

ESTUDIO MEDIANTE
RESONANCIA MAGNÉTICA DE EFECTOS
PRETRANSICIONALES EN
CRISTALES LÍQUIDOS

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO ANTE LA
FACULTAD DE MATEMÁTICA ASTRONOMÍA Y FÍSICA
PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN FÍSICA

Por
Fabián Vaca Chávez

Director: Daniel J. Pusiol

Septiembre de 2002

Resumen

En esta Tesis se presenta el estudio mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los efectos pretransicionales en diferentes fases de cristales líquidos termotrópicos y liotrópicos. Estos compuestos son materia de innumerables trabajos tanto teóricos como experimentales, debido a que son materiales extremadamente interesantes por sus aplicaciones tecnológicas, ópticas y biológicas. Se estudiaron estos efectos en transiciones de primer orden, de segundo orden y en una que es “débil” de primer orden, es decir que está entre las anteriores. Se determinaron el rango de validez de la teoría de Landau-De Gennes y, a través de esta, las escalas de tiempo involucradas en cada una de las transiciones mencionadas.

Para lograrlo, se midió la dependencia con la frecuencia de Larmor y con la temperatura del tiempo de relajación espín-red en nuestro espectrómetro con ciclaje rápido de campo magnético en un intervalo de frecuencias que van desde 10 KHz hasta los 7 MHz.

En el caso de los liotrópicos se encontró que las correlaciones de largo alcance en las fases isotrópicas sobreviven por lo menos 20 grados por encima de la transición de fase. Se comparan estos efectos en las mezclas ternarias formadas por Laurato de Potasio / Decanol / Agua y Dodecilfulfato de sodio / Decanol / Agua.

Para Rodi
con mucho cariño
Fabi

Indice

1	Introducción	1
2	Cristales líquidos y relajación en RMN	7
2.1	Cristales líquidos	7
2.1.1	Clasificación de los cristales líquidos	8
2.1.1.1	Cristales líquidos termotrópicos	8
2.1.1.2	Cristales líquidos liotrópicos	11
2.1.2	Parámetros de orden	14
2.1.2.1	Fase nemática	14
2.1.2.2	Fase esméctica	19
2.2	Relajación en RMN	20
2.2.1	Generalidades	20
2.2.2	Movimientos moleculares	24
2.2.2.1	Fluctuaciones del director	25
2.2.2.2	Movimientos individuales	28
2.2.3	Perfiles de relajación	29
3	Transiciones de fase	31
3.1	Teorías de Campo Medio	32
3.1.1	Fase nemática	32
3.1.2	Fase esméctica A	34
3.2	Teoría de Landau para transiciones de fase de 2 ^o orden	37
3.3	Teoría de Landau - De Gennes	40
3.3.1	Transición nemática-isotrópica	40
3.3.2	Transición esméctica A - Isotrópica	44
3.4	Comentarios sobre los modelos propuestos	48

4	Experimental	50
4.1	Instrumental	50
4.1.1	Principios básicos de un espectrómetro con ciclaje rápido de campo magnético	50
4.1.2	Condiciones del ciclado del campo	52
4.1.3	Medición de T_1	55
4.1.4	Características del espectrómetro	56
4.1.4.1	Recepción de la señal de RMN (FID)	56
4.1.4.2	Fuente de alimentación	57
4.1.4.3	Compensación de calentamiento del imán	58
4.1.4.4	Calibración del campo magnético	61
4.1.4.5	Compensación del campo terrestre	63
4.1.4.6	Sistemas de refrigeración	64
4.1.4.7	Control de temperatura de la muestra	65
4.2	Cristales líquidos estudiados	67
4.2.1	Termotrópicos	67
4.2.2	Liotrópicos	69
4.2.2.1	Mezcla ternaria: KL / DeOH / H ₂ O	69
4.2.2.2	Mezcla ternaria: SDS / DeOH / D ₂ O	71
5	Resultados experimentales	73
5.1	Cristales líquidos termotrópicos	73
5.1.1	Transición Nem-Iso	73
5.1.1.1	Aproximación de baja frecuencia	76
5.1.2	Transición Isotrópica-Esméctica A	81
5.1.2.1	Régimen de baja frecuencia	82
5.1.3	Transición Sméctica A-Nemática	86
5.2	Cristales líquidos liotrópicos	88
6	Discusión	95
6.1	Cristales líquidos temotrópicos	95
6.1.1	Transición Isotrópica → Nemática	95
6.1.2	Transición Isotrópica → Esméctica A	98
6.1.3	Transición Nemática → Esméctica A	101
6.2	Cristales líquidos liotrópicos	109
7	Conclusiones	112

Capítulo 1

Introducción

Un cristal líquido [1, 2] es un estado de la materia intermedio entre un líquido isotrópico y un sólido cristalino, ya que poseen fluidez y además exhiben orden orientacional de largo alcance y, a veces, orden posicional.

Las primeras observaciones de un cristal líquido fueron realizadas hace más de un siglo por el británico Friedrich Reinitzer estudiando sustancias derivadas del colesterol [1]. Desde entonces, son materia de innumerables trabajos tanto teóricos como experimentales, debido a que son materiales extremadamente interesantes por sus aplicaciones tecnológicas, ópticas y biológicas.

Dependiendo de la estructura molecular, estos compuestos pasan a través de distintas fases antes de llegar al estado de líquido isotrópico. Los cristales líquidos se clasifican en dos grandes grupos: los termotrópicos y los liotrópicos. Los cristales líquidos termotrópicos están constituidos por moléculas anisotrópicas, las cuales se organizan en diferentes configuraciones dependiendo de la presión y principalmente de la temperatura. Por otro lado, los liotrópicos son formados por mezclas de moléculas anfifílicas (moléculas con una parte hidrofóbica y otra hidrofílica) y un solvente, el cual es generalmente agua. Las unidades básicas de estos últimos son las micelas cuyas estructuras son esferas, bastones o discos y poseen dimensiones en el orden de los 100 Å [3]. Las fases dependen de la presión, pero principalmente de la temperatura y de la concentración de las sustancias que los componen.

Estos compuestos son utilizados frecuentemente como modelos más simples para el estudio de estructuras biológicas.

Las características de los cristales líquidos se reflejan en una gran variedad de fases las cuales van desde los sólidos cristalinos hasta líquidos isotrópicos pasando por estructuras con distintos tipos de ordenamientos orientacionales y posicionales. Es por ello que el estudio de la dinámica molecular de estos compuestos ha sido motivo de innumerables estudios tanto teóricos como experimentales [1, 2, 4].

Para el caso de los termotrópicos, por ejemplo, en la fase nemática (N), al igual que los líquidos ideales, no presentan orden traslacional, pero poseen ordenamiento orientacional en la dirección del mayor eje molecular. Las estructuras esmécticas presentan un mayor estado de ordenamiento debido a que las moléculas se encuentran organizadas en capas o estratos. En la fase esméctica A (Sm A) las moléculas se encuentran en promedio paralelas a la normal a las capas, mientras que en la esméctica C (Sm C) las moléculas se forman un ángulo de inclinación con la normal a los planos. Desde un punto de vista simple, las fases Sm A y Sm C pueden ser consideradas como sólidos cristalinos en la dirección perpendicular a los estratos, pero como nemáticos dentro de los mismos. Por otro lado, los liotrópicos presentan también distintas fases nemáticas dependiendo de la forma de la micela. Si posee forma de disco o elipsoide oblado, su correspondiente fase se llama discótica, N_D y, si la forma es de elipsoide prolado o columna, la correspondiente fase nemática se conoce como calamítica, N_C [5]. Por último es posible que las micelas sean elipsoides asimétricos o tengan forma de cajas biaxiales, en cuyo caso forman fases micelares biaxiales, N_B [6].

El ordenamiento orientacional local puede ser descrito por un vector unitario, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, llamado director, el cual representa la orientación preferencial de las moléculas (micelas) en la vecindad del punto \mathbf{r} . El director sufre reorientaciones térmicamente activadas que involucran movimientos cooperativos que relacionan a cientos o miles de moléculas y que se describen mediante modos elásticos sobrearmortiguados. Nos referimos a las conocidas Fluctuaciones orientacionales del Director (FD), que son reorientaciones cooperativas [7].

El método más adecuado para estudiar reorientaciones moleculares por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), es analizar la dependencia con la frecuencia de Larmor (ν_L) de la relajación espin-red (T_1), ya que éste es función de los parámetros que describen las interacciones de espín y la dinámica bajo estudio [8, 9, 10, 11]. Esta técnica es particularmente importante en aquellos sistemas en los cuales presentan procesos altamente anisotrópicos. Experimentos de dispersión por relajación han dado resultados muy satisfactorios, pero hasta hace unos pocos años eran restringidos a solamente algunos pocos casos particulares, debido esencialmente a problemas técnicos los cuales impedían explorar escalas de tiempo correspondientes a frecuencias del orden de los KHz. Con el advenimiento de sistemas electrónicos rápidos y de alta potencia, la solución a tales problemas se tornó disponible y actualmente es posible variar ν_L desde algunas centenas Hz hasta cientos de MHz [9, 13].

En los cristales líquidos termotrópicos la transición de fase nemática-isotrópica (N-I) es “débil” de primer orden. El término débil hace referencia a que, debido a las variaciones de, por ejemplo, la entropía en la transición, no puede ser considerada de segundo orden, pero, por otro lado, por los valores pequeños obtenidos tampoco es de primer orden [14]. La teoría de campo medio para describir la fase nemática, y donde se predice esta transición, fue desarrollada por Maier y Saupe a fines de la década del '50 [15]. Por encima de la temperatura de transición, T_{NI} , y en la vecindad de ésta, las moléculas se encuentran ordenadas en una distancia conocida como longitud de correlación, ξ_N , la cual decrece al aumentar la temperatura [1]. Los efectos pretransicionales han sido estudiados experimentalmente por diversas técnicas tales como mediciones de constantes dieléctricas [16] y efecto Kerr [17] (birrefringencia inducida por la aplicación de un campo eléctrico).

Por otro lado Mcmillan y Kobayashi extendieron la teoría de Maier y Saupe para describir la fase esméctica A [18, 19], en la cual predicen que bajo ciertas circunstancias, la transición esméctica A-nemática (Sm A-N) puede ser de primer o de segundo orden. Esta transición también es motivo de numerosos estudios como por ejemplo mediciones de calorimetría [20], densidad [21] y rayos X [22].

A diferencia de las anteriores, los estudios tanto teóricos como experimentales de transición esméctica A-isotrópica (Sm A-I), la cual es de primer orden, son escasos [23] [24] [16]. Mediciones de calorimetría diferencial y de rayos X a bajo ángulo (SAXS) [23] muestran que por encima de la temperatura de transición, T_{AI} , existen regiones que poseen características propias de la fase esméctica. Una medida de esta anisotropía local está dada por la longitud de coherencia, ξ_A , asociada a éstos.

Con respecto a experimentos realizados con RMN, la existencia de las fluctuaciones de corto alcance por encima de T_{NI} fue propuesta primero por Blinc et al. mediante la medición del tiempo de relajación espín-red tanto en el sistema laboratorio, T_1 , como en el sistema rotante, $T_{1/2}$, en los compuestos p-azoxyanisole (PAA) y p-azoxyphenetole (PAP) [8]. Posteriormente, Cabane y Clark [25] por un lado y Dong et al. [26] por otro, confirmaron esas suposiciones mediante el estudio del ancho de línea de RMN en el compuesto p-n-butylaniline (MBBA). Estos resultados fueron explicados a partir de la teoría de Landau-De Gennes [14] para transiciones de fase, y utilizando lo que se conoce como la aproximación de baja frecuencia. Esta condición se alcanza cuando la frecuencia de Larmor, a la cual se realiza el experimento, y el tiempo de correlación correspondiente al proceso estudiado, τ , satisfacen la relación $\omega_L \tau \ll 1$, donde $\omega_L = 2\pi\nu_L$.

Para el caso de la transición Sm A-I, los estudios mediante RMN son muy escasos. Dong et al. [27] realizaron mediciones de la dependencia con la temperatura de T_1 en la fase isotrópica a frecuencias superiores a 5 MHz del dietilazoxibenzoato (DEAB), el cual presenta la transición directa Sm A-I. Los resultados fueron explicados a través de la teoría de Landau-De Gennes y la aproximación de baja frecuencia.

Todos los experimentos antes descriptos fueron llevados a cabo utilizando espectrómetros convencionales, en los cuales ν_L fue siempre mayor a 3 MHz. Con el advenimiento de la técnica de ciclaje rápido de campo magnético, se pudo ampliar la escala de tiempos y llevar a cabo mediciones en el intervalo de los KHz [9].

En el caso de los liotrópicos, recientemente fue presentado un estudio de la dinámica lenta de las micelas en todas las fases de la mezcla ternaria Laurato de Potasio (KL) /

1-decanol (DeOH) / agua pesada (D_2O) a través de la medición de $T_1(\nu_L)$ [28]. Uno de los resultados obtenidos es la existencia de fluctuaciones orientacionales del director en las fases isotrópicas. El término isotrópico, en este caso, hace referencia a la anisotropía espacial del índice de refracción óptico, respecto de un campo magnético o eléctrico externo.

En este Trabajo de Tesis se estudian los efectos pretransicionales en cristales líquidos termotrópicos y liotrópicos mediante la medición tanto de $T_1(\nu_L)$ como de $T_1(T)$. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de frecuencias que van desde algunos KHz hasta los MHz, de manera de comparar las escalas de tiempo con los efectos antes mencionados. Estas se llevaron a cabo en nuestro espectrómetro con ciclaje rápido de campo magnético [29].

Las transiciones estudiadas, siempre partiendo de la fase menos ordenada hacia la más ordenada, para el caso de los termotrópicos fueron: nemática - esméctica A, isotrópica - nemática e isotrópica - esméctica A. Para los liotrópicos y de modo de comparar la dinámica de las micelas, se realizaron mediciones en las fases isotrópicas de las mezclas KL / DeOH / H_2O y Dodecilsulfato de sodio (SDS) / DeOH / agua pesada (D_2O).

Esta Tesis está organizada de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se exhibe un resumen de las principales características y propiedades de los cristales líquidos, tanto termotrópicos como liotrópicos; y también se presenta una descripción de los modelos utilizados para describir la relajación en RMN debida a movimientos colectivos e individuales.

En el Capítulo 3 se presentan primeramente las teorías de campo medio desarrolladas para explicar las transiciones de fase en cristales líquidos termotrópicos; y luego se describen las principales características de la teoría fenomenológica de Landau para transiciones de segundo orden y su adaptación a cristales líquidos.

En el Capítulo 4 se describen las características principales de funcionamiento de un

espectrómetro con ciclaje rápido de campo magnético, como así también se presenta el estado actual de funcionamiento de nuestro espectrómetro. Finalmente, se describen los compuestos termotrópicos y liotrópicos utilizados en esta Tesis.

En el Capítulo 5 presentamos los resultados obtenidos en las mediciones de T_1 en función de la frecuencia de Larmor y de la temperatura en las distintas fases tanto de los cristales líquidos termotrópicos como de los liotrópicos y los correspondientes modelos propuestos para interpretarlos.

Por último, las discusiones y las conclusiones de los resultados obtenidos se encuentran en los Capítulos 6 y 7, respectivamente.

Capítulo 2

Cristales líquidos y relajación en RMN

En este capítulo se presenta un resumen tanto de las propiedades más importantes de los cristales líquidos [1, 2, 30, 31], como así también una breve descripción de la teoría de relajación en RMN, y su aplicación al cálculo de las correspondientes contribuciones de los distintos movimientos moleculares presentes en los cristales líquidos.

2.1 Cristales líquidos

La isotropía de los líquidos clásicos se establece en la equivalencia de sus propiedades físico-químicas en todas las direcciones a gran escala. Por esto, usualmente, se dice que los líquidos poseen invariancia rotacional. A nivel microscópico, por el contrario, esa invariancia rotacional se rompe. Por otra parte, la mayor parte de los sólidos son anisotrópicos. Este estado es una combinación del orden posicional, definido por la existencia de la red y un orden orientacional, definido por la existencia de ejes especiales. En este contexto, los cristales líquidos son sustancias que carecen total o parcialmente de alguno de estos órdenes. Es decir, son compuestos que macroscópicamente fluyen como los líquidos pero microscópicamente sus moléculas presentan orden orientacional y en algunos casos

posicional local (figura 2.1), es por eso que generalmente a las fases que forman estos compuestos se las llama mesofases.

