

Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Etude des Transitions de Phases dans le C.B.O.O.A. par Relaxation de spins Electroniques Dissous

F. Barbarin ^a & J. P. Germain ^a

^a Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique -E.R.A. 90 du C.N.R.S., Université de Clermont II, 24, avenue des Landais, B.P. 45, 63170, Aubière, France

Version of record first published: 21 Apr 2011.

To cite this article: F. Barbarin & J. P. Germain (1979): Etude des Transitions de Phases dans le C.B.O.O.A. par Relaxation de spins Electroniques Dissous, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 49:7, 199-205

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947908070412>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DANS LE C.B.O.O.A. PAR
RELAXATION DE SPINS ELECTRONIQUES DISSOUS .

F. BARBARIN et J.P. GERMAIN [†]

Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique -
E.R.A. 90 du C.N.R.S. - Université de Clermont II,
24, avenue des Landais, B.P. 45 - 63170 Aubière, France.

(Submitted for publication February 9, 1979)

Abstract . The pretransitional behaviour of the electronic spin relaxation of a deuterated nitroxide probe dissolved in the C.B.O.O.A. is analysed in terms of fluctuations of the order parameter . The critical increase of the spin relaxation near the nematic-isotropic transition and near the nematic-smectic A transition is observed .

Des études [1][2] ont déjà permis de mettre en évidence, par R.P.E., la divergence des fluctuations orientationnelles au voisinage d'une transition Nématique-Isotrope (N-I) . Freed et Coll [1] ont montré que ces fluctuations contribuent à la relaxation des spins électroniques par des termes supplémentaires de la forme ΔB ou $\Delta C = k(T-T^*)^{-\gamma/2}$ dans la phase isotrope et ΔB ou $\Delta C = k(T^+ - T)^{-\gamma/2}$ dans la phase nématique . $B = B_0 + \Delta B$ et $C = C_0 + \Delta C$ représentent les termes de relaxation classiques de l'expression $T_2^{-1} = A + BM + CM^2$. B_0 et C_0 sont les termes de relaxation associés à la réorientation moléculaire [3] . T^* et T^+ sont des températures proches de la température de clarification, associées à une transition virtuelle du second ordre ; $\gamma = 4/3$ dans la théorie [4] faite par analogie avec les "super fluides" et $\gamma = 1$ dans le cas de l'approximation du champ moyen .

Des études sur le comportement critique de la viscosité rotationnelle [5] ou d'atténuation ultrasonore [6] ont été réalisées au voisinage d'une transition Nématique-Smectique A (N-S_A) ; mais à notre connaissance, pratiquement

[†] Les auteurs tiennent à remercier Mademoiselle E. BOULET et Monsieur J.P. CHAUSSÉ qui se sont chargés d'une partie de la réalisation des expériences de R.P.E.

aucune étude des effets pré-transitionnels au voisinage d'une transition N-S_A n'a été faite , par R.P.E. .

THEORIE

Le comportement critique de coefficients, tels que les coefficients de friction ou les constantes élastiques à une transition pouvant être du second ordre telle que la transition S_A-N, a été principalement étudié par de Gennes [4] , Brochard [7] et Mc Millan [8] .

Dans la phase smectique l'ordre peut être décrit par :

$$Q_s = Q_{os} e^{-ir_s u_z}$$

r_s est relié à l'espacement des couches par : $r_s = 2 \pi/d$. Si l'on décrit les fluctuations d'orientation par leur longueur de cohérence ξ_s , que l'on supposera isotrope, il est possible de montrer que :

$$\xi_s^2 \propto \frac{1}{(T - T_{N-S_A})^\gamma}$$

Pour un mode défini par q où $q = 2 \pi/\lambda$, le temps de relaxation associé est de la forme :

$$\tau_{sq} = \frac{\tau_s}{1 + q^2 \xi_s^2}$$

où τ_s est le temps caractéristique défini à partir de l'équation de la relaxation décrivant l'amortissement des fluctuations d'orientation [1] .

