

PTS 单晶的介电性质*

阮耀钟, 李立平, 陈友君

何 平 笙

(中国科学技术大学物理系)

(中国科学技术大学应用化学系)

1986年12月1日收到

提 要

测量了一维聚合物 PTS 单晶从 77K 到 273K 沿分子链方向的介电性质. 由介电常数的反常观察到在 195K 发生二级相变, 从高温的非极性态转变为低温的极性态. 发现介电损耗在 150K 和 100K 有两个峰. 用侧链分子的三种运动方式解释了上述结果.

一、引 言

自从 70 年代初 Wegner^[1] 报道了用固态晶相聚合的方法制得聚双炔类($R-C\equiv C-C\equiv R'$) 宏观单晶体以来, 由于它具有厘米量级的大尺寸, 几乎无缺陷, 具有完全伸直而规整的分子链, 是一种理想的一维晶体模型化合物, 引起物理学家和化学家的广泛注意, 对它们进行了各种物理性质和化学性质的研究^[2-5]. 其中, 实验研究最多的是聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(侧链 R 和 R' 均为 $-CH_2-O-SO_2-\phi-CH_3$), 简称 PTS. 它属单斜晶系^[6-8], 完全伸直的分子链平行于 *b* 轴排列^[9], 种种研究表明它在 195K 左右经历一相变^[10-12], 并且相变与有极性的侧链集团的行为有关. 因此, 研究 PTS 的介电性质显然是有意义的, 因为通过介电常数和介电损耗的研究可以了解极性分子的运动状况. 然而, 至今关于聚双炔类化合物的介电性质的报道却并不多, 且结果不尽一致. Rehberg^[13] 研究了 PTS 在 330K 聚合过程中介电常数的相对变化, 并报道从 92—332K 介电常数与温度无关. Xiao 等人^[14] 测量了 PTS 单晶从 100K 到 300K 沿分子链方向(*b* 方向)的介电常数, 也没有发现任何反常, 介电常数在上述温区几乎不变. 但是, Zielinski 和 Kalinowski^[15] 测量了 PTS 近似 *b* 方向的介电常数, 发现在相变温度有反常. Lipscomb 等人^[16] 研究了另一种聚双炔类化合物 DNP, 也发现类似现象. 最近, Nowak^[17] 报道 PTS 从 115K 到 330K 沿 *b* 方向的介电常数与温度的关系, 发现在相变温度存在极大值. 但是令人奇怪的是, 至今未见关于此类聚合物的介电损耗的任何报道.

我们研制了一套测量固体介电性质的装置, 从 77K 到 273K 测量了 PTS 单晶沿 *b* 方向的介电常数和介电损耗与温度的关系, 实验观察到介电常数在相变温度 195K 存在明显的峰值, 与 Zielinski^[15] 和 Nowak^[17] 报道的结果类似. 实验发现介电损耗在 150K 和 100K 附近有两个峰. 本文用侧链分子可能的三种运动方式, 对上述结果进行了定性

* 中国科学院科学基金资助的课题.

