

聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二 醇酯 (PTS) 的热学性质*

杜英磊 吴柏枚¹⁾ 何平笙²⁾

(中国科学技术大学基础物理中心)

1987 年 2 月 24 日收到

提 要

应用光声效应研究了聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(PTS)在 175—225 K 范围内的热学性质随温度的变化关系. 发现比热 C_p 和热导 K 的积 $C_p \cdot K$ 在 200K 附近有一尖锐的峰, 第一次由热学性质确定该处存在一个二阶相变. 同时通过实验结果分析得到热导 K 在该温区内存在与温度成正比的反常行为, 并对此作了分析.

一、引 言

由单体双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(TS)的单晶体经固态聚合后得到的聚合物单晶体(PTS)具有共轭主链 $(=CR-C\equiv C-CR=)_n$, 这里 R 为 $-CH_2OSO_2\cdot C_6H_4CH_3$. 它可以获得厘米量级的单晶体, 且主链完全伸直并平行排列在(100)面上, 链与链之间由范德瓦耳斯键结合. 它的特殊准一维结构和物性引起物理学界的极大兴趣.

大量研究表明, PTS 单晶体在 200 K 附近存在着一个公度-公度相变^[1-7]. Bloor 等人^[3]从序参量来研究 PTS 的 X 射线、光谱、喇曼谱和红外谱的实验结果, 指出这个相变是二阶的; Nowak 等人^[5]从电极化性质分析, 认为 PTS 在该处的相变是一个等同于反铁电的相变. 我们已从光声效应的测量分析在 200 K 附近存在一个二阶的相变^[4]. Wybourne 等人^[9,10]测量了 PTS 的低温热导, 发现热导在低温 (50 mK—50K) 具有反常行为. 所有这一切性质都与侧基 R 内各原子的运动有关.

研究相变行为必然联系到热学性质的测量, 以便从热学性质来判断相变行为. Engeln 等人^[8]和 Bertault 等人^[7]分别用 DTA 和 DSC 对 PTS 进行研究, 发现 200K 附近 DTA 有一小峰, 并计算出 3-300K 的比热 C_p 值, 但没有明显看到一般在二阶相变时比热的“ λ ”型不连续峰. 因此, 对 PTS 在相变点附近的热学性质的确切信息至今还在研究中.

光声效应检测材料的热学性质是近年来发展起来的一种新技术^[11-13]. 由于它具有高灵敏度并可以在准静态下检测材料的热学性质等特点, 使得对某些热导差的材料热学性质的微小变化的检测成为可能, 因此已用来作为量热法热测量的补充手段. 我们已经报

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 中国科学技术大学物理系.

2) 中国科学技术大学应用化学系.

道 PTS 相变前后 (175—225 K) 光声信号与位相随温度变化的实验结果^[4]. 本文进一步从光声效应的 R-G 理论^[11]出发对此进行分析, 得到 PTS 的热学性质——比热 C_s 和热导 K 的积 $C_s \cdot K$ 在 200K 附近存在一个尖锐的峰, 从而由热学性质上明确地证实 PTS 在该温度附近存在一个二阶相变. 同时也得到了 PTS 垂直于主链方向的热导 K 与温度成正比的变化关系, 呈现出与一般非金属晶体的 $1/T$ 定律相违背的而非晶材料相类似的反常行为, 这是由于 PTS 的特殊结构造成的.

二、原 理

光声效应的产生不仅与样品的光学性质有关, 也与样品的热学性质有关. 依照 R-G 理论^[11], 对于光学不透明的热厚样品, 其光声信号 $Q_s(T)$ 仅与样品的热学性质有关, 而与样品的光学性质无关, 即

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

式中 A 是与温度无关的包括光源强度在内的常数, $F(T)$ 是包括样品池内气体和池体热性质在内的温度函数; $C_s(T)$ 和 $K_s(T)$ 分别表示样品的定压比热与热导. 我们已从实验中^[4]验证了 PTS 是光学不透明的热厚材料. 因此, 从(1)式可知, 当 $F(T)$ 和 A 已知时, 即可以确定样品的 $C_s(T) \cdot K_s(T)$. 为了确定 $F(T)$ 与 A , 我们在同样装置内装入热学性质已知的材料作为标准样品, 通常这是炭黑与石英. 为此, 我们用烟熏法将炭黑附着在 1mm 厚的石英玻璃片上, 从实验中测定炭黑-石英系统的光声信号 $Q_c(T)$ 与温度 T 的关系. 由 R-G 理论知, 对光学不透明的热薄材料炭黑, 其光声信号 $Q_c(T)$ 的大小取决于本底材料——石英玻璃的热性质, 且有

$$Q_c(T) = \frac{AF(T)}{[C_b(T) \cdot K_b(T)]^{1/2}}, \quad (2)$$

式中 $C_b(T)$ 和 $K_b(T)$ 分别表示石英玻璃的比热和热导. 比较(1)和(2)式, 则有

$$\frac{Q_s^2(T)}{Q_c^2(T)} = k' \frac{C_s(T) \cdot K_s(T)}{C_b(T) \cdot K_b(T)}, \quad (3)$$

式中 k' 是由于二次测试过程中可能造成测量条件不完全重复的因子, 它的存在不影响我们对结果的分析. 于是, 测定 PTS 和炭黑-石英玻璃系统光声信号与温度的关系以及由已知的 $C_b(T) \cdot K_b(T)$ 值, 即可以得到 PTS 的 $C_s(T) \cdot K_s(T)$ 随温度变化的关系. 如果知道了 $C_s(T)$ 和 $K_s(T)$ 中的其中之一, 也很容易求出另一量随温度变化的关系.