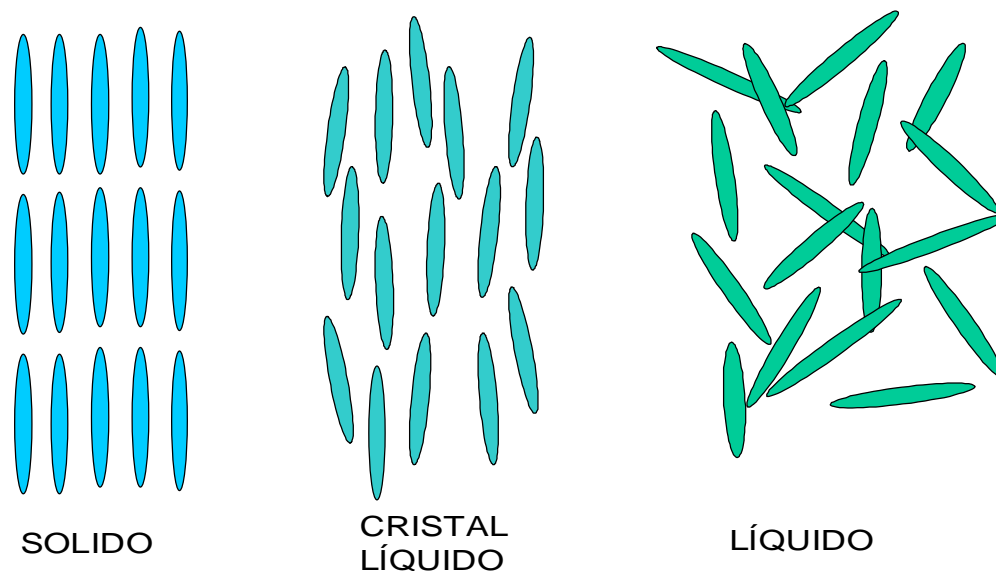


Figura 2.1: Representación esquemática del orden en las fases sólida, cristal líquido y líquida isotrópica, respectivamente.

2.1.1 Clasificación de los cristales líquidos

Tradicionalmente, los cristales líquidos se dividen en dos clases: termotrópicos y liotrópicos.

2.1.1.1 Cristales líquidos termotrópicos

Los termotrópicos están generalmente formados por pequeñas moléculas, cuyas longitudes típicas son de 20-30 Å. Para estas sustancias, las distintas fases están determinadas principalmente por la temperatura y la presión. A medida que la temperatura disminuye, los termotrópicos presentan primero un fase cuyo comportamiento es el de un fluido isotrópico, luego aparecen fase más ordenadas, las cuales veremos a continuación; y por último una fase cristalina.

En la Tabla 2.1 se muestra un ejemplo de las transiciones de fase que sufre el ácido p-metoxibenzoico dependiendo de los parámetros mencionados. En la mayoría de los experimentos que involucran cristales líquidos, la presión se mantiene constante e igual a la atmosférica. Es por eso que solamente se dan las temperaturas de transición.

Presión	Fases				
1 atm		Cr	$\xrightleftharpoons{194^{\circ}\text{C}}$	I	
50 atm		Cr	$\xrightleftharpoons{195^{\circ}\text{C}}$	N	$\xrightleftharpoons{200^{\circ}\text{C}}$ I
150 atm	Cr	$\xrightleftharpoons{196^{\circ}\text{C}}$	Sm A	$\xrightleftharpoons{202^{\circ}\text{C}}$	N $\xrightleftharpoons{213^{\circ}\text{C}}$ I

Tabla 2.1: Distintas fases del ácido p-metoxibenzoico, dependiendo de la temperatura y la presión. Las abreviaturas corresponden a las fases cristalina (Cr), nemática (N), esméctica A (Sm A) e isotrópica (I).

Debido a su estructura los cristales líquidos termotrópicos se dividen en:

1. **Nemáticos:** Estos sistemas no presentan orden traslacional, es decir, desaparece la invariancia rotacional de la fase isotópica. Los centros de masa moleculares no están en un mismo plano, pero poseen un eje de simetría a lo largo del cual el mayor eje molecular tiende a alinearse. Este eje es conocido como el **director**, y se denota por un vector unitario \mathbf{n} . Si embargo, esta fase es no polar, o sea es invariante con respecto a una reflexión en el plano perpendicular al director. Lo estados descriptos por \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$ son indistinguibles. La orientación de \mathbf{n} puede ser impuesta por tanto por condiciones de contorno como por la aplicación de campos eléctrico y/o magnéticos. Esta fase es ópticamente uniaxial.
2. **Colestéricos:** Si las moléculas son **quirales** (es decir, no es posible superponerlas con su imagen especular) entonces la estructura nemática posee una pequeña distorsión helicoidal. Localmente son muy similares a los nemáticos, es decir, los centros de masa no poseen un orden de largo alcance y presentan una dirección preferencial, que es \mathbf{n} . La diferencia radica en que \mathbf{n} no es constante en el espacio. El director forma una hélice, cuyo paso es del orden de 6000 Å. Este paso depende de la temperatura,

de la composición química y eventualmente de la aplicación de campos magnéticos y eléctricos. Esta fase se conoce como colestérica.

3. Esmécticos: Todos los esmécticos tienen estructura de capas, con un espaciado bien definido, el cual puede ser medido con rayos X. Es decir que, además del orden orientacional de los nemáticos, poseen algún orden posicional.

Existen distintas clases de esmécticos dependiendo del ordenamiento y orientación de las moléculas dentro de las capas. Las principales son:

- (a) Esmécticos A: Dentro de cada capa, los centros de masa de las moléculas no presentan un orden de largo alcance. Cada capa es un líquido bidimensional y las moléculas están alineadas en forma perpendicular a los estratos. Esta fase es ópticamente uniaxial y el eje óptico es perpendicular a las capas. En la práctica, estas capas poseen un espesor de 20-30 Å, o sea del orden de una longitud molecular.
- (b) Esmécticos C: Cada capa es un líquido bidimensional. En esta fase el eje largo de las moléculas posee una inclinación con respecto a la normal de las capas. Es decir, el director no es perpendicular a las capas, por lo tanto presentan simetría biaxial. En este caso el espaciado entre las capas es $d = l \cos \omega$, donde l es la longitud de una molécula y ω es el ángulo de inclinación.
Si las moléculas son quirales, entonces la estructura se distorsiona y el director precesa alrededor del eje perpendicular a las capas, obteniéndose una estructura helicoidal. Esta se conoce como esméctica C*.
- (c) Esmécticos B: Presenta un mayor ordenamiento posicional que los esmécticos A y C. Dentro de cada estrato es un sólido bidimensional. Presentan orden cristalino hexagonal dentro de las capas, los cuales también pueden deslizarse libremente entre sí, pero no rotar.

Por otro lado, existen moléculas que no poseen forma de bastones y formas estructuras de cristal líquido. Entre ellas tenemos:

1. Moléculas con forma de banana [32]: Estas moléculas poseen forma curvada y las fases esmécticas que forman se clasifican con un código de letras que van desde B₁ hasta B₇, según el orden de su descubrimiento.
2. Moléculas discóticas: Chandrasekhar [2] descubrió que moléculas en forma de disco formaban fases de líquido-cristalinas, en las cuales, el eje perpendicular al plano de la molécula tendía a alinearse a lo largo de una dirección preferencial. Es decir forman una fase nemática discótica si el arreglo molecular se semeja a platos apilados en forma desordenada. Por otro lado, si las moléculas se apilan una encima de otra formando una columna, la fase correspondiente es llamada columnar.

2.1.1.2 Cristales líquidos liotrópicos

Estas sustancias obtienen sus propiedades anisotrópicas debido a la mezcla de compuestos cuyas moléculas son anfifílicas (también conocidos como surfactantes) y algún solvente, que es generalmente agua. Las moléculas anfifílicas contienen una cabeza polar (frecuentemente iónica) y cadenas hidrocarbonadas hidrofóbicas. Para estos materiales, la temperatura y la concentración relativa de los componentes son las variables termodinámicas relevantes para la determinación de la fase.

Los diagramas de fases de estos compuestos presentan una gran variedad de estructuras microscópica y propiedades macroscópicas. A bajas concentraciones de surfactante, la solución corresponde a moléculas distribuidas aleatoriamente en el solvente. Pero, cuando la concentración es mayor que la llamada concentración micelar crítica (cmc), las moléculas pueden formar cristales líquidos liotrópicos, es decir se agrupan debido a interacciones dipolo-dipolo o ión-dipolo con el solvente. Las unidades básicas son conocidas como micelas, cuyas estructuras son esferas, bastones o discos y poseen una dimensión de aproximadamente 100 Å. Esos tipos de estructuras, además de membranas o vesículas, aparecen por ejemplo en los sistemas vivos [33].

En la fig. 2.2 se muestra un diagrama de fases genérico de un cristal líquido liotrópico

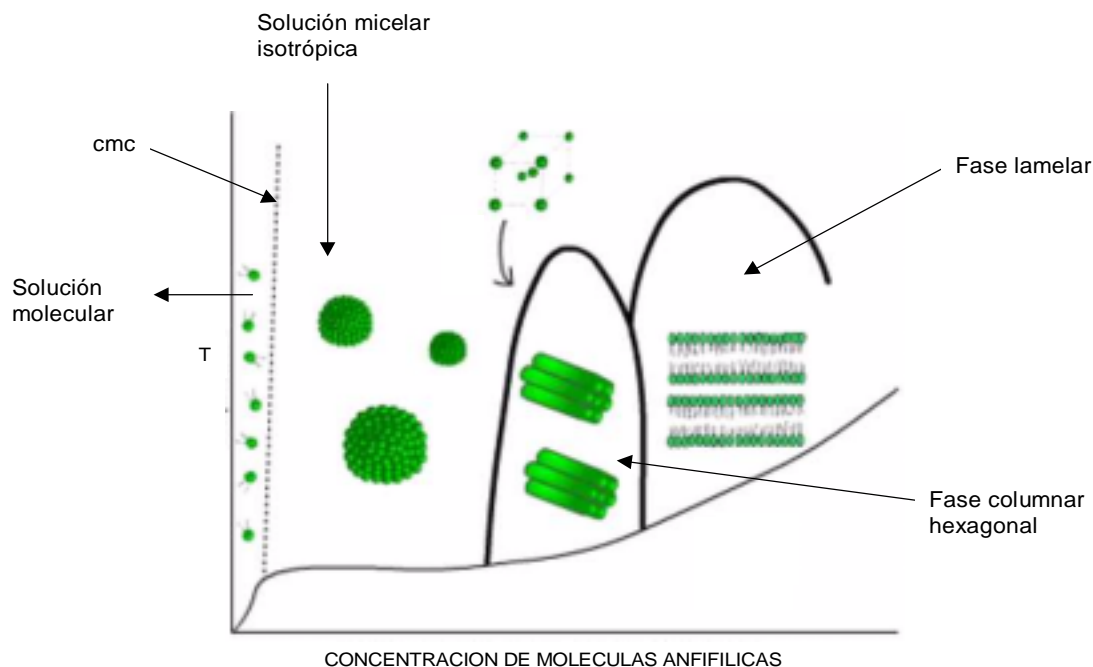


Figura 2.2: Diagrama de fases genérico de un cristal líquido liotrópico en función de la concentración de las moléculas anfifílicas y de la temperatura.

en función de la concentración de las moléculas anfifílicas y de la temperatura. Puede observarse como por encima de la cmc (denotada por línea de puntos) aparecen las distintas estructuras liotrópicas.

Los primeros trabajos se remontan a la década de 1930 y fueron realizados por Ekwall [3] y Luzzati [34]. Posteriormente, Lawson y Flaut [5] encontraron la textura microscópica característica de un nemático, en una muestra ternaria. Años más tarde, se comprobó que estas soluciones estaban constituidas de micelas con forma de bastón o disco, con orden orientacional de largo alcance para sus ejes de simetría. Estas son conocidas actualmente como fases micelares liotrópicas nemáticas. Desde el punto de vista teórico, se pueden predecir 3 tipos de fases nemáticas: dos uniaxiales y una biaxial.

A principios de la década del 80 Yu y Saupe [6] descubrieron la primera fase biaxial nemática en el sistema ternario: laurato de potasio (KL) / 1-decanol (DeOH) / agua

pesada (D_2O). En esta solución las micelas son esencialmente biaxiales [35, 36, 37].

Es de esperar que tanto la forma como el tamaño de las micelas dependa de la concentración, la temperatura, de la naturaleza de las fuerzas entre micelas y de cualquier acoplamiento en la simetría y el orden de la mesofase.

Dependiendo de la forma de la micela, existen tres variedades estructurales distintas (figura 2.3). Si posee forma de disco o elipsoide oblado, su correspondiente fase es llamada discótica, N_D (fig. 2.3a). Por otro lado, si la forma es de elipsoide prolado o columna, la correspondiente fase nemática se conoce como calamítica, N_C (fig. 2.3b). Por último es posible que las micelas sean elipsoides asimétricos o tengan forma de cajas biaxiales, en cuyo caso forman fases micelares biaxiales, N_B (fig. 2.3c)

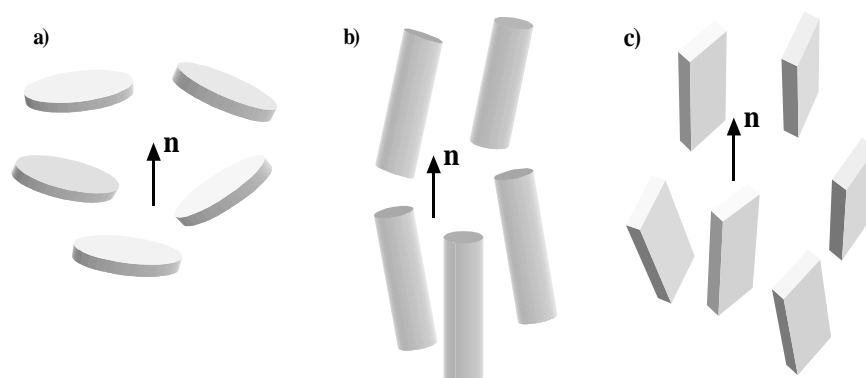


Figura 2.3: Estructuras micelares en las distintas fases nemáticas uniaxiales: a) discótica (N_D) y b) calamítica (N_C); y la c) biaxial (N_B). Para cada uno de los casos se indica el director local.

Las fases nemáticas, generalmente, se encuentran entre una solución micelar isotrópica a altas temperaturas / bajas concentraciones y una fase esméctica a bajas temperaturas / altas concentraciones.

Por último, entre las distintas fases de un liotrópico se encuentra la fase esponja (L_3) la cual es ópticamente isotrópica [38]. La estructura de la fase esponja directa, se asume como una fase cúbica desordenada, con un parámetro de red a . Las moléculas de surfactante forman bicapas que separan el solvente (usualmente agua), en dos regiones

diferentes, formando canales de solvente en la estructura. Esta fase no posee un orden posicional de largo alcance.

A pesar de ser ópticamente isotrópicas, las fases L_3 y las micelares liotrópicas exhiben una birrefringencia inducida por gradientes de velocidad o flujo.

2.1.2 Parámetros de orden

Debido a que los cristales líquidos poseen una mayor asimetría que las fases líquidas, se dice que los primeros son más ordenados.

De esta manera, es necesario definir algún parámetro de orden que mida ese ordenamiento, el cual sea cero en la fase isotrópica y distinto de cero en la de cristal líquido.

2.1.2.1 Fase nemática

El caso más simple es suponer a las moléculas como cilindros rígidos cuyo eje de simetría llamaremos a . Elijamos la dirección del director nemático, n , a lo largo de z en el sistema laboratorio.

El alineamiento de las moléculas puede ser descrito por una función distribución $f(\theta, \phi)$. Esto nos dice que $f(\theta, \phi)d\Omega$ es la probabilidad de encontrar una molécula en el ángulo sólido $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$. Debido a la simetría de los nemáticos: i) $f(\theta, \phi) = f(\theta)$, es decir existe simetría alrededor de n ; ii) $f(\theta) = f(\pi - \theta)$, o sea n y $-n$ son equivalentes. Entonces, una manera de medir el orden es

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega. \quad (2.1)$$

Para el caso en que el alineamiento con n sea perfecto, es decir $\cos \theta = \pm 1$, tenemos $S = 1$; mientras que si las moléculas estuviesen distribuidas perpendicularmente a n ($\theta = \frac{\pi}{2}$) entonces $S = -\frac{1}{2}$. Por último, para una distribución aleatoria, es decir $f(\theta) = \frac{1}{4\pi}$, entonces $S = 0$.

