

สปีชีส์แลคเซชันในเปลือกเลว พี เอ เอ

นาย พิษ ตรีวิจิตร เกษม



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชา ฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2515

002032

I 1667439X

SPIN RELAXATION IN PAA LIQUID CRYSTAL



Phietoon Trivijitkasem

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement

for the Degree of Master of Science

Department of Physics

Graduate School

Chulalongkorn University

1972

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

..... *B. Tamthas* .....

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

..... *Vichai Hayodom* ..... Chairman

..... *Vinich Samethajit* .....

..... *Preechapon Limchanon* .....

..... *Wijit Senghaphan* .....

Thesis Supervisor

Dr. Wijit Senghaphan

Thesis Title      Spin Relaxation in PAA Liquid Crystal  
Name                Mr. Phietoon Trivijitkasem, Department of Physics  
Academic Year    1971



## ABSTRACT

The proton spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ) and the proton spin-spin relaxation time ( $T_2$ ) of the liquid crystal, para-azoxyanisole (PAA), have been measured by using the nmr spin-echo method at the resonance frequency 10 MHz, in the temperature range 380-450°K. It is found that for the zone refined sample of PAA, the nematic-isotropic phase transition is at 408°K and has  $T_1$  in the order of 1 second, and it is about 10% longer than that of the sample used without zone refining which has the transition point at 407°K. In the temperature range 380-401°K, in the nematic phase,  $T_1$  increases with temperature, and in the temperature range 401-408°K,  $T_1$  decreases as temperature increases. The relaxation mechanism in the nematic phase is interpreted in terms of translational diffusion and fluctuation in orientational order. The results of  $T_1$  also agree with the theoretical approach which assumes that the translational diffusion is very weak in the nematic phase and the contribution to  $T_1$  is mainly arising from the fluctuations in orientational order. In the isotropic phase  $T_1$

rises smoothly with temperature as in the case of an ordinary liquid.

The spin-spin relaxation time ( $T_2$ ) is of the order of  $10^2$  millisecond in isotropic phase and is the order of  $10^2$  microsecond in the nematic phase.  $T_2$  is nearly constant in nematic range below  $401^\circ$  K, and above  $401^\circ$  K,  $T_2$  rises with temperature to the transition point. This confirms that the translational diffusion is very weak and temperature independent in the nematic range. Consequently, there is a change of relaxation mechanisms at  $401^\circ$  K in the nematic phase.

หัวข้อวิทยานิพนธ์      สปินรีแลกเซชันในผลึกเหลว พี เอ เอ  
ชื่อ                              นาย พิฑูร    ศรีวิจิตรเกษม                              แผนกวิชาฟิสิกส์  
ปีการศึกษา                      2514

บทคัดย่อ

ได้วัดค่าเวลาของโปรตอน สปิน-แลตทิซ รีแลกเซชัน  $T_1$  (Proton spin-Lattice relaxation) และเวลาของโปรตอน สปิน-สปิน รีแลกเซชัน  $T_2$  (Proton spin-spin relaxation) ของผลึกเหลว พี เอ เอ ด้วยวิธี สปิน-เอคโค (Spin-echo) โดยใช้ความถี่ รีโซแนนซ์ (Resonance) ที่ 10 เมกกะเฮิทซ์ (MHz.) ตลอดช่วง อุณหภูมิ ตั้งแต่ 380 ถึง 450 องศาสัมบูรณ์ พบว่า พี เอ เอ ที่ได้ทำโซนรีไฟน์ (Zone refined) มีจุดแปรสภาวะ นีมาติก-ไอโซโทรปิก (Nematic-isotropic) อยู่ที่ 408 องศาสัมบูรณ์ และ  $T_1$  มีค่าเป็นขนาดของ 1 วินาที และมีเวลายาวกว่าของ พี เอ เอ ที่ไม่ได้ทำโซนรีไฟน์ ประมาณ 10 % ซึ่งมีจุดแปรสภาวะ นีมาติก-ไอโซโทรปิก ที่ 407 องศาสัมบูรณ์ ในช่วงอุณหภูมิ 380 ถึง 401 องศาสัมบูรณ์ ซึ่งอยู่ในสภาวะที่เป็นผลึกเหลว นีมาติก  $T_1$  จะมีค่ามากขึ้นแปรตามอุณหภูมิ และที่ 401 ถึง 408 องศาสัมบูรณ์ ค่า  $T_1$  จะลดลงทั้งๆที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมกกาไนซึม (Mechanism) ของการรีแลกเซชัน ในสภาวะนีมาติก อธิบายได้ในความหมายของการแพร่แบบ ทรานสเลชัน (Translation diffusion) และการเปลี่ยนแปลงของระเบียบการจัดตัวของโมเลกุล

