

# 热致液晶 CPHOB 的有序参数与 核磁共振弛豫<sup>\*</sup>

孟庆安 胡传民 曹琪娟 李子荣

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1997 年 1 月 27 日收到; 1997 年 3 月 4 日收到修改稿)

从室温至 380 K 测量了热致液晶 4-己氧基苯甲酸 4-氰基苯酯(CPHOB)的氢核磁共振谱. 其固态至向列相的转变温度  $T_m = 347$  K, 向列相至各向同性液体的转变温度  $T_{ni} = 359$  K. 得到了液晶态有序参数的温度关系. 讨论了氢核磁共振的自旋晶格弛豫机制.

PACC: 6130; 7660

## 1 引 言

核磁共振是物理学的一个独立分支, 又是研究物理学其他分支学科的有力工具, 在凝聚态物理的研究中获得了广泛的应用<sup>[1]</sup>.

液晶的发现已经有百年历史, 近几十年来在显示器件等方面获得了广泛应用. 从学术角度来看, 液晶作为固体与各向同性液体之间的中介态, 还有许多物理问题值得深入研究, 特别是它的相变特性. 核磁共振是研究液晶相变的重要方法之一<sup>[2]</sup>.

本文利用核磁共振方法对热致液晶 4-己氧基苯甲酸 4-氰基苯酯(CPHOB)的相变进行了研究, 测定了它在液晶态的有序参数的温度关系及核磁共振的弛豫过程.

## 2 实 验

实验采用德国 BRUKER 公司生产的 SXP4-100 型高功率脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪. 射频功率大于 1 kW. 并配有采样速度为 10 MHz 的数模转换器. 适合观测从固体到各向同性液体各种状态的核磁共振谱.

测量样品液晶态有序参数所用氢核磁共振谱的观测频率为 90 MHz, 相应的磁场强度为 2.112 T. 磁场锁定及射频频率的稳定性均优于  $10^{-7}$ . 除 90 MHz 以外, 还在 55 MHz 及 45 MHz 测量了样品的氢核磁共振自旋晶格弛豫时间的温度关系. 所用的核磁共振锁场仪使磁场稳定度不低于  $\pm 0.1$  mT. 为保证样品在固体状态的完全饱和, 实验采用梳状脉冲序列. 温度控制器的稳定度为  $\pm 0.5$  °C.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助的课题.

液晶样品 CPHOB 是由中国科学院化学研究所提供的,其分子结构如图 1 所示.

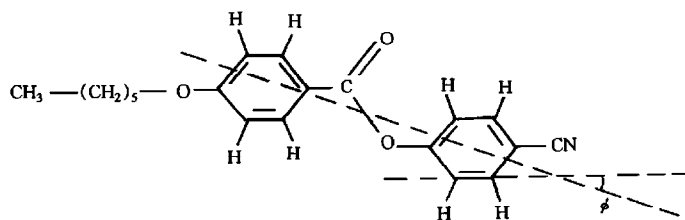


图 1 CPHOB 的分子结构  $\phi$  是分子主轴与一对氢核间连线的夹角

### 3 结果与讨论

#### 3.1 有序参数

从室温(300 K)至 380 K 测量了 CPHOB 的氢核磁共振谱.在 345 至 360 K 温度区间每变化 1 K 就进行一次谱测量.由测量结果可以清楚地观测到两个相变点.自固态至向列相的转变温度  $T_{sn} = (347.0 \pm 0.5) \text{ K}$ .自向列相至各向同性液体的相变温度  $T_{ni} = (359.0$