A partir de ces résultats et en suivant un raisonnement analogue à celui proposé par Freed et Col. [1] dans le cas d'une transition N-I il apparaît que les termes de relaxation électronique provenant des fluctuations d'orientation ΔB et ΔC , divergent à la transition N-S_A .

Par exemple dans la phase nématique près de la transition N-S_A :

$$\Delta B \text{ ou } \Delta C = k'(T - T_{N-S_A})^{-\gamma/2} .$$

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons analysé la relaxation électronique de sondes

nitroxydes deutérées⁺ dissoutes dans le cyanobenzylidène-octyloxyaniline (C.B.O.O.A.) .

L'utilisation de telles sondes présente plusieurs avantages [9] : elles s'alignent correctement dans les mésophases et leurs mouvements moléculaires sont donc semblables à ceux des mésophases dans lesquelles elles sont dissoutes ; d'autre part le fait de disposer de sondes deutérées permet de s'affranchir des effets d'élargissement inhomogène des raies (dues aux variations des interactions hyperfines en fonction du paramètre d'ordre), qui sont particulièrement gênants pour l'analyse de la relaxation électronique dans les mésophases .

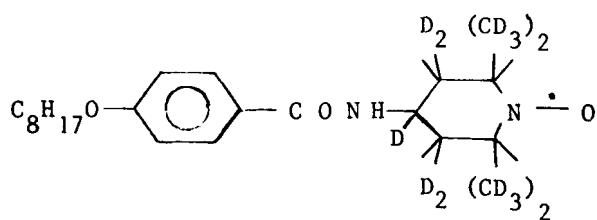
A partir des valeurs expérimentales B_{exp} et C_{exp} et en tenant compte [10] de la dépendance de ces paramètres de largeurs de raies en fonction de l'ordre des sondes dans les mésophases nous avons calculé les termes de relaxation correspondants : B et C .

L'analyse des résultats (figure 1) montre que dans les diverses phases, suffisamment loin des transition (N-I et N-S_A), les termes de largeurs de raie B et C suivent une loi de la forme :

$$\frac{\text{Log } B}{\text{Log } C} \propto \frac{1000}{T}$$

Ces résultats signifient qu'en dehors du voisinage des transitions $B \approx B_0$ et $C \approx C_0$, donc que la relaxation électronique des sondes dissoutes est essentiellement commandée par les processus de réorientation moléculaire . L'énergie d'activation associée à cette réorientation est déterminée comme étant respectivement de 8,5 Kcal/mole, 8,7 Kcal/mole et 9,2 Kcal/mole dans les phases isotrope nématische et smectique du C.B.O.O.A. . Près des transitions, l'extrapolation des valeurs des termes de relaxation correspondants montre que pour ce type de relaxation il n'y a pas de discontinuités importantes, du moins à la transition N-I .

⁺



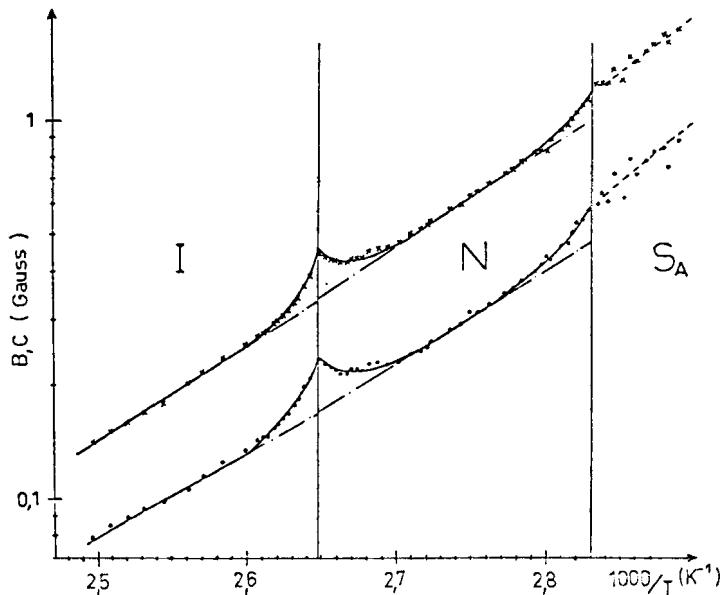


FIGURE 1 Variation des termes de relaxation électronique $B(x)$ et $C(o)$ en fonction de $1000/T$ dans les phases Isotrope, Nématique et Smectique A du C.B.O.O.A.