解释。

二、实 验

本实验用的样品系采用 Wegner 方法^[3]制备,已在文献[12]中介绍过。样品两端面

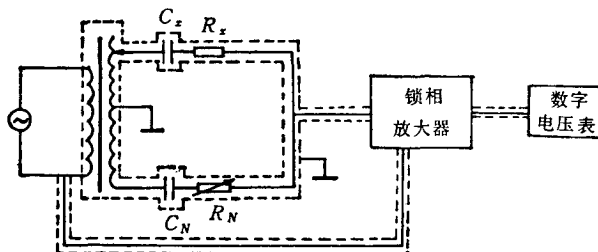


图 1

(垂直于分子链,即 ac 平面)涂上银胶作为电极,置于真空绝热低温恒温器中,恒温器的结构与测量热膨胀系数^[12]的类似。

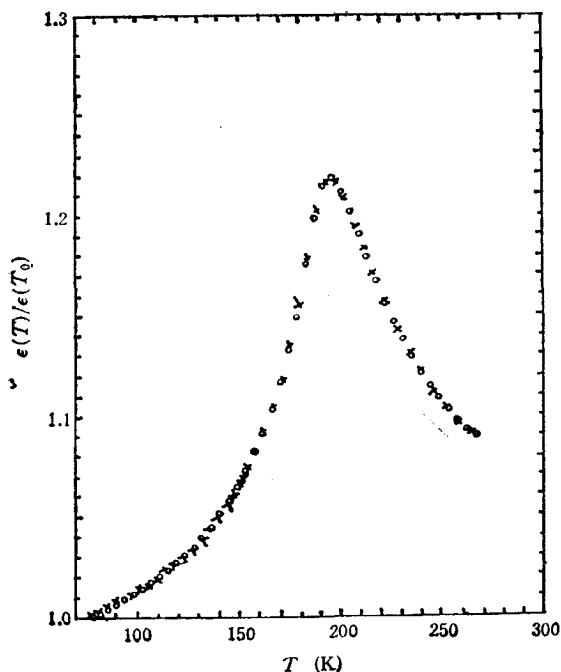


图 2

为消除引线电容的影响,实验采用变压器电桥测量样品两端的电容 C_x , 线路如图 1 所示。用美国 Princeton Applied Research 产的 186A 锁相放大器配以数字电压表作为电桥的平衡指示器,所选用的分压器最小分度为 10^{-6} , 信号发生器的频率连续可调,本实验用 9kHz,标准电容 C_N 采用普通空气可变电容,它置于浸泡在液氮中的真空室内,以避免标准电容 C_N 的温度漂移,保证测量的稳定性。

PTS 单晶沿 b 方向的介电常数与温度的关系如图 2 所示。加在样品上的电场为 $4 \times 10^5 \text{ V/m}$, 图 2 中的两种不同符号表示两次不同实验的测量结果。由图 2 可见实验的重复性很好。两次实验都是在升温时测量的。其中 $\epsilon(T_0)$ 为 PTS 在液氮温度的介电常数值,约为 5.9。

图 3 表示 PTS 单晶沿 b 方向的介电损耗与温度的关系,纵坐标为相对于液氮温度值的约化介电损耗。图 3 中的两种符号也表示两次不同实验的测量结果。由图 3 可见,PTS 单晶沿 b 方向的低频介电损耗在 100K 和 150K 附近明显地存在两个峰,高于 195K,

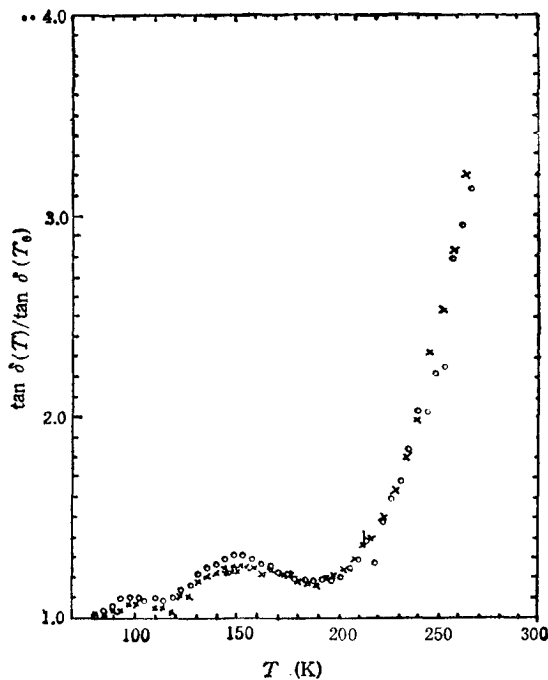


图 3

介电损耗随温度的升高而急剧上升。

三、讨 论

PTS 单晶沿链方向的介电常数在相变温度 195K 有一个很大的峰, 与反铁电相变的特征类似。峰的高度约为液氮值的 1.2 倍, 室温值的 1.1 倍, 峰值温度为 $195 \pm 1\text{K}$ 。若以室温值为基准, 半峰宽度约为 44K。

当温度高于相变温度, 侧链极性分子的运动相当自由, 可自由取向, 呈非极性态。由于热运动促使侧链分子的电极短杂乱排列, 所以介电常数随着温度的降低而增大。

根据 Enkelmann^[7] 的 X 射线结构分析表明, 在相变温度从高温相到低温相的转变中相邻主链的侧链苯环以相反方向转动 8.0° 和 7.1° 。为了讨论方便, 假设相变前后侧链极性分子的取向如图 4 所示。图 4 中 P_1 和 P_2 表示高温相中极性分子的统计取向, P'_1 和 P'_2 表示低温相中极性分子的统计取向。由于侧链极性分子的这一小角度转动, 使低温相出现自发极化, 呈极性态。PTS 单晶的热释电效应^[14]亦证实了自发极化的存在。由于在低温相, 电极矩在 b 方向的分量方向相反, 对外场的极化起一定的抵制作用, 因而介电常数反而变小, 并且温度越低, 这种抵制作用越强, 介电常数越小, 正如图 4 所示。