Supondremos ahora que las moléculas son rígidas y de forma arbitraria. Llamemos a , b y c a los vectores solidarios a una molécula y por otro lado sean x , y y z el sistema de laboratorio. A partir de esto podemos definir el tensor parámetro de orden microscópico [1], lo cual es simplemente una generalización de (2.1)

$$S_{ij}^{\otimes-} = \frac{1}{2} \langle 3i_{\otimes}j_{\otimes} - \delta_{\otimes} \delta_{ij} \rangle \quad (2.2)$$

donde $\alpha, \beta = x, y, z$ son los índices que se refieren al sistema laboratorio, mientras que $i, j = a, b, c$, corresponden al sistema solidario con la molécula, y δ_{\otimes} y δ_{ij} son los símbolos de Kronecker. Se puede ver que $S_{ij}^{\otimes-}$ es simétrico en $\alpha\beta$ y en ij y además que es de traza nula, es decir

$$\sum_{\otimes} S_{ij}^{\otimes\otimes} = 0 \quad \sum_i S_{ii}^{\otimes-} = 0.$$

En las estructuras nemáticas existe simetría alrededor del eje óptico. Si elejimos este eje como el z , entonces los únicos elementos distintos de cero serán

$$S_{ij}^{zz} = -2S_{ij}^{xx} = -2S_{ij}^{yy} = S_{ij}.$$

Otra forma de determinar el orden es mediante la medición de propiedades macroscópicas. Por ejemplo, la susceptibilidad magnética, $\chi_{\otimes-}$. En un sistema de coordenadas adecuado podemos escribir

$$\chi_{\otimes-} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{bmatrix}.$$

La parte isotrópica de $\chi_{\otimes-}$ está dada por el promedio $\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$. A partir de esto se puede definir un tensor parámetro de orden macroscópico de la forma

$$Q_{\otimes-} = \left(\frac{1}{3\bar{\chi}} (\chi_{\otimes-} - \delta_{\otimes} \bar{\chi}) \right). \quad (2.3)$$

Por definición, $Q_{\otimes-}$ tiene traza nula. En el sistema de ejes principales de la susceptibilidad, podemos escribir

$$Q_{\otimes-} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(P-R) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(P-R) & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

donde $P = \frac{1}{3} (2\chi_{zz} - \chi_{xx} - \chi_{yy})$ y $R = \chi_{xx} - \chi_{yy}$.

Cuando tanto P y R son no nulos, corresponden a una fase nemática biaxial. Se puede ver que para la fase isotrópica, ambos son cero. En el caso de una fase uniaxial, tales como la nemática o la esméctica A, $P = 0$. Esto se debe a que $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{\perp}$, la componente de χ perpendicular al director. En este caso, Q_{\perp} puede expresarse como

$$Q_{\perp} = Q \left(n_{\perp} n_{\perp} - \frac{1}{3} \delta_{\perp} \right),$$

donde n_{\perp} son las componentes de \mathbf{n} en el sistema laboratorio.

El hecho de elegir la respuesta magnética de un material para definir el parámetro de orden es puramente una convención. Es posible, también, definirlo a partir de la constante dieléctrica, por ejemplo.

Influencia del Parámetro de Orden en la Forma de Línea de RMN

A partir del espectro de RMN es posible obtener información del grado de ordenamiento que posee un cristal líquido, es decir, obtener el valor de S . Consideremos, como ejemplo simplificado, que cada molécula tiene dos protones de espín I_1 y I_2 ($I_1 = I_2 = 1/2$). Si se aplica un campo magnético externo H las moléculas tienden a alinearse con éste y supondremos que la dirección del campo está en z . Cada espín está acoplado al campo magnético y al campo dipolar creado por su vecino, tal que el Hamiltoniano que describe al sistema es [41]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Dipolar}} \quad (2.5)$$

$$= -\hbar\gamma H(I_{1z} + I_{2z}) - \frac{(\hbar\gamma)^2}{d^3} [3(I_1 \cdot \mathbf{a})(I_2 \cdot \mathbf{a}) - I_1 \cdot I_2], \quad (2.6)$$

donde \hbar es la constante de Planck sobre 2π , γ ($\sim 4.2 \times 10^7$ T Hz) es la razón giromagnética del protón, $\hbar\gamma I_1$ y $\hbar\gamma I_2$ son los momentos magnéticos asociados a los espines I_1 y I_2 y d es la distancia entre los protones.

Una medida de los campos locales está dada por $H_L = \frac{\hbar\omega}{\gamma}$, donde H_L es del orden de 10^{-4} T, lo cual corresponde a una frecuencia de precesión, γH_L , de algunos kilohertz. La

dirección del eje largo de la molécula, \mathbf{a} , cambia en una escala de tiempo de 10^{-8} seg. En este límite de movimientos rápidos, H_{Dipolar} debe ser reemplazado por su promedio sobre las orientaciones posibles de \mathbf{a} , al cual llamaremos H_{D} . Para derivar H_{D} utilizaremos los promedios

$$\langle a_z^2 \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}S, \quad \langle a_x^2 \rangle = \langle a_y^2 \rangle = \frac{1}{3} - \frac{2}{3}S, \quad \langle a_x^2 a_z^2 \rangle = \langle a_y^2 a_z^2 \rangle = \langle a_x^2 a_y^2 \rangle = 0.$$

Esto da como resultado el Hamiltoniano promedio

$$\mathcal{H}_{\text{D}} = \Delta(-2I_{1z}I_{2z} + I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y}), \quad (2.7)$$

donde hemos definido el parámetro $\Delta = \hbar\gamma SH_{\text{L}}$.

Dado que los protones poseen $I = \frac{1}{2}$ y utilizando las relaciones que salen de $\mathbf{l} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$, el Hamiltoniano (2.6) queda reducido a

$$\overline{\mathcal{H}} = -\hbar\gamma HI_z + \frac{1}{2}\Delta(-3I_z^2 + \mathbf{l}^2). \quad (2.8)$$

Para espines $\frac{1}{2}$, I puede tomar sólo dos valores, $I = 0$ e $I = 1$, correspondientes a estados de singlete y triplete respectivamente. El estado de singlete no es observable en un experimento de RMN, por lo tanto tenemos solamente un estado de triplete que contribuye a la señal, que corresponde a $I_z = -1, 0, 1$. El término que involucra \mathbf{l}^2 en (2.8) contribuye de la misma manera a cada nivel y puede ser omitido. Por lo tanto, el Hamiltoniano ha sido reducido a

$$\overline{\mathcal{H}} = -\hbar\gamma HI_z - \frac{3}{2}\Delta I_z^2.$$

Los correspondientes niveles de energía se muestran en la Fig.2.4 junto con las dos transiciones permitidas, las cuales corresponden a frecuencias

$$\omega = \gamma(H \pm \frac{3}{2}H_{\text{L}}S).$$

Por lo tanto, pasando de la fase isotrópica ($S=0$) a la fase nemática ($S \neq 0$), la línea de resonancia se desdobra en una cantidad $3\gamma H_{\text{L}}S$. Si la distancia d entre los protones es fija y H_{L} es conocido, entonces S puede ser extraído del desdoblamiento de la línea.

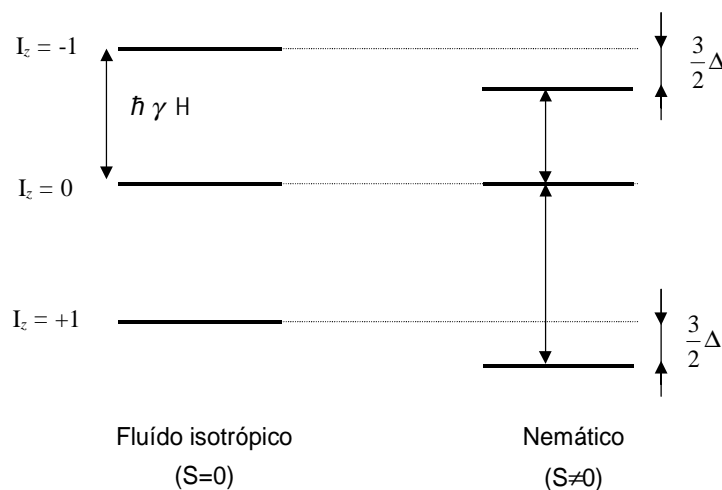


Figura 2.4: Niveles de energía de un cristal líquido en las fases isotrópica y nemática. Se observa claramente la influencia de S en el desdoblamiento de los niveles.

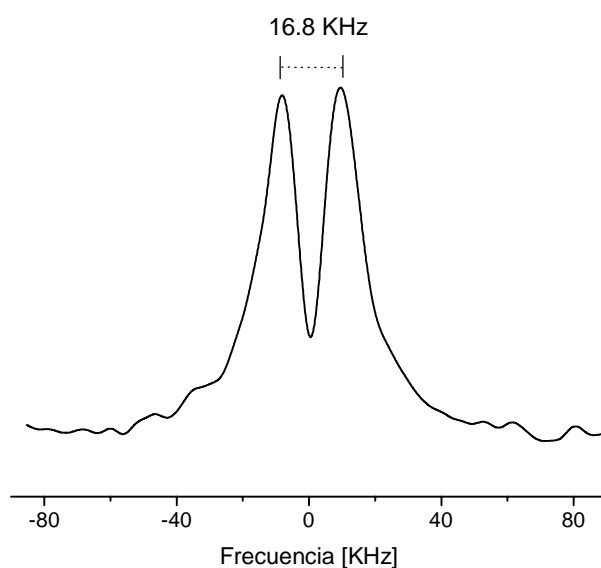


Figura 2.5: Forma de línea del 5CB en la fase nemática a 30 °C obtenida con el Espectrómetro de Ciclaje de Campo Magnético a 16.6 MHz.

En la práctica, los cristales líquidos no poseen pares de espines aislados, pero la interacción dipolar entre primeros vecinos es mucho más grande que la correspondiente con los demás espines, y en consecuencia es posible observar el desdoblamiento predicho ante-

riormente. La interacción con los espines del resto de la molécula traen como consecuencia simplemente el ensanchamiento de la línea.

Como ejemplo, en la Fig. 2.6 se muestra la forma de línea del 5CB en su fase nemática a 30 °C, obtenida como resultado de una adquisición en el espectrómetro de ciclaje de campo magnético a 16.6 MHz donde se observa la influencia del orden nemático. A esta temperatura se observa que el desdoblamiento es de 16.8 KHz. En un estudio en función de la temperatura se S en el 5CB, Magnuson y Fung [39] obtuvieron un valor de $S = 0.48$ a esta temperatura, con lo cual el campo local corresponde a una frecuencia de Larmor de 6 KHz aproximadamente.

2.1.2.2 Fase esméctica

En la fase esméctica A, el parámetro de orden Ψ es una cantidad compleja, la cual puede ser escrita como $\Psi = \eta e^{i\phi}$. El parámetro de orden traslacional esméctico η describe el grado de orden esméctico y la fase ϕ determina la posición de las capas esmécticas. En la fase isotrópica, el valor de Ψ es cero.

Este parámetro de orden se define como la amplitud de una densidad de onda unidimensional cuyo vector q_0 es paralelo al director nemático (supuesto en el eje z) [40]:

$$\rho(r) = \rho_0 \left[1 + \text{Re} \left(\Psi e^{iq_0 z} \right) \right] \quad (2.9)$$

donde $\Psi(r) = |\Psi| \exp(iq_0 u(r))$ y $q_0 = \frac{2\pi}{d}$. Donde d es el espaciado entre las capas y $u(r)$ es una función que indica la el desplazamiento de las capas esmécticas en la dirección z . En la fig. 2.6 se muestran las cantidades antes mencionadas.

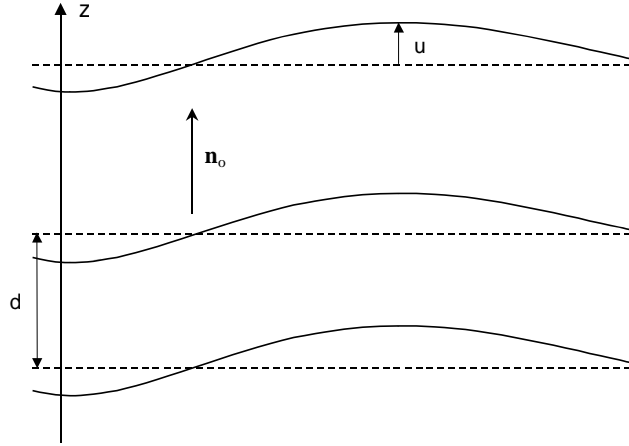


Figura 2.6: Representación esquemática de la deformación de las capas esmécticas, las cuales son perpendiculares al director \mathbf{n}_0 . u indica el desplazamiento en la dirección z de los estratos separados una distancia d .

2.2 Relajación en RMN

2.2.1 Generalidades

A continuación presentamos los aspectos más relevantes de la teoría de relajación en RMN. Una descripción más detallada se encuentra, por ejemplo, en las refs. [41, 42].

Supongamos que tenemos un sistema de espines en presencia de un campo magnético estático externo (campo Zeeman) y que además interactúa con la red. El Hamiltoniano total lo podemos escribir en la forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$$

donde \mathcal{H}_0 representa la interacción Zeeman, los acoplamientos dipolares y cuadrupolares, y la interacción con la radio frecuencia (rf); y $\mathcal{H}_1(t)$ es el acoplamiento entre los espines y la red. La evolución temporal de la matriz densidad, ρ , está dada por la ecuación de Liouville

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \rho]. \quad (2.10)$$

Escribiendo la ecuación anterior en la representación interacción, a través de la transformación $\tilde{X}(t) = \exp(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t) X(t) \exp(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t)$ obtenemos

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\tilde{\mathcal{H}}_1, \tilde{\rho}].$$

Es posible resolver esta ecuación integrándola entre 0 y t

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\tilde{\rho}(t^0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t^0)] dt^0. \quad (2.11)$$

Claramente esta no es una solución puesto que no conocemos el valor de $\tilde{\rho}(t^0)$ en el segundo miembro. De todas maneras, podemos obtener una solución aproximada a orden cero, es decir

$$\tilde{\rho}(t^0) \approx \tilde{\rho}(0). \quad (2.12)$$

De esta manera tendremos

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\tilde{\rho}(0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t^0)] dt^0 \quad (2.13)$$

Utilizando un método iterativo es posible obtener una solución más aproximada. Reemplazando la ec. (2.11) en la ec. (2.13) encontramos

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\tilde{\rho}(0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t^0)] dt^0 + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t^0} [[\tilde{\rho}(0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t^{00})], \tilde{\mathcal{H}}_1(t^0)] dt^{00} dt^0. \quad (2.14)$$

En cada paso de este proceso se aumenta en uno la potencia de $\tilde{\mathcal{H}}_1(t^0)$. Para nuestros propósitos es suficiente considerar el desarrollo de potencias hasta segundo orden. Teniendo en cuenta esto y derivando con respecto a t la ec. (2.14)

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\tilde{\rho}(0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [[\tilde{\rho}(0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t^0)], \tilde{\mathcal{H}}_1(t)] dt^0. \quad (2.15)$$

Debido a que $\mathcal{H}_1(t)$ es un operador que depende aleatoriamente de t , de la ecuación anterior se desprende que $\tilde{\rho}$ también lo será. En consecuencia, el comportamiento de un observable del sistema será descrito por el promedio del operador densidad, es decir $\bar{\rho}$,

el cual se obtiene tomando el valor medio en ambos miembros de la ec. (2.15) sobre todos los posibles valores de \mathcal{H}_1 . En general, asumimos que el valor medio de $\mathcal{H}_1(t)$ es cero. En caso de poseer $\mathcal{H}_1(t)$ algún elemento de matriz distinto de cero, simplemente redefinimos \mathcal{H}_0 incluyendo esos elementos. Por otro lado, supondremos que

i) es posible despreciar la correlación entre $\tilde{\mathcal{H}}_1(t)$ y $\tilde{\rho}(0)$ y podemos promediarlos en forma separada en la ec. (2.15). O sea que $\overline{[\tilde{\rho}(0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t)]} = \overline{[\tilde{\rho}(0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t)]} = 0$. Esto es posible si $t \gg \tau_c$, donde τ_c es el tiempo de correlación de $\tilde{\mathcal{H}}_1(t)$.

ii) es posible extender el límite de la integral hasta infinito debido a que el término $\int_0^t \tilde{\mathcal{H}}_1(t^0) \tilde{\mathcal{H}}_1(t) dt^0$ no contribuye si $t - t^0 \gg \tau_c$.