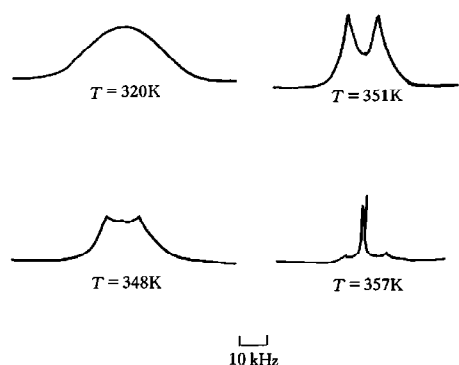


图 2 CPHOB 的氢核磁共振谱

$\pm 0.5) \text{ K}$ .图 2 给出了几个温度的典型谱.  $T = 320 \text{ K}$  是典型的固体宽谱,在温度升至  $T_{sn}$  以前的谱都是这种形状.  $T = 348 \text{ K}$  的谱是高于转变点  $T_{sn} 1 \text{ K}$  样品处于液晶相的谱.表征液晶相的直接偶极相互作用形成的双峰明显可见.  $T = 351 \text{ K}$  是典型的液晶相的谱.  $T = 357 \text{ K}$  是低于转变点  $T_{ni} 2 \text{ K}$  样品仍处于液晶相的谱,直接偶极相互作用形成的双峰即将消失,但仍存在,而中间反映各向同性液体特征的高分辨谱部分已经很强.当  $T > T_{ni}$  时直接偶极峰完全消失,只剩中间的高分辨谱.

含苯环的有机分子在强磁场中,由于苯环的强抗磁性,倾向于使其环面与磁场平行.当磁场达到大约 0.2 T 以上时,宏观上液晶体系分子的长轴按磁场方向取向<sup>[3]</sup>.由于分子中  $\text{CH}_3$ -基团绕其  $\text{C}_3$  轴高速旋转<sup>[4]</sup>,及整个分子绕其长轴的旋转运动,使得只有苯环上 2,3 位及 5,6 位的各对氢的偶极相互作用表现出来,造成氢核磁共振谱上一对分裂的峰.两峰的裂距为<sup>[5]</sup>

$$\begin{aligned} \Delta\nu &= \frac{6\mu\gamma}{r^3} \langle P_2(\cos\phi) \rangle \langle P_2(\cos\theta) \rangle \\ &= \frac{6\mu\gamma}{r^3} \langle P_2(\cos\phi) \rangle S, \end{aligned} \quad (1)$$

式中  $P(x) = (3x^2 - 1)/2$  为二阶勒让德多项式;  $S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$  为描述液晶取向有序程度的有序参数;  $\theta$  为分子长轴与磁场方向的夹角;  $\mu$  为氢核的磁矩;  $\gamma$  是氢核的旋磁比;  $r$  是苯环上 2,3 位或 5,6 位氢核间的距离, 一般为 0.245—0.249 nm 之间, 作为估算值取  $r = 0.247$  nm;  $\phi$  是一对氢核间的连线与分子长轴间的夹角(参见图 1), 依同类分子的结果  $\phi = 10^\circ$ <sup>[6]</sup>. 将已知参数代入(1)式, 得到

$$\Delta\nu = 22.8 S(\text{kHz}). \quad (2)$$

图 3 是样品处于液晶态的温度区间 ( $T_{\text{sm}} \leq T \leq T_{\text{ni}}$ ) 测得的氢核磁共振谱中一对峰的裂距的温度变化关系. 在这一温度区间, 由(2)式可知  $\Delta\nu$  与有序参数  $S$  成正比.

图 3 中右侧的坐标标出了相应的有序参数值. 由上述讨论可以看出, 当已知分子结构参数  $r, \phi$  时, 氢核磁共振是测定液晶有序参数及其温度关系准确而方便的方法.