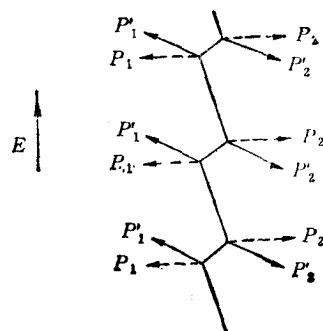


图 4

根据 Landau-Devonshire 相变理论^[18], 当温度高于反铁电相变温度 T_N 时, 极化率遵从 Curie-Weiss 定律

$$\chi = \frac{c_1}{T + T_N} + \chi_c,$$

其中 c_1 为常数, 等式右边第一项表示由于相变过程引起的对极化率的贡献, 第二项 χ_c 为电子极化率. 若近似地认为电子极化率 χ_c 是碳骨架中 π 电子的贡献, 且与温度无关, 引用 Sauteret 等人^[19]报道, PTS 沿 b 方向的反射因子 $n = 1.68$, 于是 $\chi_c \simeq (n^2 - 1) = 2.53$, 这样相变过程引起的对极化率的贡献 χ_s 为

$$\chi_s = \chi - \chi_c = \frac{c_1}{T + T_N}$$

或

$$\chi_s^{-1} = \frac{1}{c_1} (T + T_N) \quad (T > T_N). \quad (1)$$

所以 χ_s^{-1} 与 T 成正比, 其斜率为 $1/c_1$.

当温度低于 T_N 时, 极化率 χ 与温度 T 的关系也类似于(1)式, 只是常数不同, 设为 c_2 , 即有

$$\chi_s^{-1} = \frac{1}{c_2} (T + T_N) \quad (T < T_N). \quad (2)$$

χ_s^{-1} 与 T 的关系如图 5 所示. 在相变温度附近, 实验结果与(1)式和(2)式符合得相当好, 两直线的交点为 $194 \pm 1\text{K}$.

Draeger 和 Singh^[20] 提出, 在相变温度附近, 低于相变温度和高于相变温度的两条直线的斜率之比 c_1/c_2 是判别相变级别很好的指标, 由图 5 求得两直线的斜率之比为 2 左右, 由此推断属二级相变.

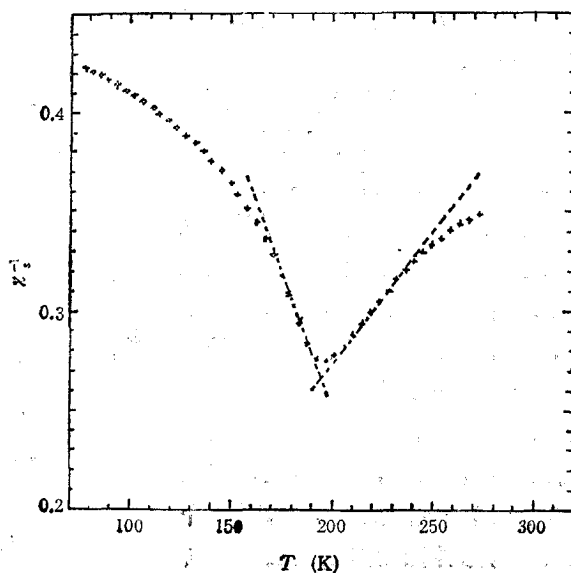


图 5

由图 3 可见, PTS 单晶沿 b 方向的介电损耗在 100K 和 150K 附近存在两个峰. 我们测量 PTS 单晶沿 b 方向的绝对热电势率^[21], 也观察到在 100K 和 150K 出现反常现象.

PTS 单晶沿 b 方向的介电损耗与温度的关系所呈现的反常现象, 我们认为与侧链极性分子的运动有关. 在无外加电场时, 侧链极性分子的取向以一定的统计分布处于某一平衡位置. 当施加外电场时, 由于电场的作用, 侧链极性分子的取向将处于新的平衡位置. 由原来的平衡位置变到新的平衡位置所需的弛豫时间 τ 与势垒高度 V 的关系为

$$\tau = \tau_0 \exp(V/kT), \quad (3)$$

其中 τ_0 为常数, k 为玻耳兹曼常数. 当交变电场的频率 ω 满足关系式 $\omega\tau = 1$ 时, 损耗就出现极大值.