Par contre au voisinage de ces transitions des termes de relaxation supplémentaires ΔB et ΔC apparaissent. Ces termes sont attribués aux fluctuations d'orientation de part et d'autre de la transition N-I mais aussi dans la phase nématique au voisinage de la transition N-SA.

Dans la phase smectique le fait que la viscosité du milieu devienne importante et qu'une faible proportion des sondes soit dans doute éjectée [11] du voisinage des parties rigides des molécules de solvant, ce qui se traduit sur le spectre par l'observation de raies supplémentaires, rendent les résultats expérimentaux trop peu précis pour que l'on puisse faire une analyse quantitative précise de la relaxation électronique dans les expériences décrites précédemment.

L'analyse des termes ΔB et ΔC au voisinage des transitions montre (figures 2 et 3) qu'ils varient suivant la for-

me théoriquement prévue : $\Delta B, \Delta C = K(T - T_{\text{transition}})^{-\gamma/2}$

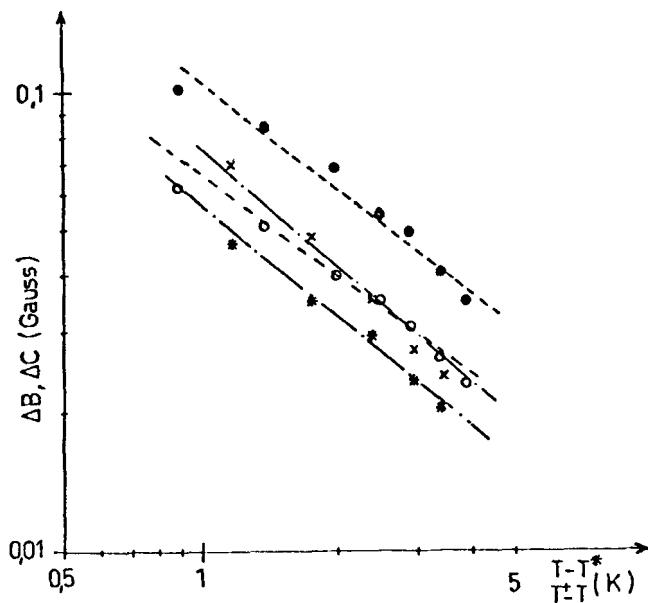


FIGURE 2 Evolution de la relaxation électronique due aux fluctuations d'orientation au voisinage de la transition N-I du C.B.O.O.A.

x : ΔB en fonction de $T - T^*$ en phase isotrope ; $T^* = 104,2^\circ\text{C}$
 $*$: ΔC en fonction de $T - T^*$ en phase isotrope ; $T^* = 104,2^\circ\text{C}$