Con estas suposiciones obtenemos (omitiendo la barra en $\tilde{\rho}(t)$)

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^1 \overline{[[\tilde{\rho}(0), \tilde{\mathcal{H}}_1(t^0)], \tilde{\mathcal{H}}_1(t)]} dt^0. \quad (2.16)$$

Esta aproximación iterativa comienza con una aproximación de orden cero (ec.(2.12)), en consecuencia esta aproximación es solamente válida en las proximidades de $t = 0$. Es decir en un intervalo Δt . Este intervalo debe ser mucho menor que los tiempos de relajación nuclear, T_1 y T_2 , ya que el operador densidad varía de manera apreciable en esas escalas de tiempo. Por otro lado, para escribir la ec. (2.16) supusimos que $\Delta t \gg \tau_c$. Entonces, esta ecuación es válida en el intervalo $\tau_c \ll \Delta t \ll T_1, T_2$, alrededor de $t = 0$.

De manera de obtener una expresión para la derivada de $\tilde{\rho}(t)$ que sea válida para cualquier intervalo posterior, reemplazamos $\tilde{\rho}(t)$ por $\tilde{\rho}(0)$ en la ec. (2.16). Esto es posible hacerlo ya que el promedio depende de la diferencia $t - t^0$, es decir, es estacionario y en consecuencia el operador densidad no depende del tiempo absoluto.

Por último, incluyendo el operador densidad en equilibrio, $\tilde{\rho}(\infty) = \tilde{\rho}_0$, obtenemos la ecuación para la desviación instantánea

$$\frac{d(\tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}_0)}{dt} = \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^1 \overline{[[\tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}_0, \tilde{\mathcal{H}}_1(t^0)], \tilde{\mathcal{H}}_1(t)]} dt^0. \quad (2.17)$$

Esta ecuación es la base para obtener la ecuación de movimiento del valor de es-

pectación de algún observable $\tilde{\mathcal{O}}$

$$\langle \tilde{\mathcal{O}} \rangle = Tr\{\tilde{\rho}(t)\mathcal{O}\} \quad (2.18)$$

Relajación espín-red por acoplamiento dipolar

Consideremos el caso en el que tenemos dos espines iguales, I e I^0 . En esta caso \mathcal{H}_0 será

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar\omega(I_z + I_z^0).$$

Supongamos que el \mathcal{H}_1 se puede escribir en la forma general

$$\mathcal{H}_1 = \sum_q F^q A^q(t)$$

donde F^q son funciones aleatorias de las coordenadas de espín y $A^q(t)$ son operadores que actúan sobre las variables de los espines que satisfacen $F^q = F^{(i\ q)\alpha}$ y $A^q = A^{(i\ q)\beta}$, las cuales están definidas como

$$F^1 = \frac{1 - 3\cos^2(\theta)}{r^3}, \quad F^2 = \frac{\sin(\theta)\cos(\theta)e^{iA}}{r^3}, \quad F^3 = \frac{\sin^2(\theta)e^{2iA}}{r^3}$$

$$A^0 = -\gamma^2\hbar^2\{-I_z I_z^0 + \frac{1}{4}(I_+ I_+^0 + I_- I_-^0)\}, \quad A^1 = -\gamma^2\hbar^2(I_z I_+^0 + I_+ I_z^0), \quad A^2 = -\frac{3}{4}\gamma^2\hbar^2 I_+ I_+^0,$$

donde θ y ϕ son las coordenadas angulares del vector internuclear \mathbf{r} respecto al eje z del sistema laboratorio que es paralelo al campo externo.

La ecuación (2.17) nos permite calcular la evolución temporal de cualquier observable \mathcal{O} del sistema de espines en la forma

$$\frac{d\tilde{\mathcal{O}}}{dt} = Tr\left[\frac{d\tilde{\rho}}{dt}, \mathcal{O}\right]. \quad (2.19)$$

En particular la dependencia temporal de la componente z de la magnetización $I_z + I_z^0$ se puede escribir como.

$$\frac{d}{dt}\langle I_z + I_z^0 \rangle = -\frac{1}{T_1}\{\langle I_z + I_z^0 \rangle - \langle I_z + I_z^0 \rangle_0\} \quad (2.20)$$

donde T_1 es el tiempo de relajación espín-red, $\langle I_z + I_{z^0} \rangle_0$ es la magnetización de equilibrio y

$$T_1^{-1}(\nu_L) = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 r_i^6 [J_1(\nu_L) + J_2(2\nu_L)], \quad (2.21)$$

donde γ es la razón giromagnética, $J_s(s\nu_L)$ son las densidades espectrales del movimiento a la frecuencia ν_L definidas como

$$J_q(q\omega_L) = \int_0^1 G_q(t) \exp(i\omega_L t) dt,$$

donde

$$G_q(t) = \overline{F^q(t) F^{q*}(t + t^0)}$$

es la función de correlación.

En la mayoría de los casos, para cristales líquidos, $J_2(2\nu_L)$ es despreciable frente a $J_1(\nu_L)$ [43].

2.2.2 Movimientos moleculares

Los tiempos de relajación nuclear están gobernados por movimientos moleculares, los cuales producen cambios en la orientación y/o posición de las moléculas. En particular, las propiedades de estos fluidos complejos se reflejan claramente en las interacciones intermoleculares, y en consecuencia, estos sistemas se caracterizan por involucrar movimientos cooperativos que relacionan a cientos o miles de moléculas. Nos referimos a las conocidas °uctuaciones orientacionales del director (FD). El director sufre reorientaciones térmicamente activadas y que se describen por modos elásticos sobreamortiguados, los cuales fueron descritos por primera vez por De Gennes [7] y confirmados posteriormente mediante experimentos de escattering de luz [44].

El estudio de la dispersión con la frecuencia de Larmor de T_1 en un amplio intervalo, es en método que permite estudiar reorientaciones lentas en mesofases altamente anisotrópicas y particularmente separar efectos dinámicos, tales como rotaciones anisotrópicas y difusión traslacional. Estos últimos, tal como ocurre en los líquidos, prevalecen como mecanismo de relajación en el rango de los MHz.

En consecuencia, el valor total de T_1 es originado por la superposición de estos tres procesos, es decir, si suponemos que los movimientos son estadísticamente independientes, puede ser expresado como la suma de las correspondientes densidades espectrales. De esta manera podemos escribir

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1FD}} + \frac{1}{T_{1Rot}} + \frac{1}{T_{1SD}}, \quad (2.22)$$

donde los subíndices corresponden a las fluctuaciones del director (FD), rotaciones (Rot) y autodifusión (SD).

2.2.2.1 Fluctuaciones del director

En un cristal líquido nemático en equilibrio, las moléculas se alinean, con el director local. En la práctica, éste está sujeto a perturbaciones externas tales como campos eléctricos, magnéticos o condiciones de borde dadas por tratamiento de las superficies que contienen la muestra. En la década del 20, Oseen y Zocher propusieron que si una perturbación cambia la orientación de las moléculas, esto se ve reflejado en la energía libre. Para escribir la energía libre se considera al cristal líquido como un medio continuo. Es decir, se supone que las distancias involucradas son mayores que las dimensiones moleculares y que las interacciones moleculares son mucho más grandes que las energía asociadas a una molécula. Basándose en esto, F. C. Frank escribió la densidad de energía libre como [1]:

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2. \quad (2.23)$$

Las constantes elásticas de Frank K_{ij} ($i = 1, 2, 3$) hacen referencia a los posibles cambios orientacionales que pueden tener las moléculas son conocidas como de “splay”, “twist” y “bend”, respectivamente, los cuales se esquematizan en la fig. 2.7. Estas constantes son del orden de $10^{12} - 10^{11}$ N. Estas posibles deformaciones producen las siguientes efectos en el director: “splay” produce $\nabla \cdot \mathbf{n} \neq 0$; “bend” implica $\nabla \times \mathbf{n} \neq 0$; y “twist”, $\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) \neq 0$.

En presencia de un campo magnético externo, el cual está en la dirección z , el director nemático \mathbf{n}_0 se alinea con éste. Sin embargo las fluctuaciones térmicas producen varia-

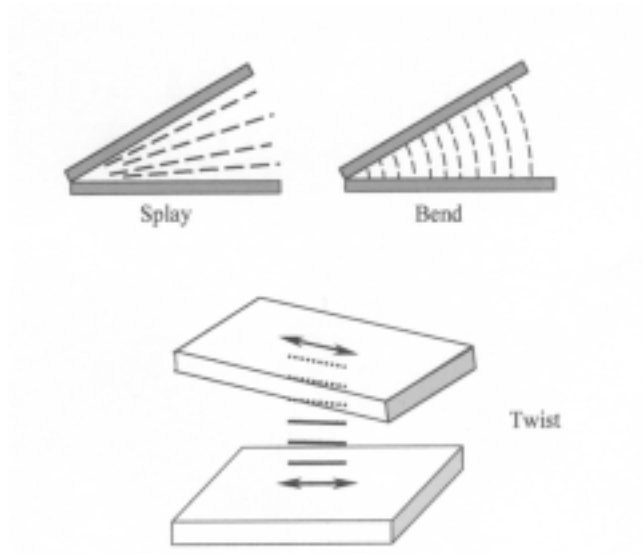


Figura 2.7: Tres posibles deformaciones que pueden ocurrir en un cristal líquido nemático, las cuales producen los siguientes efectos en el director: K_{11} (splay) produce $\nabla \cdot \mathbf{n} \neq 0$; K_{22} (bend) implica $\nabla \times \mathbf{n} \neq 0$; y K_{33} (twist), $\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) \neq 0$.

ciones tanto temporales como espaciales del director. En un punto \mathbf{r} estas variaciones $\delta \mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$, se pueden escribir [46, 8]

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_0 + \delta \mathbf{n}(\mathbf{r}, t). \quad (2.24)$$

En el espacio de Fourier \mathbf{q} , estas fluctuaciones serán

$$\mathbf{n}(\mathbf{q}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{n}(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

Si se escribe $\mathbf{n}(\mathbf{q}, t)$ en una base diagonal apropiada en el espacio recíproco, los valores cuadráticos medios de los modos desacoplados transversales $n_{\alpha}(\mathbf{q})$ ($\alpha = 1, 2$), relajan al equilibrio en la forma [1]:

$$\langle |n_{\alpha}(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle = \langle |n_{\alpha}(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle \exp \left[-\frac{|t|}{\tau_{\alpha}(\mathbf{q})} \right], \quad (2.25)$$

con un tiempo característico $\tau_{\alpha}^{-1}(\mathbf{q}) = \frac{K_{\alpha\alpha}(\mathbf{q})}{\eta_{\alpha}(\mathbf{q})}$, donde $K_{\alpha\alpha}$ son las constantes elásticas y η_{α} es la viscosidad.

Según el teorema de equipartición de energía

$$\langle |n_{\otimes}(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_{\otimes\otimes} q^2}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

A partir de esto, la contribución de todos los modos q , a la densidad espectral será

$$J_1(\omega_L) = \int_{-1}^1 \sum_{\mathbf{q}} \langle |n(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle e^{i \omega_L t} dt. \quad (2.26)$$

Suponiendo que las constantes elásticas no son iguales, el cálculo de la contribución de las fluctuaciones del director será [79]

$$J_1(\omega_L) = \frac{S^2 k_B T}{(2\pi)^2} \sum_{\otimes=1}^2 \int dq_z \int \frac{\tau_{\otimes}(\mathbf{q})^{i-1}}{\omega_L^2 + \tau_{\otimes}(\mathbf{q})^{i-2}} \frac{q_z dq_z}{K_{33} q_z^2 + K_{\otimes\otimes} q_z^2} \quad (2.27)$$

donde

$$\tau_{\otimes}(\mathbf{q})^{i-1} = \left(\frac{K_{\otimes\otimes}}{\eta_{\otimes}} \right) q_z^2 + \left(\frac{K_{33}}{\eta_{\otimes}} \right) q_k^2. \quad (2.28)$$

Con lo cual, el resultado es

$$J_1(\omega_L) = \frac{S^2 \pi k_B T \sqrt{2}}{(2\pi)^2} \frac{1}{\sqrt{\omega_L}} \sum_{\otimes=1}^2 \left[K_{\otimes\otimes} \left(\frac{K_{33}}{\eta_{\otimes}} \right)^{1=2} \right]^{i-1}. \quad (2.29)$$

El resultado anterior se simplifica si se tienen en cuenta los siguientes límites:

i) en el caso de los nemáticos donde la anisotropía de las constantes elásticas puede ser despreciada [10], es decir se hace la aproximación de una sola constante ($K_{11} \approx K_{22} \approx K_{33} \approx K$). Esta suposición mantiene la relación $T_1 \propto \nu_L^{1=2}$, la cual fue predicha por primera vez por Pincus [46].

Se puede observar que el hecho de considerar la anisotropía en las constantes elásticas mantiene la dependencia con la frecuencia de Larmor de T_1 .

Es más, si se incluye la frecuencia de corte baja, ν_c , entonces

$$\frac{1}{T_{1FO}} = A [1 - G(\nu_L/\nu_c)] \nu_L^{1=2}, \quad (2.30)$$

$$G(\nu_L/\nu_c) = \frac{1}{\pi} \left\{ \left[a \operatorname{tg} \left(\frac{\sqrt{\frac{2\sigma_L}{\sigma_c}}}{\frac{\sigma_L}{\sigma_c} - 1} \right) + a \operatorname{tanh} \left(\frac{\sqrt{\frac{2\sigma_L}{\sigma_c}}}{\frac{\sigma_L}{\sigma_c} + 1} \right) \right] - \Theta(\nu_L/\nu_c - 1) \right\}$$

donde A es una constante, $\Theta(z)$ es la función de Heaviside. El valor de ν_c está relacionado con la longitud de correlación en la fase nemática, ξ , a través de $\nu_c = \frac{2\mu K}{\gamma^2}$ [45].

ii) Por otro lado, introduciendo la anisotropía en las constantes elásticas en el caso donde $K_{11} \approx K_{22} \gg K_{33}$ (fluctuaciones bidimensionales), Vilfan et. al. [10] y luego Vold and Vold [11] encontraron que

$$T_1(\nu_L) \propto \nu_L^1. \quad (2.31)$$

Esta dependencia con la frecuencia aparece cuando la relajación es debida a las fluctuaciones de las capas en la fase esméctica A [9].

2.2.2.2 Movimientos individuales

Rotaciones

Las moléculas pueden rotar tanto alrededor del eje largo como del eje molecular corto, el cual es perpendicular al eje de simetría. En consecuencia, las correspondientes funciones de correlación tienen en cuenta los tiempos de correlación τ_k y τ_γ , respectivamente.

El modelo propuesto por Huntress [47] describe la dinámica a través de una ecuación de difusión rotacional anisotrópica. En consecuencia, la contribución a T_1 puede escribirse como

$$\frac{1}{T_{1\text{Rot}}} = B\tau_\gamma \sum_{p=1}^2 \frac{p^2}{1 + (p\pi\nu\tau_\gamma/3)^2}, \quad (2.32)$$

donde B es una constante.

Autodifusión traslacional

El término correspondiente a la contribución debida a la autodifusión traslacional en la fase nemática fue sugerido por Torrey [48]. Aunque el modelo fue desarrollado para líquidos, describe satisfactoriamente los movimientos de fluidos anisotrópicos [12, 49].

Este modelo supone fluctuaciones en las interacciones entre espines de diferentes moléculas, es decir, es un mecanismo de relajación intermolecular. El movimiento de las moléculas se describe mediante una ecuación de difusión anisotrópica para la densidad de probabilidad.

Como consecuencia de esto, la dependencia con la frecuencia de Larmor es [?]

$$\frac{1}{T_{1SD}} = C\tau_D \sum_{p=1}^2 p^2 \left\{ \frac{x}{2} - \frac{1}{x} + [F(x) + H(x)] \exp(-x) \right\} \frac{1}{x^4}, \quad (2.33)$$

con

$$F(x) = \left(\frac{x}{2} - \frac{1}{x} \right) \sin x, \quad H(x) = \left(\frac{x}{2} + \frac{1}{x} + 2 \right) \cos x$$

$x \equiv \sqrt{p^2 12\pi\nu\tau_D}$, C es una constante y τ_D es el tiempo de correlación correspondiente a la reorientación.

2.2.3 Perfiles de relajación

Como se expresó anteriormente, debido a que los cristales líquidos presentan distintos grados de ordenamiento molecular, esto se ve reflejado en el perfil de relajación, es decir en una curva de T_1 vs. ν_L . En particular, dependiendo del tipo de ordenamiento es la ley de potencia que sigue T_1 (ecs. (2.30) y (2.31)), respecto de ν_L .

Generalmente, los movimientos colectivos son el mecanismo más efectivo de relajación en el rango de los KHz, mientras que en los MHz predominan los movimientos individuales.