จากผลการทดลองได้ค่า  $T_1$  ตรงตามทฤษฎี ที่ถือเอาว่า มีการแพร่แบบ ทรานส์เลชันน้อยมาก ในสภาวะนี้มาติค และสาเหตุส่วนใหญ่ของ  $T_1$  เกิดจากการแปรเปลี่ยนของระเบียนการจัดตัวของโมเลกุล ส่วนในสภาวะไอโซโทรปิก  $T_1$  จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเหมือนอย่างของเหลวธรรมดา สำหรับ  $T_2$  จะมีค่าเป็นขนาดของ  $10^2$  มิลลิวินาที ในสภาวะไอโซโทรปิก และเป็นขนาดของ  $10^2$  ไมโครวินาที ในสภาวะนี้มาติค  $T_2$  มีค่าเกือบคงที่ตลอดสภาวะนี้มาติค ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 401 องศาสัมบูรณ์ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 401 องศาสัมบูรณ์ ค่า  $T_2$  จะเริ่มเพิ่มตามอุณหภูมิ จนถึงจุดแปรสภาวะ ซึ่งเป็นการยืนยันว่า การแพร่แบบ ทรานส์เลชัน จะมีค่าน้อยมาก และไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงนี้มาติค และมีการเปลี่ยนแปลงทาง รีแลกเซชัน เมกกาไนซึม ที่ 401 องศาสัมบูรณ์

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deep gratitude to Professor Yunyong Natakuatoong, Head of the Physics Department, for his kindness on the author's graduate programme, and to Assistant Professor Dr. Wijit Senghephan, for his excellent advice, guidance and supervision in the course of this research.

Appreciation is extended to Assistant Professor Dr. Kopr Kritayakirana for his valuable suggestions in the course of of this study.

He is also grateful to Dr. Preedeepon Limcharoen and Miss Laddawan Pdungsab, for providing the partially zone refined PAA.

Finally, the author would like to acknowledge the kind support of 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.



## TABLE OF CONTENTS

	Page
ABSTRACT .....	iii
ACKNOWLEDGMENTS .....	v
LIST OF TABLES .....	viii
LIST OF ILLUSTRATIONS .....	ix
Chapter	
I. INTRODUCTION .....	1
1.1 General Study of Liquid Crystals .....	1
1.2 Scope of This Experiment .....	3
II. PRINCIPLES OF MEASUREMENTS .....	6
2.1 Motion of Free Spin under a Static Field .....	6
2.2 Motion of Free Spin under an Alternating Magnetic Field .....	9
2.3 The Proton Spin-Echo .....	12
2.4 Method for Measuring Spin-Spin Relaxation Time ( $T_2$ ) .....	15
2.5 Method for Measuring Spin-Lattice Relaxation Time ( $T_1$ ) .....	16
III. EXPERIMENTAL DETAILS .....	18
3.1 Apparatus for Measurement of $T_1$ and $T_2$ ..	18
3.2 Sample and Construction of Sample Cell ..	19
3.2.1 Sample .....	19
3.2.2 Construction of Sample Cell .....	21

	Page
3.3 Experimental Procedure .....	21
3.3.1 $T_1$ Measurement .....	21
3.3.2 $T_2$ Measurement .....	24
3.4 Details of Electronics Units .....	28
3.4.1 Pre-Amplifier .....	28
3.4.2 RF-Amplifier .....	28
3.4.3 Pulse Amplifier .....	29
3.4.4 Phase Sensitive Detector .....	29
3.3.5 Pulse Sequence Trigger Unit .....	29
3.5 Temperature Control and Measurement..	30
3.5.1 Temperature Control .....	30
3.5.2 Temperature Measurement .....	30
<b>IV. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION .....</b>	<b>34</b>
4.1 Experimental Results .....	34
4.1.1 The Spin-Lattice Relaxation Time of PAA .....	34
4.1.2 The Spin-Spin Relaxation Time of PAA .....	40
4.2 The Reviewed Theory of Spin Relaxation in Liquid Crystal .....	42
4.3 Discussion .....	44
<b>APPENDIX I .....</b>	<b>48</b>
<b>APPENDIX II .....</b>	<b>59</b>
<b>BIBLIOGRAPHY .....</b>	<b>61</b>
<b>VITA .....</b>	<b>64</b>

## LIST OF TABLES

Table	Page
4.1 The spin-lattice relaxation time of zone refined PAA	35
4.2 The spin-lattice relaxation time of commercial PAA	36
4.3 The spin-lattice relaxation time of zone refined PAA	39
4.4 The spin-lattice relaxation time of commercial PAA	39
4.5 The spin-spin relaxation time of zone refined PAA	40

## LIST OF ILLUSTRATIONS

Figure		Page
1.1	Molecular alignment of liquid crystals .....	1
2.1	Zeeman levels of spin $\frac{1}{2}$ .....	7
2.2	Motion of magnetic moment in rf field .....	11
2.3	Motion of magnetic moment perturbed by a $90^\circ$ - $180^\circ$ pulse in a rotating frame and a spin-echo formation	14
2.4	The induced signal $90^\circ$ , $180^\circ$ and echo .....	15
3.1-2	Apparatus .....	20
3.3	Sample cell .....	22
3.4	Block diagram for measuring $T_1$ .....	23
3.5	Induction tail of $90^\circ$ pulse .....	25
3.6	$180^\circ$ pulse induced signal .....	25
3.7	Block diagram for measuring $T_2$ .....	26
3.8	Echoes induced by Carr-Purcell pulse series ...	27
3.9	$90^\circ$ pulse induction tail in nematic phase .....	27
3.10	Pulse sequence trigger unit .....	30
3.11	Temperature calibration .....	31
3.12	Block diagram of a d.c. bridge .....	32
4.1	$T_1$ of zone refined and commercial PAA plotted versus temperature.....	37
4.2	$T_1$ of zone refined and commercial PAA plotted versus inverse temperature .....	38
4.3	$T_2$ of zone refined PAA plotted versus temperature	41