$\gamma = 1,63$

● : ΔB en fonction de $T^+ - T$ en phase nématique ; $T^+ = 105,4^\circ\text{C}$

○ : ΔC en fonction de $T^+ - T$ en phase nématique ; $T^+ = 105,4^\circ\text{C}$

$\gamma = 1,48$

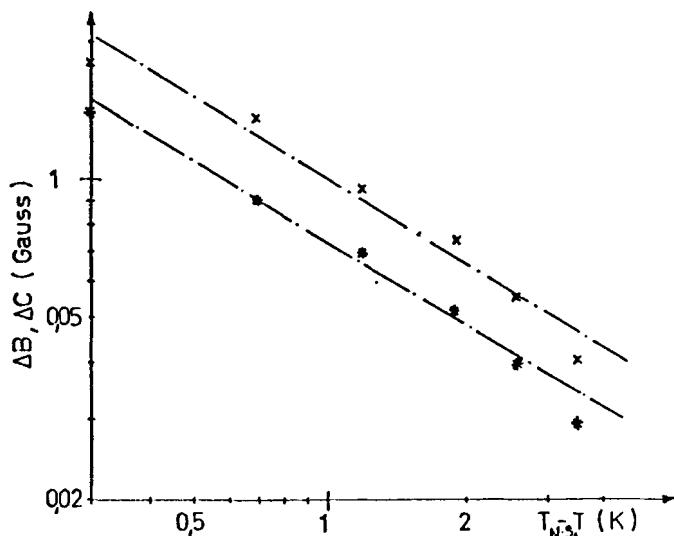


FIGURE 3 Evolution de la relaxation électronique due aux fluctuations d'orientation dans la phase nématische au voisinage de la transition N-S_A.

+ : ΔB ; * : ΔC ; $T_{N-S_A} = 80,5^\circ\text{C}$; $\gamma = 1,2$.

Cette variation est symétrique des deux côtés de la transition N-I et conduit du côté nématische de la transition N-S_A à une valeur expérimentale de γ égale à 1,2.

Ce résultat concernant l'exposant critique est compatible avec la théorie faite par analogie avec l'hélium [4] $\gamma = 4/3$, et il peut être comparé aux résultats expérimentaux déduits d'autres méthodes. Des mesures de viscosité rotационnelle $\nu_r(T)$ du C.B.O.O.A. au-dessus de la transition N-S_A ont conduit à des valeurs de l'exposant critique α ($\nu_r(T) = \nu_r^{\text{reg}}(T) + \tilde{\nu}_r^0(T/T_{N-S_A} - 1)^{-\alpha}$) variant de 0,33 [5], valeur prévue par la théorie faite par analogie avec l'hélium jusqu'à des valeurs de 0,52 [12] et 1,07 [13].

REFERENCES

1. K.V.S. Rao, J.S. Hwang et J.H. Freed, Phys. Rev. Lett. 9, 515 (1976)

2. F. Barbarin, B. Chevarin, et J.P. Germain,
Congrès International des Cristaux Liquides, Bordeaux
(1978)
3. F. Barbarin, D. Cabaret, B. Chevarin, C. Fabre et J.P.
Germain,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 46, 181 (1978)
4. P.G. de Gennes,
Solid. State Commun. 10, 753 (1972)
5. A.F. Martins, A.C. Diogo et N.P. Vaz,
Ann. Phys. 3, 361 (1978)
6. F. Kiry et P. Martinoty,
J. Phys. 39, 1019 (1978)
7. F. Brochard,
J. Phys. 34, 411 (1973)
8. W.L. Mc Millan,
Phys. Rev. A9, 1720 (1974)
9. F. Barbarin, D. Cabaret, B. Chevarin, C. Fabre et J.P.
Germain,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 46, 195 (1978)
10. Pour une sonde radicalaire qui possède une symétrie cylindrique, les densités spectrales de la réorientation moléculaire, intervenant dans les termes de relaxation, dépendent des paramètres d'orientation de rang J (\bar{P}_j) du grand axe moléculaire de la sonde .
Dans le cas du modèle des "collisions fortes" elles s'écrivent :

$$\bar{P}_{\ell m}(\omega) = \left\{ \sum_{j=0,2,4} (-1)^{\ell-m} C(22J; \ell\ell) C(22J; m-m) \right. \\ \left. \bar{P}_j(\cos\beta) - |\bar{P}_2|^2 \delta_{\ell\ell} \delta_{mm} \right\} \frac{\tau_{2m}}{1 + \omega^2 \tau_{2m}^2},$$

voir par exemple :
G.R. Luckhurst, M. Setaka et C. Zannoni,
Mol. Phys. 28, 49 (1974)
11. D. Sy, M. Ptak,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 53 (1977)
12. D. Langevin,
J. Phys. 37, 901 (1976)
13. H. Gasparoux, F. Hardouin, M.F. Achard et G. Sigaud,
J. Phys. 36, C1 107 (1975)