Las figuras 2.8 y 2.9 presentan la dependencia con la frecuencia de Larmor de T_1 en los cristales líquidos 4-ciano-4'-pentil-alkilbifenil (5CB) (en las fases nemática e isotrópica) y 4-ciano-4'-oncedecil-alkilbifenil (11CB) (fases esméctica A e isotrópica). En ambas figuras puede observarse como se refleja en T_1 la diferencia entre las fases isotrópicas y las más ordenadas. Es decir, para las fases nemática y esméctica A a frecuencias bajas aparece una fuerte dependencia con ν_L , la cual no existe en la fase isotrópica.

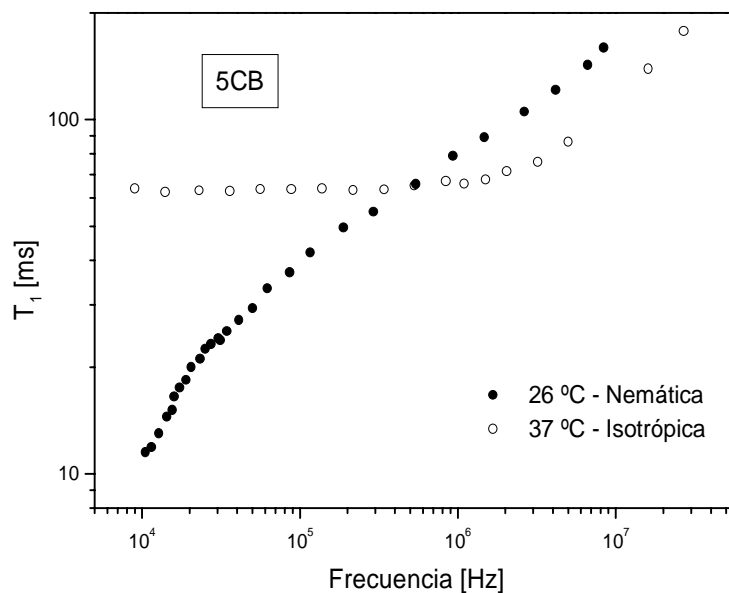


Figura 2.8: Dependencia con la frecuencia de T_1 para el 4-ciano-4'-pentil-alkuilbifenil (5CB) en las fases nemática e isotrópica.

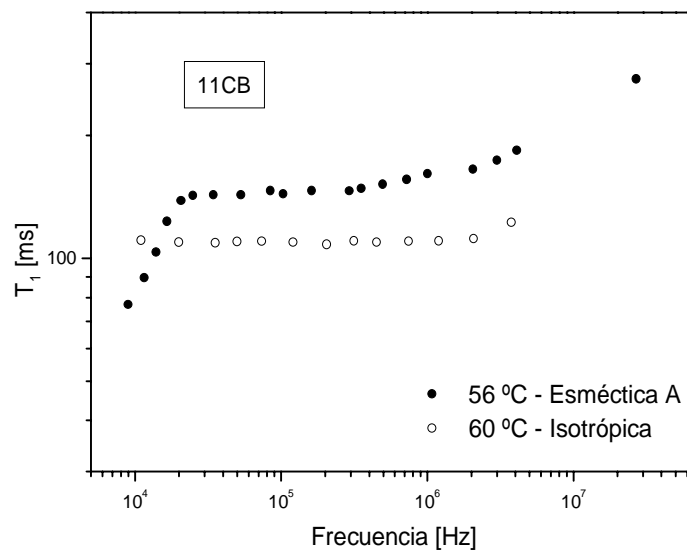


Figura 2.9: Dependencia con la frecuencia de T_1 para el 4-ciano-4'-oncedecil-alkuilbifenil (11CB) en las fases esméctica A e isotrópica.

Capítulo 3

Transiciones de fase

Las transiciones de fase es un tópico de estudios tanto teóricos como experimentales desde hace décadas. En particular, el estudio y, en consecuencia, el entendimiento de la naturaleza de las transiciones, efectos pretransicionales, comportamientos críticos, etc, han motivado a la realización variados experimentos y numerosas teorías para describirlos.

En el caso de cristales líquidos termotrópicos las transiciones nemática-isotrópica (N-I) y nemática-esméctica A (N-Sm A) concentran la mayor cantidad de trabajos al respecto y, en menor medida, las demás, tal como la transición isotrópica-esméctica A (Sm A-I). Los trabajos experimentales involucran, por ejemplo, mediciones de permitividad dieléctrica, rayos X, efecto Kerr (birrefringencia inducida a través de la aplicación de un campo eléctrico), densidad, calorimetría, espectros de RMN, etc.

En este capítulo se presenta primeramente las teorías de campo medio propuestas por Maier y Saupe, y posteriormente su extensión hecha por McMillan para describir las fases nemática y esméctica A, respectivamente, y las condiciones bajo las cuales se producen los cambios de fase. Luego, la teoría fenomenológica de Landau, su correspondiente extensión adaptada a cristales líquidos hecha por De Gennes y el cálculo de las densidades espectrales correspondientes a los efectos pretransicionales.

3.1 Teorías de Campo Medio

3.1.1 Fase nemática

Maier y Saupe [15] propusieron a fines de la década del 50 un modelo microscópico para describir la transición de fase nemática - isotrópica. Esta teoría considera la parte que depende de la orientación de la interacción de Van der Waals entre pares de moléculas no polares, con lo cual se reduce a considerar el campo que experimenta una molécula como el promedio sobre todas las orientaciones y posiciones del resto. Para realizar tal promedio se supone que las vecinas de una dada molécula poseen simetría esférica en sus orientaciones y que la distribución de orientaciones de cada una de ellas se describe completamente por el valor medio del tensor parámetro de orden S_{\otimes} .

Si suponemos que la estructura molecular se define convenientemente por un eje largo \mathbf{a} , entonces es suficiente, para especificar su orientación, una función distribución, $f(\theta, \phi)$, que depende de los ángulos polares para ese eje.

Entonces, el campo que experimenta una molécula se representa por un potencial efectivo, el cual se puede escribir como

$$V(\mathbf{a}, S) = -\frac{3}{2}A_0 S_{\otimes} (\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} - \frac{1}{3}\delta_{\otimes}) \quad (3.1)$$

donde A_0 es una constante independiente de las orientaciones y dependiente de las distancias entre moléculas y

$$A_0 = b \langle \sum_j r_{1j}^{-6} \rangle$$

donde la suma se realiza sobre todas las moléculas excepto la 1. El promedio se extiende sobre todo el ensamble y b es una constante.

La distribución de probabilidad de las orientaciones de una molécula será

$$f(\theta, \phi) = C \exp[-V(\theta, \phi)/k_B T] \quad (3.2)$$

donde la constante de normalización es

$$C^{-1} = \int d\Omega \exp[-V(\theta, \phi)/k_B T], \quad d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi. \quad (3.3)$$

De manera de que sea autoconsistente esta teoría, se pide que el valor medio de $(a_{\oplus} a_{\ominus} - \frac{1}{3} \delta_{\oplus\ominus})$ sea igual a $S_{\oplus\ominus}$.

Para el caso de cristales líquidos uniaxiales, tomando como dirección preferencial la z , tenemos

$$V(\theta, S) = -A_0 S \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$$

y

$$S = 2\pi C \int_0^{\pi/2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \exp[-V(\theta)/k_B T] \sin \theta d\theta.$$

A partir de esto, la energía libre por partícula se calcula como

$$F(T, S) = -\frac{1}{2} A_0 S^2 + k_B T \ln C \quad (3.4)$$

Minimizando la energía libre [1] se encuentra que existen dos soluciones: una para $S \neq 0$, la cual corresponde a la fase “más ordenada” (fase nemática) y otra para $S = 0$ para la fase isotrópica. La transición de fase de primer orden se produce a una temperatura T_c definida por $k_B T_c = 0.22 A_0$.

A partir de esta teoría, la entropía de la transición que se obtiene es $\Delta S = 3.48$ J/mol K a T_c . Se puede observar que el cambio en la entropía es notablemente pequeño, si lo comparamos con los valores típicos de las transiciones sólido-líquido en materiales orgánicos similares en los cuales es del orden de 30 veces más. Se determina de esta manera que la transición nemática-isotrópica es débil de primer orden.

El cálculo para el cambio de entropía de transición predicha por la teoría de Maier y Saupe está de acuerdo con los valores experimentales obtenidos, por ejemplo para la serie del 4,4'-di-*n*-alkoxyazobenceno desde el metyl hasta el decyl, para los cuales se midieron cambios en la entropía que van de 1.4 a 7.9 J/mol K [50].

3.1.2 Fase esméctica A

A principios de la década del '70, McMillan [18] y Kobayashi [19] extendieron el modelo de Maier y Saupe de la fase nemática para describir la fase esméctica A a través de la introducción de otro parámetro de orden, el cual tienen en cuenta el orden posicional de las moléculas dentro de las capas. En esta teoría también se trabaja dentro de la aproximación de campo medio y supone que los movimientos internos de las moléculas (supuestas rígidas) no son afectados por los cambios de fase.

De manera de describir el orden posicional de las moléculas, introdujeron un parámetro de orden adicional. Al igual que Maier y Saupe, McMillan supuso que el orden proviene de la interacción atractiva entre las moléculas que depende de la orientación entre ellas. La expresión para el potencial es

$$V(r_{AB}, \mathbf{a}_A \cdot \mathbf{a}_B) = -\frac{C}{r_0^{3-2}} \left(3 \cos^2 \theta_{AB} - 1 \right) \exp(-r_{AB}^2/r_0^2) \quad (3.5)$$

donde C es una constante, r_{AB} es la distancia entre los centros de masa de las moléculas A y B, θ_{AB} es el ángulo que los correspondientes vectores moleculares \mathbf{a}_A y \mathbf{a}_B , y r_0 es el parámetro que determina el rango de la interacción molecular.

Dentro de la descripción de campo molecular, se reemplaza el potencial de la ec. (3.5) por un potencial efectivo de una sola molécula dado por

$$V(r_A, \mathbf{a}_A) = N_T \int dr_B da_B P(r_B, \mathbf{a}_B) V(r_{AB}, \mathbf{a}_A \cdot \mathbf{a}_B) \quad (3.6)$$

donde $P(r_B, \mathbf{a}_B)$ es la probabilidad de encontrar una molécula en la posición r_B con una orientación \mathbf{a}_B , N_T es el número de moléculas.

Si asumimos que en la fase esméctica A los planos son perpendiculares al eje z , entonces la probabilidad P depende solamente de la coordenada z y del ángulo θ que la molécula forma con el eje z . Desarrollando en serie de Fourier a P :

$$P(r, \mathbf{a}) = \frac{1}{2\pi V} \left[P^{(0)}(\theta) + P^{(1)}(\theta) \cos(2\pi z/l) + \dots \right], \quad (3.7)$$

donde V es el volumen. A partir de esto, el potencial efectivo se puede escribir como:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}, \mathbf{a}) &= V(z, \theta) \\ &= V_0(\theta) + V_1(\theta) \cos(2\pi z/l) + \dots, \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} V_0(\theta_A) &= \frac{N}{2\pi} \int d\mathbf{r}_B d\mathbf{a}_B P^{(0)}(\theta_B) V(\mathbf{r}_{AB}, \mathbf{a}_A \cdot \mathbf{a}_B) \\ V_1(\theta_A) &= \frac{N}{2\pi} \int d\mathbf{r}_B d\mathbf{a}_B P^{(1)}(\theta_B) V(\mathbf{r}_{AB}, \mathbf{a}_A \cdot \mathbf{a}_B) \cos[2\pi/l(z_A - z_B)], \end{aligned}$$

donde l es la separación entre las capas, la cual es del orden de una longitud molecular.

Para el caso del potencial asumido por McMillan (ec. (3.5)), obtenemos

$$\begin{aligned} V_0(\theta_A) &= -A_0 S \left(1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta\right) \\ V_1(\theta_A) &= -A_0 \alpha \sigma \left(1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta\right) \end{aligned}$$

donde $A_0 = NC$, $\alpha = 2 \exp[-(\pi r_0/l)^2]$ y

$$\begin{aligned} S &= \int_0^{\pi/4} \text{sen} \theta d\theta P^{(0)} \left(1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta\right) \\ \sigma &= \frac{1}{2} \int_0^{\pi/4} \text{sen} \theta d\theta P^{(1)} \left(1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta\right). \end{aligned}$$

El parámetro S es el mismo que en la teoría de Maier y Saupe, y describe el orden orientacional. El parámetro de orden σ está relacionado con el orden de las moléculas dentro de las capas.

Esta teoría es autoconsistente si se elige la distribución como

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{a}) = \frac{L}{2\pi V I} \exp[-V(z, \theta)/k_B T], \quad (3.8)$$

donde L es la longitud de una molécula en la dirección z y

$$I = \int_0^L dz \int_0^{\pi/4} \text{sen} \theta d\theta \exp[-V(z, \theta)/k_B T].$$

Comparando las expresiones (3.7) y (3.8), tenemos

$$\begin{aligned} P^{(0)}(\theta) &= I^{-1} \int_0^L dz \exp[-V(z, \theta)/k_B T] \\ P^{(1)}(\theta) &= 2I^{-1} \int_0^L dz \cos(2\pi z/l) \exp[-V(z, \theta)/k_B T]. \end{aligned}$$

Si reemplazamos estas cantidades en la ec. (3.8), obtenemos

$$\begin{aligned} S &= I^{-1} \int_0^L dz \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta \exp[-V(z, \theta)/k_B T] \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) \\ \sigma &= 2I^{-1} \int_0^L dz \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta \exp[-V(z, \theta)/k_B T] \cos(2\pi z/l) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Existen 3 posibles soluciones para las anteriores ecuaciones:

- $S = \sigma = 0 \rightarrow$ no existe ningún tipo de orden, es decir, corresponde a la fase isotrópica;
- $S \neq 0$ y $\sigma = 0 \rightarrow$ solo existe orden orientacional, la teoría se reduce a la de Maier y Saupe para la fase nemática;
- $S \neq 0$ y $\sigma \neq 0 \rightarrow$ en este caso tenemos tanto orden orientacional como posicional, es decir corresponde a la fase esméctica A.

En este modelo se supone que la distancia entre las capas esméctica está íntegramente determinado por la longitud molecular, L , mientras que el rango de la interacción, r_0 , se debe a la interacción del “core” de la molécula. Es decir que α crece a medida que aumenta el largo de la molécula correspondiente a una familia de compuestos los cuales poseen la misma parte central y L está determinado por la cadena alquílica. El diagrama de fase que se obtiene a partir de esta teoría concuerda satisfactoriamente con el obtenido por Arnold en la familia de 4-ethoxybenzal-4-amino-alkyl- α -methylcinnamate [51].

Las expresiones (3.10) fueron resueltas numéricamente por McMillan y de esa manera obtener los valores de los parámetros de orden, temperaturas de transición, entropía y

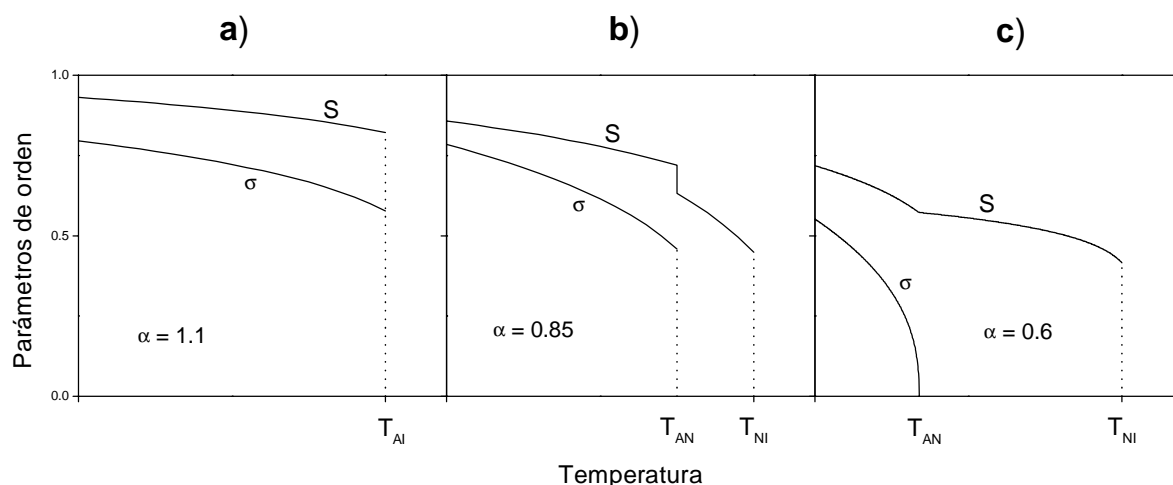


Figura 3.1: Dependencia con la temperatura de los parámetros de orden S y σ para distintos valores de α según ref. [18]. Las temperaturas indicadas corresponden a las transiciones: Sm A-N (T_{AN}), N-I (T_{NI}) y Sm A-I (T_{AI}).

calor específico. Los parámetros involucrados son A_0 y α . En la fig. 3.1 se muestra el comportamiento de los parámetros de orden con la temperatura para distintos valores de α . Las temperaturas indicadas corresponden a las transiciones: Sm A-N (T_{AN}), N-I (T_{NI}) y Sm A-I (T_{AI}). Para $\alpha = 1.1$ (fig. 3.1a) la transición posible es de primer orden y corresponde a la Sm A-I, es decir, la nemática no existe. La variación de entropía de transición, por ejemplo, es aproximadamente $16.3 \text{ J}/(\text{mol K})$. Por otro lado, si $\alpha = 0.85$ (fig. 3.1b) la transición Sm A-N es de primer orden ($T_{AN}/T_{NI} = 0.94$) y por último, si $\alpha = 0.6$ (fig. 3.1c) la transición Sm A- N es de primer orden ($T_{AN}/T_{NI} = 0.805$).