三、结果与讨论

由文献[4]的实验装置得到 PTS 的光声信号 $Q_s(T)$ 及炭黑-石英玻璃系统的光声信号 $Q_c(T)$ 随温度 T 的变化关系, 由此得到 $Q_s^2(T)/Q_c^2(T)$ 随温度 T 的变化关系如图 1 中曲线 a 所示. 由已知的石英玻璃 $C_b(T)$ 和 $K_b(T)$ 值^[12]得到 $C_b(T) \cdot K_b(T)$ 随温度 T 的变化关系同样表示在图 1 中(曲线 b). 根据(3)式, 得到 $C_s(T) \cdot K_s(T)$ 随温度 T 变化如图 2 曲线 a 所示. 而由文献[8]所提供的 $C_s(T)$ 值计算出来的 $K_s(T)$ 值则由图 2 的曲线

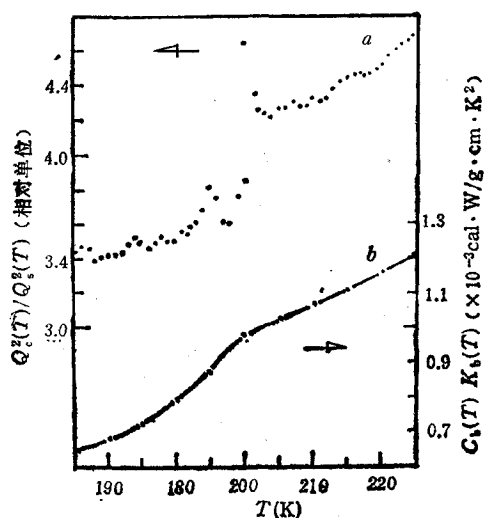


图 1

曲线 a 表示 $Q_s(T)/Q_s^0(T)$ 随温度的变化关系; 曲线 b 表示 $C_s(T) \cdot K_s(T)$ 随温度的变化关系

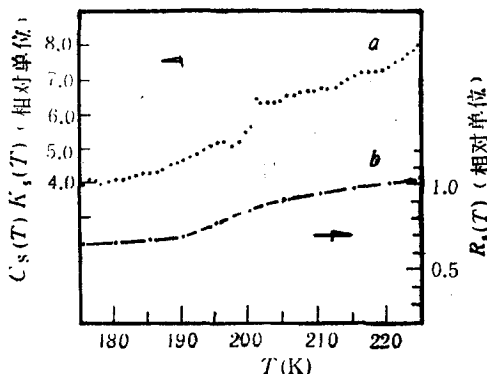


图 2

曲线 a 表示 $C_s(T) \cdot K_s(T)$ 随温度的变化关系; 曲线 b 表示 $K_s(T)$ 随温度的变化关系

b 表示。由于 k' 值没有定出, 因而图中均用相对单位表示, 且文献[8]中 195—205K 相变过程的 $C_s(T)$ 值未详细列出, 因此在该温度范围内的热导 $K_s(T)$ 值由虚线标出。

1. 由图 2 知, PTS 的热性质 $C_s(T) \cdot K_s(T)$ 在 200K 附近有一非常尖锐的峰, 曲线在该峰前后不连续而有一跳跃。尖峰跳跃的温度范围在 1K 左右。我们估计 200K 附近 5K 反常温度范围内的 $C_s(T)K_s(T)$ 的增量约为 5%, 与 DTA 测量结果基本一致^[8]。因此, 我们推断 $C_s(T) \cdot K_s(T)$ 在 200K 附近的尖峰主要来自于比热 $C_s(T)$ 的贡献, 这就是说比热出现二阶相变时的奇异行为。从而, 由热学性质的研究明确地证实了 PTS 在 200K 附近存在一个二阶的相变。联系到最近的研究^[5], 这相变是具有反铁电性质的二阶结构相变。

2. 从图 2 曲线 b 可以看到, 热导 $K_s(T)$ 在该温区内有近似与温度成正比的关系, 这是与一般非金属晶体在高温下(德拜温度以上)热导的 $1/T$ 定律相违背的^[47]。

