程中基本不变，表明 EBBA 在相变过程中自由电子密度基本不变．

从图 1 曲线 a，b，c，d 和 f 可知，正电子湮没的长寿命 (τ_1) 和强度 (I_1) 在 298K 至 357K 的温度范围内有明显的两次跳变，其跳变的温度范围与 DSC 曲线的两个峰基本一致．表明正电子湮没的 τ_1 和 I_1 与 EBBA 的相变过程有关，从正电子湮没的 ORE 模型可知[2]，τ_1 主要是 EBBA 的分子捕获正电子形成正电子素 (o-ps) 而湮没的结果，当然 EBBA 的分子间有少量的空隙(即自由体积)和缺陷也能捕获正电子形成 o-ps 而湮没，对 τ_1 有一定的贡献，但是自由体积和缺陷的变化在 EBBA 的相变过程中不起主要作用，所以它对 τ_1 的影响可以不考虑，而 EBBA 的分子取向在相变过程中起主要作用．当温度从 298K 升至 311K 时，EBBA 从晶体转变成向列相，又当温度从 346K 升至 357K 时，EBBA 又从向列相转变成各向同性相，经过这样的相变过程，EBBA 的分子取向趋向无序化，即 EBBA 转变成各向同性相，$\varepsilon_a=0$，由于 EBBA 的 $\varepsilon_a=\varepsilon_{/\!/}-\varepsilon_\perp<0$，即 $\varepsilon_{/\!/}<\varepsilon_\perp$，经过相变过程 ε_a 从负值趋向于零，可能有两个途径，一是 $\varepsilon_{/\!/}$ 逐渐变大，二是 $\varepsilon_\perp$ 逐渐变小．由电学中的偶极子电场的计算可知，$\varepsilon_{/\!/}$ 受分子偶极子电场的影响比 $\varepsilon_\perp$ 受分子偶极子电场的影响大一倍，因此使 $\varepsilon_{/\!/}$ 增大比较难，而使 $\varepsilon_\perp$ 减小比较容易，所以可能因 $\varepsilon_\perp$ 减小使 EBBA 的分子捕获正电子 σ_{ps} 趋向变小，由(1)式可知，λ_{ps} 变小，又由(2)式可知 τ_1 增大．所以 EBBA 的相变过程使分子趋向无序化，ε_a 趋向零，导致 τ_1 增大．换言之，通过正电子湮没的 τ_1 和 I_1 两次跳变，就可以知道分子在向列相-各向同性相的相变过程中是趋向无序，ε_a 趋向于零，而 τ_1 和 ε_a 之间存在如下线性关系[3]：

$$\tau_1=A\varepsilon_a+B, \tag{3}$$

式中 A 和 B 为常数．由于 EBBA 的分子取向无序的数目，在升温过程中是增大的，所以尽管 λ_{ps} 减小，但是分子取向无序增加的数目和 λ_{ps} 的乘积还是增大的，因此形成 o-ps 而湮没的数目也是增大，而它与入射到样品中总的正电子数目之比值就是 I_1，所以 EBBA 样品在相变过程中 I_1 总是增大[4]．反之，通过正电子湮没的 I_1 在 EBBA 的相变过程中的变化可以定量计算它的分子取向参数 (s)，如(4)式所示，

$$s=\frac{I_{1n}-I_{1x}}{I_{1n}-I_{1c}}, \tag{4}$$

式中 I_{1n}，I_{1x} 和 I_{1c} 分别为样品在各向同性相，中介相和晶体相时的正电子湮没的长寿命强度，$I_{1n}-I_{1c}$ 为晶体中的分子取向有序化的百分数，$I_{1n}-I_{1x}$ 为中介相中的分子取向有序化的百分数．从图 2 可以看出，s 在升温相变过程中是逐渐减小的．

从图 1 曲线 a，b，c，d 和 f 还可以看出，在加热和冷却过程中，EBBA 样品从晶体⟶

向列相和从向列相——→晶体时，正电子湮没的 τ_1 和 I_1 跳变的温度范围与 DSC 曲线的相转变点温度（T_c）范围几乎一样的有明显不同，可能是在冷却过程中，由于向列相过冷使分子取向有序化有着一个滞后效应，从而引起相转变温度范围不同[5]。

[1] M. B. Kurup *et al.*, *J. Phys. C.*, **13**(1980), 1617
[2] S. Debenedettj, H. C. Carben, *Ann. Rev. Nucl. Sei.*, **4**(1954), 191.
[3] B. D. Malhotra *et al.*, Liquid Crystals, London. Philadelphia. Rheine, (1979), pp. 411—417.
[4] P. C. Jain and S. R. S. Kafle, Liquid crystals, London, Philadelphia. Rheine, (1979), pp. 405—410.
[5] V. G. Bhide and B. D. Malhotra, *Solid State Commun.*, **28**(1978), 295.

A STUDY ON MICROSTRUCTURE OF PHASE TRANSITION IN A LIQUID CRYSTAL

Yin Chuan-yuan Sun Zheng-min Shen De-xun
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008

(Received 4 June 1990)

ABSTRACT

The positron lifetime and DSC measurements for EBBA have been made with heating and cooling clycles. The experimental results show that the shorter lifetime (τ_S) is essentially independent of temperature while the longer lifetime (τ_I) and the intensity (I_1) change abruptly twice with temperature. These two critical temperatures are in accordance with the transition temperature measured by the DSC. In the heating and cooling clycles the transition temperature are different. The changes in microstructure during the phase transition have been explained by the ORE model of positron annihilation, which raised the idea that positron can be a probe in the study of EBBA phase tyansition.

PACC: 6130; 6470D