3.2 Teoría de Landau para transiciones de fase de 2º orden

La teoría de Landau [52] propone una descripción fenomenológica de las transiciones de fase de segundo orden. Esta transición puede ocurrir entre dos fases, las cuales difieren de alguna propiedad de simetría. Por ejemplo, los puntos de Curie en sustancias ferromagnéticas (puntos en los cuales se produce el cambio de ferromagnético a paramagnético); en este caso se produce un cambio en la simetría magnética del material.

Otro ejemplo es el de la transición de un metal a superconductor (en ausencia de campo magnético). En estos caso el estado del cuerpo cambia continuamente, pero en el punto de la transición adquiere nuevas propiedades.

Generalmente, la fase más simétrica (menos ordenada) corresponde a la de más alta temperatura y la menos simétrica, a la de menor temperatura (más ordenada). Para dar una descripción matemática de la transición, se introduce el parámetro de orden, el cual representa la diferencia de simetría entre las dos fases. Este parámetro puede ser un escalar, vector o tensor y está definido de tal manera que es cero en la fase más simétrica. Según este modelo, las cantidades termodinámicas de la fase menos simétrica se obtienen expandiendo los potenciales termodinámicos en serie de potencias de este parámetro de orden en las vecindades de la transición. La motivación de este procedimiento proviene de la continuidad del cambio de estado en una transición de segundo orden, es decir, el parámetro de orden toma valores pequeños cerca de la transición. Por consiguiente, este procedimiento se restringe, en principio, a transiciones de segundo orden.

Cuando se consideran las magnitudes termodinámicas de un sistema podemos representar el potencial termodinámico G como función de la presión p , de la temperatura T y del parámetro de orden escalar que caracteriza a la transición de fase, η . Hay que tener presente que en la función $G(p, T, \eta)$ la variable η no es equivalente a las variables p y T . Mientras que la presión y la temperatura se pueden variar arbitrariamente, el valor de η debe determinarse a partir de la condición de equilibrio térmico, es decir, de la condición de que G sea mínimo (para un valor fijo de p y T). En las vecindades de la transición, desarrollamos G en serie de potencias de η :

$$G(p, T, \eta) = G(p, T, 0) + \alpha\eta + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{3}B\eta^3 + \frac{1}{4}C\eta^4 + \dots \quad (3.10)$$

donde $G(p, T, 0)$ es la energía libre en la fase isotrópica y los coeficientes α, A, B, C, \dots dependen de p y de T . El valor $\eta = 0$ representa la fase menos ordenada y $\eta \neq 0$, la más ordenada. El comportamiento termodinámico del parámetro de orden proviene de las condiciones de estabilidad, es decir, tiene que minimizar la energía libre

$$\frac{dG}{d\eta} = 0, \quad \frac{d^2G}{d\eta^2} > 0. \quad (3.11)$$

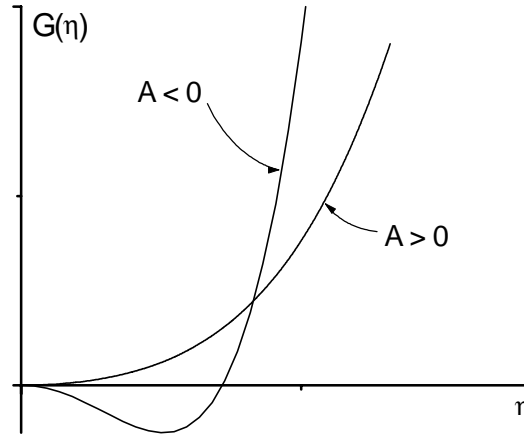


Figura 3.2: Dependencia de la energía libre G con el parámetro de orden η para los casos $A > 0$ (fase simétrica) y $A < 0$ (fase asimétrica). Para el primer caso el mínimo de G es únicamente para $\eta = 0$, mientras que para el segundo, la solución $\eta \neq 0$ es posible.

De la primera condición concluimos que $\alpha \equiv 0$. Esto se debe a que para la fase simétrica, el mínimo debe ser solamente para $\eta = 0$. Analicemos el coeficiente $A(p, T)$ del término de segundo orden. En la fase simétrica el mínimo de G debe corresponder el valor $\eta = 0$, por ello es necesario que sea $A > 0$. Por el contrario, al otro lado del punto de transición, al estado estable, deben corresponder los valores de η distintos de cero. Esto es posible solamente si $A < 0$ (figura 3.2). Por consiguiente, siendo positivo de un lado de T_c y negativo del otro, A debe anularse en dicho punto, es decir $A(p, T_c) = 0$. Para una presión dada, cerca del punto de transición podemos escribir $A(T) = a(T - T_c)$, donde $a = \left. \frac{dA}{dT} \right|_{T=T_c}$ es una constante. En consecuencia, la forma del potencial termodinámico es

$$G(p, T, \eta) = G(p, T, 0) + \frac{1}{2}a(T - T_c)\eta^2 - \frac{1}{3}B\eta^3 + \frac{1}{4}C\eta^4 + \dots \quad (3.12)$$

donde hemos redefinido la constante B de manera de poner el signo negativo. Según las relaciones de estabilidad (ec. (3.11)), tenemos

$$\frac{dG}{d\eta} = 0 = a(T - T_c)\eta - B\eta^2 + C\eta^3 \dots$$

Si nos quedamos con el desarrollo hasta el 4^{to} orden, entonces la última ecuación posee

las siguientes soluciones cerca de la transición:

$$\begin{aligned} 1) \quad \eta &= 0, \quad \text{corresponde a la fase simétrica} \\ 2) \quad \eta &= \frac{B \pm [B^2 - 4aC(T - T_c)]^{1/2}}{2C} \end{aligned} \quad (3.13)$$

La naturaleza de la transición de segundo orden, es decir que η varíe continuamente en la transición, hace que $B \equiv 0$, con lo cual, la dependencia con la temperatura de η será

$$\eta = \pm \left[\frac{a(T_c - T)}{C} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

La última expresión implica que $C > 0$.

En la fase isotrópica de un cristal líquido, donde el parámetro de orden S es pequeño, si se expande en potencias de S la expresión para la energía libre (ec. 3.4), las teorías de Maier y Saupe y la de Landau son equivalentes, es decir, predicen los mismos comportamientos.

3.3 Teoría de Landau - De Gennes

3.3.1 Transición nemática-isotrópica

En la fase isotrópica, por encima de la temperatura de transición nemática - isotrópica T_{NI} , no existe orden posicional u orientacional de largo alcance; pero sí un orden de corto alcance, el cual persiste en escalas de longitud cortas, correspondientes a algunas longitudes moleculares. Esta anisotropía local, dentro de la fase isotrópica se puede medir a través de lo que conoce como la longitud de coherencia, ξ_N . La existencia de este alto grado de orden local, el cual persiste durante un cierto tiempo, permite investigar su influencia en la dinámica molecular en escalas de tiempo del orden de 10^{-7} - 10^{-8} segundos [17]. Este orden local también varía con la temperatura y disminuye a medida que esta aumenta.

La figura 3.3 muestra una fotografía de la luz transmitida tomada en un microscopio

óptico a donde la muestra es colocada entre dos polarizadores cruzados de un cristal líquido cerca de la transición nemática-isotrópica. Las partes negras representan las zonas isotrópicas y las otras, a las regiones nemáticas.

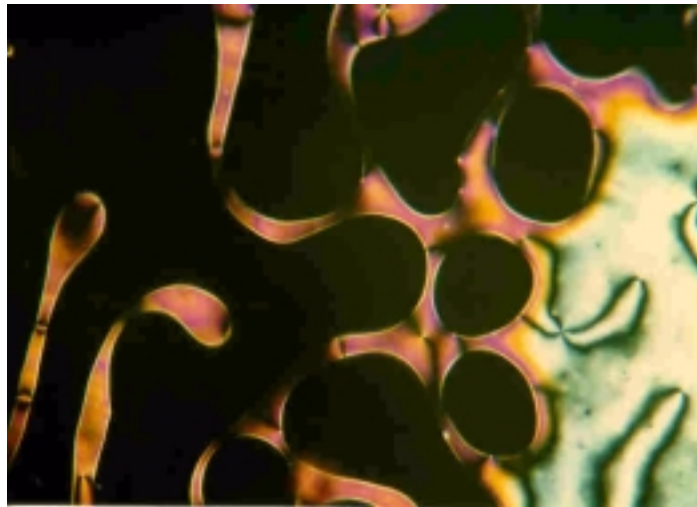


Figura 3.3: Fotografía de un cristal líquido a través de dos polarizadores cruzados cerca de la transición nemática-isotrópica donde se observan las distintas las regiones negras corresponden a las zonas isotrópicas y las otras, a las nemáticas.

Basado en la descripción fenomenológica hecha por Landau para transiciones de fase, De Gennes [1] propuso una expresión similar para explicar la transición N-I.

En el caso de cristales líquidos, aplicando lo expuesto anteriormente, por encima de la temperatura de transición nemática-isotrópica, la energía libre por unidad de volumen, f , se puede expandir en potencias del tensor parámetro de orden local $S(r, t)$. El valor medio de todos los elementos de $S(r, t)$ es cero.

Expandiendo la densidad de energía libre en potencias de $S(r, t)$ obtenemos de manera general [4, 53, 54]

$$f(S, T) = f_0 + \frac{A}{2} S_{\otimes} \cdot S_{\otimes} - \frac{B}{3} S_{\otimes} \cdot S_{\otimes} \cdot S_{\otimes} + \frac{C}{4} [S_{\otimes} \cdot S_{\otimes}]^2$$

$$+\frac{L_1}{2} \left[\frac{\partial S^{\circ}}{\partial \alpha} \right] \left[\frac{\partial S^{\circ}}{\partial \alpha} \right] + \frac{L_2}{2} \left[\frac{\partial S^{\circ\circ}}{\partial \alpha} \right] \left[\frac{\partial S^{\circ\circ}}{\partial \alpha} \right] + \dots, \quad (3.15)$$

donde f_0 es la densidad de energía en la fase isotrópica, $A(T) = a(T - T_{N1}^a)^\gamma$ ($\gamma = 1$ en la aproximación de campo medio), T_{N1}^a es una temperatura crítica, levemente menor que T_{N1} ($T_{N1} - T_{N1}^a \sim 1$ K), para la cual la transición es de segundo orden, B y C son constantes, L_1 y L_2 están relacionadas con las constantes elásticas. Para describir las fluctuaciones del parámetro de orden es necesario agregarle al desarrollo de la energía de Landau variaciones espaciales de S .

Tal como fue definido en la sec. 2.1.2.1, para el caso de fases nemáticas uniaxiales podemos ver que

$$S^{\circ} - S^{\circ\circ} = \frac{2}{3} S^2; \quad S^{\circ\circ} - S^{\circ} S^{\circ\circ} = \frac{2}{9} S^3.$$

De esta manera, y para describir las fluctuaciones nemáticas de corto alcance en la fase isotrópica, es suficiente hacer el desarrollo hasta el término cuadrático en $S(r, T)$ y en sus derivadas¹ en la ec. (3.15), y así

$$f(S, T) = f_0(r) + \frac{1}{2} A(T) S^2 + \frac{1}{2} L (\nabla S)^2,$$

donde hemos supuesto por simplicidad que $L_1 = L_2 = L$.

En términos de las componentes de Fourier

$$S(r, t) = \sum_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}),$$

entonces

$$f = f_0 + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} L(q^2 + \xi_N^2) |S_{\mathbf{q}}|^2.$$

donde V es el volumen de la muestra y $\xi_N = \sqrt{\frac{L}{A(T)}}$ es la longitud de correlación que mide la distancia sobre la cual el orden nemático persiste en la fase isotrópica y diverge cuando $T \rightarrow T_{N1}^a$. La dependencia con la temperatura de ξ_N se puede escribir como

$$\xi_N = \xi_0 \left[\frac{T_{N1}^a}{T - T_{N1}^a} \right]^{1/2},$$

¹Esta suposición implica variaciones espaciales pequeñas de S .

donde ξ_0 es una constante del orden de una longitud molecular [1].

A partir de la dependencia con la temperatura de ξ_N , y que $T_{N1}^a - T_{N1} \sim 1^\circ\text{C}$, es posible darnos una idea de la magnitud de ξ_N . Observamos que justo por encima de la transición, corresponde a una longitud aproximada de 200 Å, es decir entre 10 y 20 moléculas.

Usando el teorema de equipartición de energía, el valor medio de la amplitud del q -ésimo modo está dado por

$$\langle |S_q|^2 \rangle = \frac{k_B T V}{L(q^2 + \xi_N^2)}.$$

El tiempo característico, τ_q , con el cual $|S_q|$ relaja hacia el equilibrio, puede ser obtenido a través de la ecuación de Landau - Khalatnikov [14],

$$\frac{d|S_q|}{dt} = -\frac{1}{\eta} \frac{dG}{d|S_q|} = -\frac{L(q^2 + \xi_N^2)}{\eta} |S_q|,$$

con lo cual

$$\tau_q = \frac{\eta}{L(q^2 + \xi_N^2)}$$

donde η es la viscosidad efectiva.

La densidad espectral debido a todos los modos de relajación está dada por

$$\begin{aligned} J_1(\omega) &= \frac{1}{V^2} \int_0^1 dt \sum_q \langle |S_q|^2 \rangle \exp(-t/\tau_q) \exp(-i\omega t) \\ &= \frac{k_B T \sqrt{\eta}}{4\sqrt{2}\pi L^{3-2}} \left[\frac{\tau_1}{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2}} \right]^{1-2}, \end{aligned}$$

donde $\omega = 2\pi\nu_L$ y

$$\tau_1 = \frac{\eta \xi_N^2}{L}. \quad (3.16)$$

Hemos supuesto que el volumen de la muestra es lo suficientemente grande, la suma en la expresión anterior la hemos reemplazo por una integral en la forma

$$\sum_q \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q.$$

Entonces, la contribución a T_1 debido a estas fluctuaciones será

$$\frac{1}{T_{1\text{FPO}}} = AT \sqrt{\eta} \left[\frac{\tau_1}{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2}} \right]^{1=2}, \quad (3.17)$$

donde A es una constante.

En la figura 3.4 se muestra la dependencia con la frecuencia de Larmor de la contribución a T_1 correspondiente a las fluctuaciones del parámetro de orden para un valor de τ_1 de 50 ns.

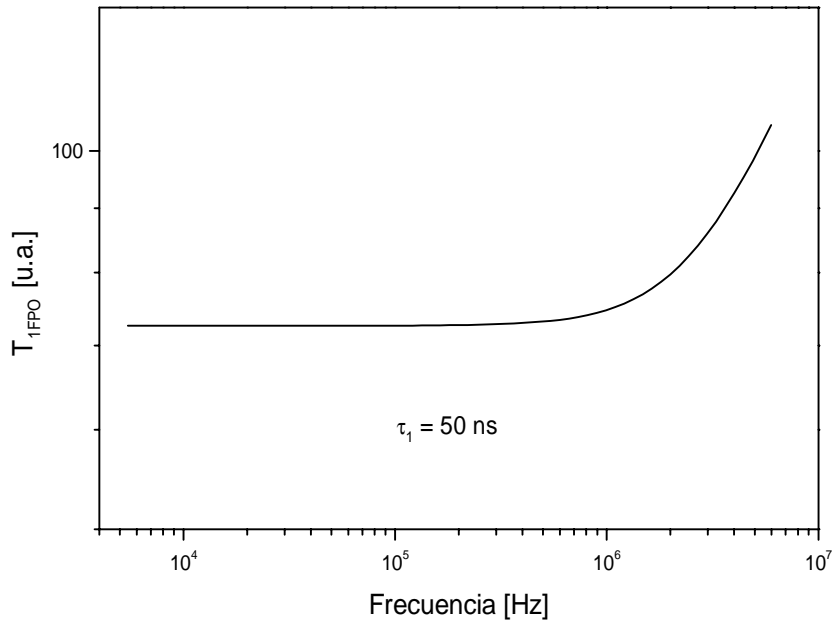


Figura 3.4: Dependencia con la frecuencia de la contribución a T_1 de las fluctuaciones del parámetro de orden en la fase isotrópica según la ec. (3.17) correspondiente a un tiempo de correlación de $\tau_1 = 50$ ns.