由于 PTS 是准一维的结构材料, 它具有大的侧基和晶体元胞(在高温相时元胞尺寸约为 $1.5 \times 0.5 \times 1.5$ nm)。在升温过程中, 随着温度的升高, 侧基的运动加剧, 链与链之间的相互作用将减弱。当接近相变温度时, 相互作用将趋极小。从结构和物理性质上都表现出无序度增加^[2]。这种变化在垂直于主链方向的平面上更为突出。因此, 在平行于链方向的两平行平面间参与热运输的声子的平均自由程 l 将随温度升高而减少。当接近相变温度时, 这些声子的平均自由程 l 接近或小于晶体元胞尺寸, 导致平均自由程 l 与温度无关, 则热导仅取决于比热与声速。比热在我们讨论温区内已知为

$$C_v = a_1 T + a_2 T^{1/2} = a_1 T \left(1 + \frac{a_2}{a_1 T^{1/2}} \right), \quad (4)$$

式中等号右端括号内的第 2 项 $a_2/a_1 T^{1/2} < 1$ ^[8]。声速 v 在我们讨论的温区内变化不大^[46]。

由 $K = \frac{1}{3} C_v l v$ 可知, 热导 K 有近似正比于温度 T 的关系。

在我们的实验中, 入射光入射在平行于链方向的 (100) 面上, 对光声信号有贡献的主要是垂直于链方向的热导, 因此图2曲线 b 正反映了这热导随温度的变化关系。

此外, 热导温度关系的斜率在低温相与高温相略有差别, 这是由于相变前后 PTS 的结构发生变化, 晶体元胞由低温相的 $2a \times b \times c$ 变至高温相的 $a \times b \times c$, 从而引起参与热输运的声子数发生变化。

总之, PTS 在低温 (50 mK—50 K) 热导呈现与非晶态材料热导相类似的反常行为是由于 PTS 中低频的光学声子与声学声子的相互作用引起的^[9,10]; 而在我们的温区内热导 K 也出现类似于非晶态材料的热导 K 正比于温度 T 的反常行为, 则是由于 PTS 随温度的升高, 无序度的增加导致声子的平均自由程 l 与温度无关而引起的。

3. 由图2, PTS 的热性质 $C_v(T) \cdot K_v(T)$ 在 195K 附近有一小凹谷, 注意到 PTS 的其他性质在相变温度附近的反常行为^[6]以及低频的光学声子参与热过程^[8-10], 我们认为这凹谷可能联系着声子数的减少, 当然其真正原因正在进一步研究中。

张裕恒教授、陈兆甲副教授与我们进行了有益的讨论, 在此谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] J. N. Patillon, P. Robia, P. A. Alony, J. P. Pouget and R. Comes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 76(1981), 297.
- [2] D. Bloor and R. J. Kennedy, *Chem. Phys.*, 47(1980), 1.
- [3] D. Bloor, D. A. Fisher, D. N. Batchelder, R. Kennedy, A. C. Cottle and W. F. Lewis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 52(1979), 83.
- [4] 杜英磊、吴柏枚, *物理学报*, 35(1987), 679.
- [5] R. Nowak, J. Sworakowski, B. Kuchta, M. Bertault, M. Schott, R. Jakubas and H. A. Kolodziej, *Chem. Phys.*, 104(1986), 467.
- [6] Xia Din-quan, D. J. Anoo and D. Bloor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 93(1983), 201.
- [7] M. Bertault, A. Collet and M. Schott, *J. Physique*, 42(1981), L-131.
- [8] I. Engeln and M. Meissner, *J. Poly. Sci.*, 18(1980), 2227.
- [9] M. N. Wybourne, B. J. Kiff, D. N. Batchelder, D. Greig and M. Sahote, *J. Sol. Stat. Phys.*, 18(1985), 309.
- [10] M. N. Wybourne, B. J. Kiff and D. N. Batchelder, *Phys. Rev. Lett.*, 53(1984), 580.
- [11] A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 64; also see A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1980).
- [12] R. Florian, N. Pezel, M. Rosenberg, H. Vargas and R. Wernhardt, *Phys. Stat. Sol.*, 48(1978), K35.
- [13] P. Korpiun and R. Tigner, *J. Appl. Phys.*, 51(1980), 6115.
- [14] J. Fernandez, J. Etxebarria, M. J. Tello and A. L. Echarri, *J. Phys. D*, 16(1983), 269.
- [15] Y. S. Touloukian, *Thermophysical Properties of Matter*, New York-Washington, (1970).
- [16] W. R. Avonlanthen and W. Meyer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 75(1983), 219.
- [17] R. Berman, *Thermal Conductivity in Solid*, (1976), (Oxford: Clarendon).

STUDY OF THE THERMAL PROPERTIES FOR SINGLE CRYSTAL OF POLYBIS-(p-TOLUENE SULFONATE) OF 2,4-HEXADIYNE-1, 6-DIOL(PTS)

DU YING-LEI WU BAI-MEI HE PING-SHENG

(Fundamental Physics Centre, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The thermal properties for PTS are studied by photoacoustic effect in temperature range 175—225 K. It is found that there is a peak of $C_s K$ at 200 K (here C_s and K are the specific heat and thermal conductivity of PTS, respectively), which shows clearly the existence of a second order phase transition in view of thermal properties for the first time. An anomalous thermal conductivity in the above temperature range is deduced from experiment results.