นิวเคลียสปินรีแลคเซชั่นในผลึกเหลวสเมคติค , พี ซี บี เอ วี และ ดี เอ ดี บี

นางสาว ศรีเพ็ญ ท้าวตา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๑๖

NUCLEAR SPIN RELAXATION IN SMECTIC LIQUID CRYSTALS, PCBAV AND DADB

Miss Sripen Towta

004934

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Physics

Graduate School

Chulalongkorn University

1973

i 17417417

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

B. Tamthai
.....
Dean of the Graduate School

Thesis Committee

Preedeeporn Limcharoen ..... Chairman

Phisoon Priorjetkarun .....

Sippanondha Ketudat .....

Wijit Senghaphan .....

Thesis Supervisor

Dr. Wijit Senghaphan

Thesis Title Nuclear Spin Relaxation in Smectic Liquid Crystals, PCBAV and DADB

Name Miss Sripen Towta

Academic Year 1972

ABSTRACT

The temperature dependence of the proton spin-lattice relaxation time (T_1) of the smectic liquid crystals , PCBAV and of DADB , has been investigated by the pulse nmr method in the temperature ranges 353 - 383 kelvin and 387 - 396 kelvin , respectively. Three resonance frequencies , 7.85 , 10.25 and 11.65 MHz were used in the investigation. The values of T_1 for PCBAV and DADB are slightly different. In the smectic phase , the slope of the T_1 temperature dependence curve of PCBAV changes the sign at about 372 kelvin , and that of DADB changes the sign at about 392 kelvin. These characteristics of T_1 do not follow the existing theoretical prediction , except at temperature range below the smectic-isotropic liquid transition. However , the frequency dependence is consistent with the theoretical prediction. Thus the orientational fluctuations appear to play an important part in the spin-lattice relaxation. In the isotropic liquid , T_1 temperature dependence curve indicates the effect due to the smectic molecular clusters near the transition point.

The proton spin-spin relaxation times (T_2) of PCBAV and of DADB have also been measured in the same temperature ranges ,

at 10.25 MHz. . The magnitude of T_2 is of the order of 10 micro-seconds in the smectic phase. T_2 is nearly constant except in the immediate vicinity of the solid-smectic and smectic-isotropic transitions.

หัวข้อวิทยานิพนธ์ นิวเคลียสปินรีแลกเซชั่นในผลึกเหลวสเมคติค, พี ซี บี เอ วี และ ดี เอ ดี บี

ชื่อ นางสาว ศรีเพ็ญ ท้าวตา

ปีการศึกษา ๒๕๑๕

บทคัดย่อ

ได้ศึกษาค่าเวลาของโปรตอนสปิน-แลททิซรีแลกเซชั่น T_1 (spin-lattice relaxation) ในผลึกเหลวสเมคติค, พี ซี บี เอ วี ในช่วงอุณหภูมิ ๓๕๓ ถึง ๓๘๓ องศาสัมบูรณ์ และ ดี เอ ดี บี ในช่วงอุณหภูมิ ๓๘๙ ถึง ๓๙๖ องศาสัมบูรณ์ โดยใช้วิธีพัลส์ เอน เอม อาร์ (pulse nmr) ที่ความถี่ต่าง ๆ กัน ๓ ค่า คือ ๙.๘๕, ๑๐.๒๕ และ ๑๑.๖๕ เมกกาเฮิทซ์ (MHz) ค่า T_1 ของ พี ซี บี เอ วี แตกต่างจากค่า T_1 ของ ดี เอ ดี บี เพียงเล็กน้อย ในสภาวะสเมคติค, ค่า T_1 จะเพิ่มขึ้นตามค่าอุณหภูมิจนถึง ๓๙๒ องศาสัมบูรณ์ และจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม สำหรับของ ดี เอ ดี บี นั้น อยู่ที่ ๓๙๒ องศาสัมบูรณ์ ลักษณะของ T_1 แบบนี้ไม่ได้เป็นไปตามที่ทางทฤษฎีกล่าวไว้ นอกจากในช่วงอุณหภูมิก่อนจะถึงจุดแปรสภาวะสเมคติค-ไอโซโทรปิค (smectic-isotropic) แต่ค่า T_1 ที่แปรตามความถี่นั้นเป็นไปตามทฤษฎี ดังนั้นการแปรเปลี่ยนระเบียบการจัดโมเลกุลเพียงเล็กน้อยจะเป็นส่วนสำคัญของการเกิดสปินแลททิซรีแลกเซชั่นในสภาวะของเหลวไอโซโทรปิคนั้น ค่า T_1 ที่ขึ้นกับอุณหภูมิแสดงว่ามีกลุ่มของโมเลกุลชนิดสเมคติคอยู่ในช่วงอุณหภูมิใกล้จุดแปรสภาวะ

ได้ศึกษาค่าเวลาสปิน-สปินรีแลกเซชั่น T_1 (spin-spin relaxation) ของ พี ซี บี เอ วี และ ดี เอ ดี บี ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน, ที่ความถี่ ๑๐.๒๕ เมกกาเฮิทซ์ (MHz) ค่า T_2 ในสภาวะสเมคติคมีขนาด ๑๐ ไมโครวินาที และเกือบคงที่ตลอดช่วงนอกจากที่ใกล้จุดแปรสภาวะ ของแข็ง-สเมคติค (solid-smectic) และ สเมคติค-ไอโซโทรปิค (smectic-isotropic)

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deep gratitude to Assistant Professor Dr. Wijit Senghaphan , for his valuable advice , guidance and encourangement through a number of problems in this work. Appreciation is extended to Dr. Sippanondha Ketudat for his useful suggestion.