3.3.2 Transición esméctica A - Isotrópica

Observaciones experimentales, tal como mediciones de rayos X a bajo ángulo (SAXS) [23], realizadas por encima de la temperatura de transición esméctica A - isotrópica (Sm A-I), T_{AI} , muestran que esta transición es fuertemente de primer orden, comparada con la

N-I que es débil de primer orden, existiendo también una notable influencia de fenómenos pretransicionales.

Por encima de la temperatura de transición esméctica A- isotrópica, T_{AI} , existen regiones que poseen orden posicional y orientacional, característico de dominios esmécticos y, además, también existen regiones con orden orientacional, característico de dominios nemáticos. Estos clusters poseen variaciones tanto temporales como posicionales y generan como consecuencia un valor no nulo de los correspondientes parámetros de orden local. Los dominios esmécticos son conocidos como grupos cibotácticos (Fig. 6.3), y pueden ser detectados, por ejemplo, mediante calorimetría diferencial o mediciones de rayos X a bajo ángulo (SAXS) [23]. Una medida de esta anisotropía local está dada por la longitud de coherencia, ξ_A , asociada a éstos que da una idea de la correlación orientacional y posicional dentro de la fase.

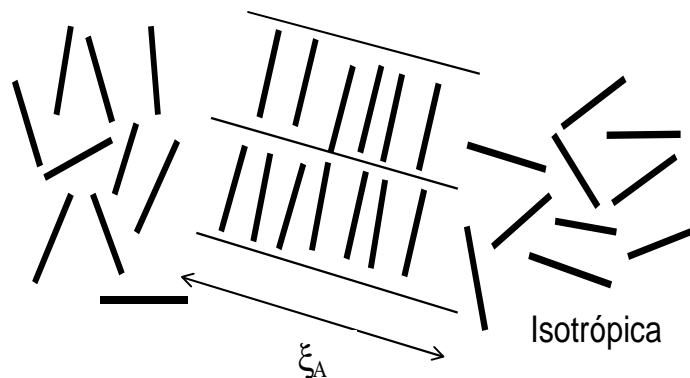


Figura 3.5: Grupos cibotácticos que representan el orden local esméctico en la fase isotrópica. ξ_A representa la longitud de correlación.

Una medida del orden de la transición es la diferencia $T_{AI} - T_{AI}^a$, la cual es mucho mayor que la correspondiente $T_{NI} - T_{NI}^a$. Para este último caso, como vimos en la sección anterior, es del orden de 1 °C, mientras que para el primero es de varios grados, por ejemplo de aproximadamente 6.5 °C para el 4-ciano-4'-dodecil-alkuilbifenilo (12CB).

De manera de describir los efectos de los fenómenos pretransicionales en la fase isotrópica, procedemos de la misma manera que lo hicimos anteriormente, es decir, escribiendo un

desarrollo de la densidad de energía libre en serie de potencias de los dos parámetros de orden principales $S(\mathbf{r}, t)$ y $\Psi(\mathbf{r}, t)$ [24]

$$f = f_0 + \frac{1}{2}\alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\nabla_i\Psi|^2 + \frac{A}{2}S_{ij}S_{ij} + \frac{B}{2}|\nabla_i S_{jk}|^2 + \frac{1}{2}\epsilon S_{ij}(\nabla_i\Psi)(\nabla_j\Psi) + \dots, \quad (3.18)$$

donde f_0 representa la densidad de energía libre en la fase isotrópica en ausencia de fluctuaciones locales, $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_{AI}^a)^\circ$, $A(T) = a_0(T - T_{NI}^a)^\circ$ ($\gamma = 1$ en la aproximación de campo medio). α_0 , β , a_0 , B y la constante de acoplamiento ϵ son supuestos independientes de la temperatura. T_{AI}^a y T_{NI}^a son las temperaturas críticas a la cual la transición de segundo orden ocurriría a los estados esmécticos y nemáticos, respectivamente. El hecho de incluir a T_{NI}^a no significa que la transición N-I sea posible, simplemente es para referirnos a los dominios nemáticos en la fase isotrópica. El valor de T_{NI}^a es ligeramente menor que T_{AI}^a [24].

De manera de hacer una descripción cualitativa de la transición, haremos aquí las siguientes suposiciones:

1. De la misma manera que lo hicimos anteriormente, supondremos variaciones espaciales pequeñas de S y Ψ , es decir retenemos hasta el segundo orden en el desarrollo (3.18).
2. Despreciaremos el término correspondiente al acoplamiento entre los parámetros de orden debido a que éstos son de tercer orden.
3. Por otro lado, asumiremos que en la vecindad de la transición existen muchos más clustes esmécticos que nemáticos, ya que estamos en la fase isotrópica de un compuesto que no posee fase nemática, y que la transición es fuerte de primer orden. En consecuencia, asumiremos que solo los dominios esmécticos contribuirán a T_1 .

A partir de este modelo, como primera aproximación, nos quedamos hasta el segundo orden en el desarrollo en serie de potencias de Ψ y sus derivadas en (3.18), es decir [27]

$$F = \int \left[f_0 + \frac{1}{2}\alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\nabla\Psi|^2 \right] dV. \quad (3.19)$$

La constante β está relacionada con lo que se llama el tensor de masa [70], el cual tiene que ver con la compresibilidad de las capas esmécticas y depende levemente de la temperatura.

En términos de las componentes de Fourier

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \Psi(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}),$$

el valor cuadrático medio de la amplitud del \mathbf{q} -ésimo modo está dado por

$$\langle |\Psi_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\beta(q^2 + \xi_A^2)},$$

donde $\xi_A = \sqrt{\frac{2\alpha(T)}{\beta}}$ es la longitud de correlación.

Escribiendo la ecuación de relajación para $|\Psi|$

$$\frac{d|\Psi_{\mathbf{q}}|}{dt} = -\frac{1}{\gamma_e} \frac{dF}{d|\Psi_{\mathbf{q}}|} = -\frac{\beta(q^2 + \xi_A^2)}{\gamma_e} |\Psi_{\mathbf{q}}|,$$

donde γ_e es la viscosidad efectiva, encontramos el tiempo de correlación del q -ésimo modo será

$$\begin{aligned} \tau_{\mathbf{q}} &= \frac{\gamma_e}{\beta(q^2 + \xi_A^2)} \\ &= \frac{\tau_1}{1 + q^2 \xi_A^2} \end{aligned} \quad (3.20)$$

donde hemos definido $\tau_1 = \frac{\gamma_e}{\beta \xi_A^2}$.

A partir de esto, el espectro de frecuencias de estos modos de relajación es

$$J_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{k_B T}{\pi \beta (q^2 + \xi_A^2)} \frac{\tau_{\mathbf{q}}}{1 + \omega^2 \tau_{\mathbf{q}}^2}.$$

Entonces, la contribución a T_1 debido a estas fluctuaciones será

$$\frac{1}{T_{1\text{FPO}}} = AT \sqrt{\gamma_e} \left[\frac{\tau_1(T)}{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \tau_1(T)^2}} \right]^{1=2}, \quad (3.21)$$

donde A es una constante.

Para ejemplificar el comportamiento con ν_L de $T_{1\text{FPO}}$, en la fig. 3.6 se muestran los perfiles de relajación, según la ec. (3.21), para dos temperaturas T_0 y T_0^0 , y en consecuencia dos valores de τ_1 , tales que $T_0 > T_0^0$.

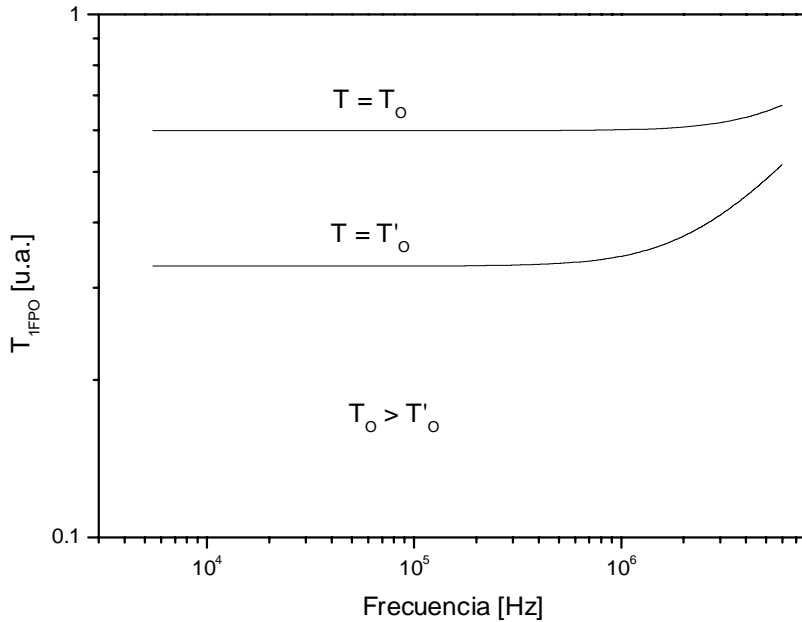


Figura 3.6: Dependencia con la frecuencia de la contribución a T_1 de las fluctuaciones del parámetro de orden en la fase isotrópica según la ec. (3.21) para dos temperaturas T_0 y T_0^0 , tales que $T_0 > T_0^0$.

3.4 Comentarios sobre los modelos propuestos

Si comparamos la dependencia con ν_L de las contribuciones de las fluctuaciones de los parámetros de orden en las fases isotrópicas de un nemático y un esméctico (figs. 3.4 y 3.6, respectivamente) observamos que ambas tienen las mismas características, es

decir, poseen dos intervalos bien marcados: en uno de ellos T_1 es independiente de ν_L , y otro que sí lo es. A medida que la temperatura aumenta, y por consiguiente el tiempo de correlación disminuye, el intervalo correspondiente al “plateau” crece. En consecuencia, es esperable que mediciones de T_1 en función de la temperatura presenten comportamientos diferentes dependiendo de la frecuencia a la cual se llevan a cabo.

Como veremos en capítulos posteriores, la viscosidad juega un papel preponderante en la dependencia de T_1 con T para ambos modelos, ya que ambos tiempos de correlación (ecs. (3.16) y (3.20)) dependen de esta cantidad.

Capítulo 4

Experimental

En el presente capítulo se describen tanto las principales características y principios de funcionamiento de un espectrómetro de ciclaje rápido de campo magnético (FFC) [9, 55, 56] como así también se presentan los compuestos estudiados.

Aquí se incluyen las modificaciones que se le realizaron al espectrómetro contruido por el Dr. E. Anordo como parte de su Tesis Doctoral [29], por medio del cual se realizaron todas las mediciones de esta Tesis.

En el estado actual del equipo se pueden realizar mediciones para valores de frecuencia que van entre 1 KHz y 16.6 MHz. Además, es posible variar la temperatura de la muestra en un rango entre 7 y 85 °C con una precisión de 0.1 °C.

4.1 Instrumental

4.1.1 Principios básicos de un espectrómetro con ciclaje rápido de campo magnético

Uno de los métodos adecuados para estudiar reorientaciones moleculares por RMN, es analizar la dependencia con la frecuencia de Larmor, es decir variar las escalas de tiempo,

de la relajación espin-red, ya que, como se vió anteriormente, T_1 depende de la dinámica.

Uno de los problemas que presenta este método es que a medida que el valor del campo magnético, B_0 , decrece, disminuye la amplitud de la señal de RMN, ya que la relación señal/ruido es proporcional a B_0^{3-2} . En consecuencia, es necesario la utilización de un FFC para acceder a frecuencias en el intervalo de los KHz.

En la figura 4.1 se muestra la secuencia de ciclado del campo magnético, en la cual se definen tres etapas: período de polarización (P), evolución o relajación (E) y detección (D); caracterizados por los tiempos t_p , t_E y t_D , respectivamente. En general, no es necesario que los valores de los campos de polarización y de detección sean iguales. En nuestro espectrómetro ambos corresponden a un valor de 0.4 T.

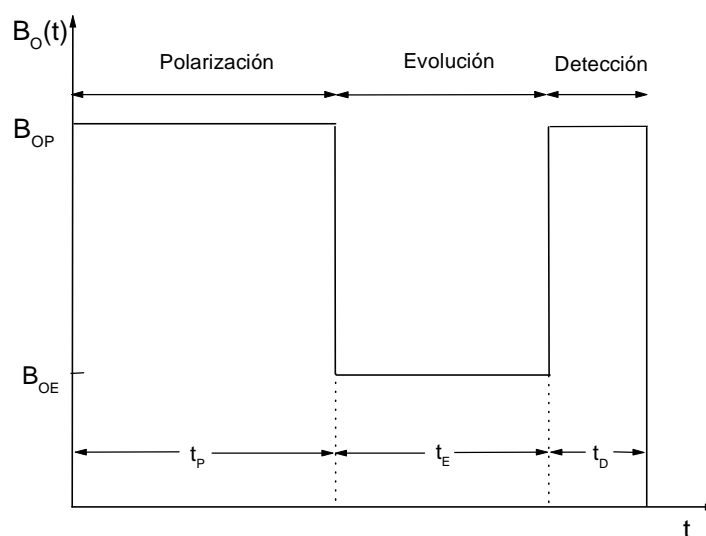


Figura 4.1: Esquema de la secuencia del ciclado del campo magnético. También se definen los tiempos involucrados en el proceso.

Primeramente la muestra se polariza en el campo B_{OP} , el cual se elige lo más alto posible, dentro de las disponibilidades tecnológicas, de manera que la magnetización adquiera el mayor valor posible. Luego, se cambia el valor del campo hasta el deseado B_{OE} . Esto hace que la magnetización relaje ahora hasta un nuevo estado de equilibrio determinado por B_{OE} . Por último, el campo es nuevamente cambiado hasta B_{OD} , el cual se elige los

más alto que sea técnicamente posible de manera de obtener una relación señal/ruido (S/N) razonable. Una vez que se consigue un valor estable, se adquiere la señal por medio de la aplicación de un pulso de lectura de $\pi/2$.

En la actualidad, es posible conseguir valores de B_{OE} que van desde algunas décimas de gauss hasta 0.5 T.

4.1.2 Condiciones del ciclado del campo

La secuencia descrita anteriormente corresponde a un ciclado ideal del campo. Lo que en la práctica sucede se muestra en la figura (4.2); es decir, aparecen transitorios entre la bajada y subida del campo, denotados por t_{off} y t_{on} , respectivamente.

A priori uno puede pensar que la variación debe ser lo más rápida posible, pero esto no es generalmente cierto [9]. Lo que realmente debe ocurrir es que el proceso de ciclado sea reversible, es decir, que cuando $t_E \rightarrow 0$ la señal al final del período de polarización coincida con la correspondiente al comenzar el período de detección.

Lo que se debe lograr es que el swith entre el campo alto y el bajo sea lo suficientemente rápido tal que la relajación durante este período sea despreciable, o sea que no haya transferencia de energía, pero por otro lado que sea lento comparado con la frecuencia de Larmor, de manera que el ángulo entre la magnetización M creada durante t_P , $M(t)$ y $B_O(t)$ se conserve (condición de adiabaticidad), es decir que no se pierda el eje de cuantización. En consecuencia, ni la orientación ni la amplitud de la magnetización cambiarán si se lo observa desde un sistema de referencia fijo a $B_O(t)$.

La condición de rapidez en la variación del campo se puede expresar como

$$t_{off} + t_{on} \ll T_1(B_0)_{min},$$

donde $T_1(B_0)_{min}$ es el menor valor de los tiempos de relajación. Esta condición se vuelve crítica si algún $T_1(B_0)_{min}$ es del orden de algunos milisegundos.