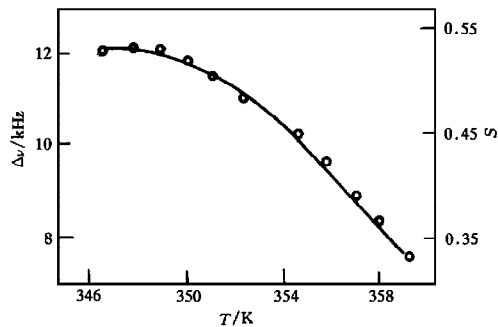


图 3 一对氢谱线的裂距与温度的关系  
右侧坐标  $S$  是相应的有序参数

### 3.2 核磁共振弛豫

在宽的温度范围内测定了样品的氢核磁共振自旋晶格弛豫时间, 结果如图 4 所示. 从

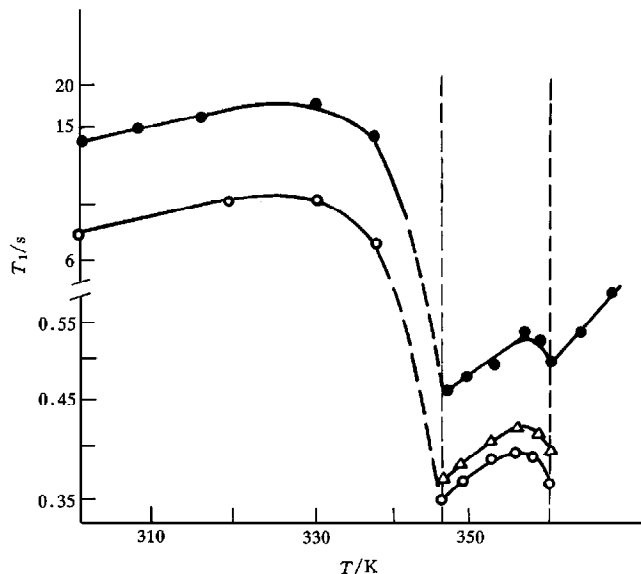


图 4 自旋晶格弛豫时间与温度的关系 ● 90MHz, △ 55MHz, ○ 45MHz

图 4 可以清楚地看到由固态到液晶态及由液晶态到各向同性液态的相转变, 这与直接由谱图得到的结果是一致的.

液晶中核磁共振自旋晶格的弛豫机制,一是分子平移自扩散<sup>[7]</sup>,二是指向矢的热涨落.在 350 K 对样品在 23—59 MHz 范围内测量了其自旋晶格弛豫时间.结果也不能肯定一种机制排斥另一种机制.由图 4 的温度关系可以看出,两种机制都有贡献,特别是当温度接近液晶态至各向同性液体的转变点时,指向矢的热涨落对弛豫的贡献明显地表现出来<sup>[8]</sup>.

所用样品是由中国科学院化学研究所金熹高教授提供的,特此致谢.

- [1] 孟庆安,波谱学杂志, **12**(1995), 413.
- [2] T. W. Doane, *Magnetic Resonance of Phase Transitions*, eds. F. J. Owens *et al.* (Academic Press, New York, 1979), p. 171.
- [3] 周其凤、王新久,液晶高分子(科学出版社,北京,1994),第 112 页.
- [4] E. R. Andrew *et al.*, *FEBS Letters*, **126**(1981), 208.
- [5] N. C. Shivaprakash *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 866.
- [6] H. Geib *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(1982), 917.
- [7] R. Blinc *et al.*, *Solid State Commun.*, **17**(1975), 171.
- [8] M. A. Heldman *et al.*, *Can. J. Chem.*, **58**(1980), 2246.

## ORDER PARAMETER AND NMR RELAXATION OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL CPHOB

MENG QING-AN HU CHUAN-MIN CAO QI-JUAN LI ZI-RONG

(State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 27 January 1997; revised manuscript received 4 March 1997)

### ABSTRACT

The proton magnetic resonance spectra of 4-cyanophenyl 4'-hexyloxy benzoate (CPHOB) were measured from room temperature to 380K. It was found that the transition temperature from solid to nematic phase was  $T_{sn} = 347\text{K}$ , and the transition temperature from nematic phase to isotropic liquid  $T_{ni} = 359\text{K}$ . The temperature dependence of its order parameter was evaluated. Its mechanism of proton spin-lattice relaxation was discussed.

PACC: 6130; 7660