She is grateful to Dr. Preedeeporn Limcharoen for his helpful suggestions regarding this work and for providing the chemical samples , smectic liquid crystals.

She would like to acknowledge Mr. Phitoon Trivijitkasem for his suggestions as well as stimulating discussions. Sincere thanks are due to Miss Achara Sivatanpitsit for informations from her investigations on some properties of the smectic liquid crystals , PCBAV and DADB.

Support of this work by the University Development Commission , National Council of Education , in providing the graduate scholarship , and the National Research Council of Thailand in providing some apparatus in this research , are gratefully acknowledged.

TABLE CONTENTS

Page

ABSTRACT.....iii

ACKNOWLEDGEMENTS.....v

LIST OF TABLES.....viii

LIST OF ILLUSTRATIONS.....ix

Chapter

I INTRODUCTION.....1

I.1 Liquid Crystals.....1

I.1.1 Classification and properties of liquid crystals.....1

I.2 Nuclear Relaxation.....5

I.3 The Scope of This Thesis.....7

II EXPERIMENTAL METHODS.....10

II.1 Instruments for the Measurement of Nuclear Relaxation Times.....10

II.2 Sample Cell.....11

II.3 Temperature Control and Measurement.....12

II.3.1 Temperature control.....12

II.3.2 Temperature measurement.....14

II.4 The Principle of Measurement.....14

II.5 Method for the Determination of T_1.....17

II.6 Method for the Determination of T_2.....19

III EXPERIMENTAL RESULTS.....22

III.1 The Spin Lattice Relaxation of PCBAV.....22

III.2 The Spin Spin Relaxation Time of PCBAV.....24

III.3 The Spin Lattice Relaxation Time of DADB.....32

III.4 The Spin Spin Relaxation Time of DADB.....32

IV DISCUSSION.....37

IV.1 Dipolar Relaxation.....37

IV.2 Spin Lattice Relaxation in Liquid Crystals....39

IV.3 Chemical Nature of the Samples.....41

IV.3.1 p-((p-Pentyloxycarbonyloxybenzylidene) ,amino)valerophenone.....41

IV.3.2 Diethyl 4 , 4- Azoxydibenzoate.....42

IV.4 Concluding Remarks.....43

APPENDIX 1.....52

APPENDIX 2.....54

APPENDIX 3.....57

APPENDIX 4.....59

APPENDIX 5.....61

BIBLIOGRAPHY.....62

VITA.....66

LIST OF TABLES

Table		Page
3.1	The spin lattice relaxation time of PCBAV at 7.85 MHz.	25
3.2	The spin lattice relaxation time of PCBAV at 11.65 MHz.	26
3.3	The spin lattice relaxation time of PCBAV at 10.25 MHz.	28
3.4	The spin spin relaxation time of PCBAV at 10.25 MHz.	30
3.5	The spin lattice relaxation time of DADB at 10.25 MHz.	32
3.6	The spin lattice relaxation time of DADB at 11.65 MHz.	33
3.7	The spin spin relaxation time of DADB at 10.25 MHz.	35

LIST OF ILLUSTRATIONS

Figure		Page
1.1	The structure of a smectic phase	3
1.2	The structure of a cholesteric phase	5
1.3	Energy levels	6
2.1	Sample cell	13
2.2	The formation of an echo in the rotating frame	18
2.3	Block diagram for measuring T_1	20
2.4	Block diagram for measuring T_2	21
3.1	90° pulse induction tail in smectic PCBAV	23
3.2	90° pulse induction tail in smectic DADB	23
3.3	Proton spin lattice relaxation time T_1 in PCBAV versus temperature , at 7.85 , 11.65 MHz.	27
3.4	Proton spin lattice relaxation time T_1 in smectic PCBAV versus temperature , at 10.25 MHz.	29
3.5	Proton spin spin relaxation time T_2 in smectic PCBAV versus temperature , at 10.25 MHz.	31
3.6	Proton spin lattice relaxation T_1 in smectic DADB versus temperature , at 10.25 MHz.	34
3.7	Proton spin spin relaxation time T_2 in smectic DADB versus temperature , at 10.25 MHz.	36
3.8	Proton spin lattice relaxation time T_1 in smectic versus $\omega^{\frac{1}{2}}$, at temperature 365 Kelvin	36