侧链极性分子可以三种方式运动. 一是如前面所说的, 在相变温度 195K, 侧链极性分子的自身轴与分子链 (b 方向) 之间的夹角发生变化. 这种运动要牵动主链, 需要的能量较大. 由于它对主链的牵动, 甚至使沿链方向 (b 方向) 的膨胀系数变为负值^[22]. 由于这种转动, 使电极矩在 b 方向的分量发生变化, 因而如图 2 所示, 使介电常数发生反常.

侧链分子可能的另两种运动方式是围绕 b 方向的转动 (进动) 以及绕自身轴的转动 (自转), 这两种运动对主链的牵动较小, 势能较低, 分别相当于介电损耗在 150K 和 100K 的两个峰值. 显然, 电极矩在 b 方向的分量不因这两种运动而变化, 因此 b 方向的介电常数亦不因这两种运动而变化. 由于这两种运动对主链的牵动较小, 所以在 b 方向的热膨胀系数在 150K 和 100K 附近亦无异常. 但是这三种运动方式都会影响对载流子的散射, 所以热电势率在 195K, 150K 和 100K 附近都有异常^[21]. 对侧链分子的这些运动方式我们将作进一步的探讨.

参 考 文 献

- [1] G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **145** (1971), 85.
- [2] D. Bloor, D. J. Ando, F. H. Perston and G. C. Stevens, *Chem. Phys. Lett.*, **24**(1974), 407.
- [3] D. N. Batchelder and D. Bloor, *Chem. Phys. Lett.*, **38**(1976), 37.
- [4] I. Engeln, M. Meissner, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**(1980), 227.
- [5] W. Schermann and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **175** (1974), 667.
- [6] D. Kobelt and E. F. Paulus, *Acta. Cryst.*, **B30** (1974), 232.
- [7] V. Enkelmann, *Acta. Cryst.*, **B33**(1977), 2842.
- [8] J. P. Aime, J. Lefebvre, M. Bertault, M. Schott and J. O. Williams, *J. Phys. (Paris)*, **43** (1982), 307.
- [9] 何平笙、江志坚、朱志伟, 中国科学技术大学学报, **14**(1984), 371.
- [10] V. Enkelmann and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **178**(1977), 635.
- [11] D. Bloor, D. A. Fisher, D. N. Batchelder, R. Kennedy, A. C. Cottle, W. F. Lewis and M. B. Hursthouse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **52**(1979), 83.
- [12] 阮耀钟、李立平、吴志强、何平笙, 物理学报, **36**(1987),
- [13] U. Rehberg, *Phys. Stat. Sol.*, **51A**(1979), 453.
- [14] D. Q. Xiao, D. J. Ando and D. Bloor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **93** (1983), 201.
- [15] R. Zielinski and J. Kalinowski, Proceedings of the Polish Conference on Molecular Crystals 85, Gdowice, (1985).
- [16] G. F. Lipscomb, A. F. Garito and T. S. Wei, *Ferroelectrics*, **23**(1980), 161.
- [17] R. Nowak, J. Sworakowski, B. Kuchta, M. Bertault, M. Schott, R. Jakubasand, H. A. Kolodziej, *Chem. Phys.*, **104** (1986), 467.
- [18] A. F. Devonshire, Theory of Ferroelectrics, Advances in Physics, **3**(1954), 87.

- [19] C. Sauteret, J. P. Hermann, F. Pradere, J. Ducuing, R. H. Baughman and R. R. Chance, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 956.
[20] D. A. Draegert and S. Singh, *Solid State Commun.* **9**(1971), 595.
[21] 彭建邦、阮耀钟、何平笙、汤宏, 低温物理, **6**(1984)317; *Chinese Phys.*, **5**(1985), 1018.

DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYBIS- (p-TOLUENE SULFONATE)-2,4-HEXADIYNE-1,6-DIAL (PTS) SINGLE CRYSTAL

RUAN YAO-ZHONG, LI LI-PING, CHEN YOU-JUN

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

HE PING-SHENG

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Dielectric properties of one-dimensional polymer PTS single crystal have been measured along the chain direction in the temperature range 77—273 K. A second-order phase transition from a high temperature nonpolar state to a low temperature polar state accompanied by an anomaly in the dielectric constant is observed at 195 K. Two peaks in the dielectric loss are found at 150 K and 100 K. The results are explained by a model which invokes three modes of side group motions.