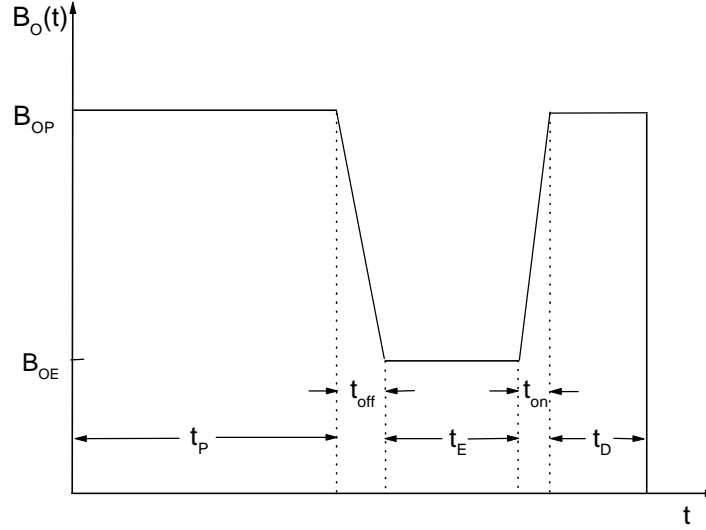


Figura 4.2: Secuencia del ciclado real del campo magnético donde se pueden observar los tiempos transitorios involucrados en la bajada y subida del campo.

Por otro lado, la condición de adiabaticidad se puede escribir como

$$\left| \frac{\mathbf{B}_0 \times \frac{d\mathbf{B}_0}{dt}}{B_0^2} \right| \ll \gamma B_0 \equiv \omega_L$$

Todo lo expuesto anteriormente es válido para el caso en el cual el campo Zeeman, B_0 , es mayor que los campos locales, B_{loc} , producidos por los momentos magnéticos atómicos. En este caso T_1 , M y el ángulo entre M y B_0 no están definidos y es necesario replantear las condiciones antes mencionadas. Una mayor discusión sobre este caso se puede encontrar en la Tesis del Dr. R. Acosta [57].

Si la condición de rapidez no se satisface, simplemente se pierde sensibilidad pero esto no introduce un error sistemático en la medición. Esto puede verse, calculando directamente la forma de la señal luego de un ciclo completo. Si se asume que el orden magnético se describe totalmente por la magnetización paralela, M_z , al campo magnético externo y que además obedece las ecuaciones de Bloch [42], entonces la ecuación que satisface M_z será

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1(B_0)} [M_z(t) - M_{eq}(B_0)] \quad (4.1)$$

Esta ecuación dice que durante los períodos de polarización, evolución y detección, M_z

tiende exponencialmente a sus correspondientes valores de equilibrio $M_{\text{eq}}(\mathbf{B}_{\text{OP}})$, $M_{\text{eq}}(\mathbf{B}_{\text{OE}})$ y $M_{\text{eq}}(\mathbf{B}_{\text{OD}})$, con constantes de tiempo $T_1(\mathbf{B}_{\text{OP}})$, $T_1(\mathbf{B}_{\text{OE}})$ y $T_1(\mathbf{B}_{\text{OD}})$, respectivamente. Pero durante el ciclado del campo, es decir durante los transitorios t_{off} y t_{on} , el comportamiento de estas cantidades no se conoce exactamente.

Durante los períodos de cambio del campo magnético todas las cantidades en la componente z en la ec. (4.1) son funciones del tiempo, es decir

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{1}{T_1(t)} [M_z(t) - M_{\text{eq}}(t)]. \quad (4.2)$$

donde $T_1(t)$ es el tiempo de relajacion espín-red instantáneo. Esta ecuación puede ser reescrita en la forma

$$\frac{dM_z(t)}{dt} + \frac{M_z(t)}{T_1(t)} = \frac{M_{\text{eq}}(t)}{T_1(t)}.$$

Definiendo

$$P(t) \equiv \int_{t_0}^t \frac{dt^0}{T_1(t^0)}$$

la ecuación anterior puede ser escrita como

$$M_z(t_0 + \Delta t) = e^{i P(t_0 + \Delta t)} \left[\int_0^{t_0 + \Delta t} e^{P(t^0)} \frac{M_{\text{eq}}(t^0)}{T_1(t^0)} dt^0 + M_z(t_0) \right]. \quad (4.3)$$

En un experimento de ciclado de campo tanto \mathbf{B}_{OP} como \mathbf{B}_{OD} son fijos y \mathbf{B}_{OE} está pre-determinado arbitrariamente. En consecuencia, en una medicion de T_1 el único parámetro que se varía es t_E y esto obviamente no afecta el valor de los campos magnéticos durante el ciclado. La dependencia temporal de los campos depende únicamente del equipo y es la misma para cualquier valor de t_E , es decir se repite en cada ciclo. Como consecuencia de esto, las integrales en la ec. (4.3) son constantes, o sea

$$M_z(t_0 + \Delta t) = M_z(t_0)e^{i c_1} + c_2 \quad (4.4)$$

donde

$$c_1 = P(t_0 + \Delta t) = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \frac{dt^0}{T_1(t^0)} = \text{constante} \quad (4.5)$$

y

$$c_2 = e^{i c_1} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} e^{P(t^0)} \frac{M_z(t^0)}{T_1(t^0)} dt^0 = \text{constante}. \quad (4.6)$$

La bajada del campo se realiza en un tiempo t_{off} y tomemos, por simplicidad, $t_0 = 0$, con lo cual la magnetización de equilibrio en el campo \mathbf{B}_{OP} , $M_z(0) = M_0^{\text{P}}$, pasa a ser $M_z(t_{\text{off}})$. Si asignamos a este intervalo las constantes c_1^{off} y c_2^{off} , definidas en las ecs. (4.5) y (4.6), entonces la magnetización al final de este intervalo será

$$M_z(t_{\text{off}}) = M_0^{\text{P}} e^{c_1^{\text{off}}} + c_2^{\text{off}}. \quad (4.7)$$

Obviamente, debe suceder que $M_z(t_{\text{off}}) \gg M_0^{\text{E}}$, donde M_0^{E} es la magnetización de equilibrio en el campo \mathbf{B}_{OE} .

Durante el período de evolución la magnetización relaja hacia

$$M_z(t_{\text{off}} + t_{\text{E}}) = [M_z(t_{\text{off}}) - M_0^{\text{E}}] e^{i t_{\text{E}} = T_1(\mathbf{B}_{\text{OE}})} + M_z^{\text{E}}. \quad (4.8)$$

Luego, en intervalo de subida del campo, t_{on} , hasta el valor (\mathbf{B}_{OD}) comienza al finalizar t_{E} , es decir en $t_0 = t_{\text{E}} + t_{\text{off}}$. Nuevamente, para este intervalo, definimos las constantes c_1^{on} y c_2^{on} y la magnetización al principio del período de detección es

$$M_z(t_{\text{off}} + t_{\text{E}} + t_{\text{on}}) = [M_z(t_{\text{off}} + t_{\text{E}}) - M_0^{\text{E}}] e^{i c_1^{\text{on}}} + c_2^{\text{on}}. \quad (4.9)$$

es decir, la curva de relajación será

$$\begin{aligned} M_z(t_{\text{off}} + t_{\text{E}} + t_{\text{on}}) - M_z(\infty) &= [M_z(t_{\text{off}}) - M_0^{\text{E}}] e^{i t_{\text{E}} = T_1(\mathbf{B}_{\text{OE}})} e^{i c_1^{\text{on}}} \\ &= \Delta M_z^{\text{ef}} e^{i t_{\text{E}} = T_1(\mathbf{B}_{\text{OE}})}. \end{aligned}$$

La expresión anterior es función únicamente de $T_1(\mathbf{B}_{\text{OE}})$, y los intervalos de subida y bajada del campo no introducen un error sistemático en la medición. Pero, en consecuencia, la principal preocupación, de manera de lo lograr una mayor exactitud, debe estar centrada en mantener el valor de $\Delta M_z^{\text{ef}} = (M_z(t_{\text{off}}) - M_0^{\text{E}}) e^{i c_1^{\text{on}}}$ constante.

4.1.3 Medición de T_1

Para obtener el valor de T_1 a un dado campo se procede de la siguiente manera. Inicialmente la muestra es polarizada durante t_{p} de manera de tener la magnetización lo

mayor posible. Generalmente, t_p es del orden de 4 veces el valor de T_1 correspondiente a B_{OP} . Luego, se conmuta el campo hasta el valor de B_{OE} al cual se desea medir T_1 . Durante el período t_E la magnetización relaja al valor de equilibrio correspondiente a este campo con su constante de tiempo característico $T_1(B_{OE})$. Por último, se sube el campo hasta B_{OD} y se adquiere la señal luego de un pulso de $\pi/2$. Esta amplitud representa la magnetización al final del intervalo de evolución. De esta manera, variando t_E es posible seguir la evolución de la magnetización en función de este parámetro y así construir la correspondiente curva de relajación.

4.1.4 Características del espectrómetro

En esta sección se describen todas las modificaciones hechas en el espectrómetro con respecto a la versión original descrita por el Dr. Anardo en su Tesis [29].

En la figura 4.3 se muestra un diagrama en bloques de los principales componentes del espectrómetro. A grandes rasgos podríamos decir que es comandado por una PC a través de un programador de pulsos y un conversor A/D.

La corriente que circula por el imán se controla por medio de un sistema proporcional.

4.1.4.1 Recepción de la señal de RMN (FID)

En la versión original, se adquiría la envolvente la señal proveniente de la malla de acople, utilizando un detector incorporado en un equipo MATEC modelo 6600. Esto se hizo debido a que este método es insensible a pequeñas fluctuaciones del campo, con lo cual es posible promediar la señal.

Actualmente consta de tres etapas. Primero, la señal atraviesa un preamplificador no comercial sintonizado en 16.6 MHz. Luego, se la amplifica mediante un transistor Motorola MRF 953 de ganancia variable. Por último, la tercera etapa consiste de 2 amplificadores de audio que trabajan en cuadratura. La señal se deconvoluciona con una

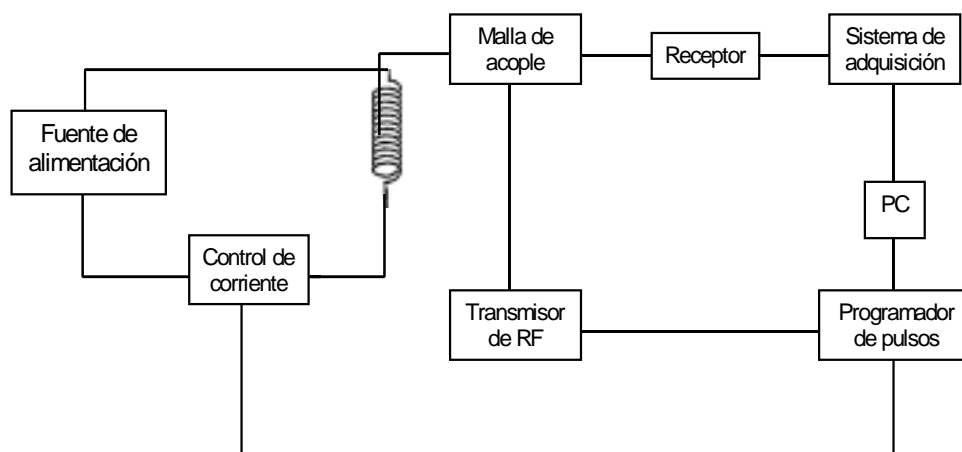


Figura 4.3: Diagrama en bloques de los principales componentes del espectrómetro de ciclaje de campo magnético.

referencia mediante un detector de fase Minicircuits RPD-1. Previamente, esta referencia es dividida en las fases 0 y 90° a través de un divisor PSCQ2-14.

Posteriormente, la FID se adquiere fuera de resonancia. Esto es posible ya que el sintetizador utilizado permite conmutar entre dos frecuencias previamente programadas a través del puerto RS232. De esta manera, durante el pulso de excitación la muestra es irradiada en resonancia y luego durante la detección se cambia la frecuencia una cantidad fija.

Una vez adquirida, se toma la transformada de Fourier (FFT) y se calcula el área de ésta integrando alrededor del máximo una cantidad de puntos correspondientes al ancho de la línea.

4.1.4.2 Fuente de alimentación

Como fuente de alimentación del espectrómetro se utiliza un conjunto de 6 baterías de 12 V - 110 A conectadas en serie. Estas se conectan al espectrómetro a través de un contactor electromagnético (L_2). El tiempo promedio de descarga de las mismas, bajo

condiciones normales de uso, era de aproximadamente 15 horas, lo cual impedía realizar mediciones cuya duración fuese mayor a ese tiempo. Para solucionar esto, se implementó un dispositivo tal como se muestra en la fig. 4.4. Se conectó en paralelo una fuente de tensión variable de 0-150 V - 100 A, fija en 80 V, la cual se conecta a través de la llave L_1 . Esta fuente es protegida de contracorrientes con un diodo de 500 V - 100 A (D_1). De esta manera es posible trabajar ininterrumpidamente sin que se descarguen las baterías (F_2). El sistema de control de corriente (CC) es protegido por los diodos (D_2).

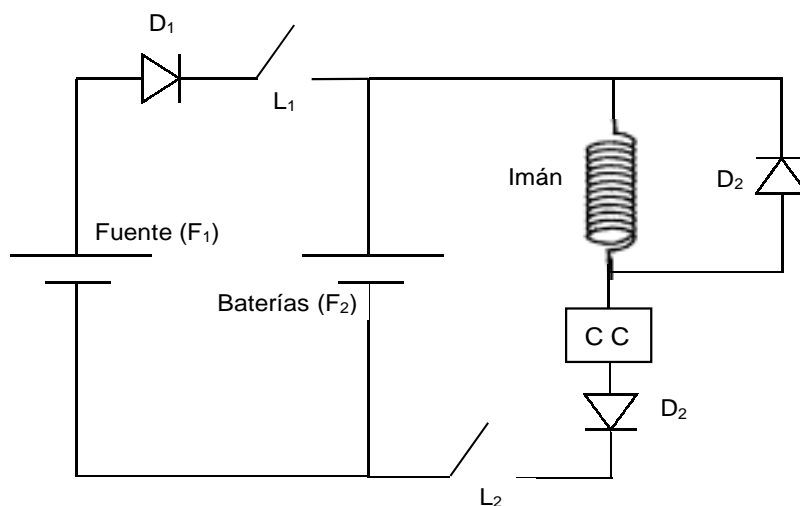


Figura 4.4: Esquema de la fuente de alimentación del espectrómetro. F_1 consiste en una fuente de 150 V - 100 A la cual se fija en 80 V. Las 6 baterías de 12 V - 110 A (F_2) son recargadas en cada ciclo del campo. Tanto la fuente F_1 como el imán y el sistema de control de corriente (CC) están protegidos por los diodos D_1 y D_2 , respectivamente. La llave L_2 es un contactor electromagnético.

4.1.4.3 Compensación de calentamiento del imán

Las variaciones del campo en el electroimán son debidas tanto al trabajo mecánico como a las diferencias de temperatura de las espiras durante el ciclado del campo.

Durante el período de polarización el electroimán se calienta y en consecuencia, la dilatación de las espiras hace que se deforme. Además se produce un trabajo mecánico debido a la repulsión entre espiras. Luego, durante el período de evolución el imán se

enfria dependiendo del valor de t_E . Esto significa que la temperatura del electroimán, y por consiguiente la frecuencia, dependerá del valor de t_E para un valor de t_P dado. De esta manera durante la medición de T_1 , la señal adquirida para cada t_E será diferente.

En la figura 4.5 se observa como cambia la frecuencia, con respecto a los 16.6 MHz iniciales, a medida que aumenta t_E para un tiempo de polarización $t_P = 250$ ms.

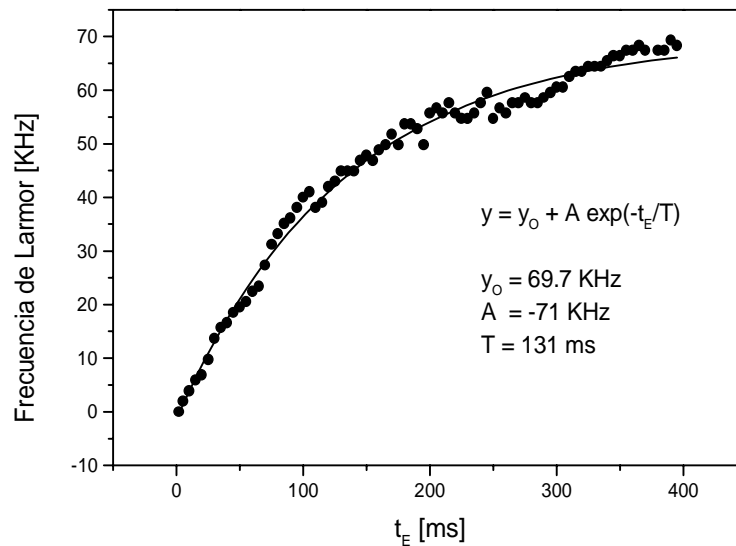


Figura 4.5: Corrimiento de la frecuencia (con respecto a 16.6 MHz) debido a las variaciones térmica y mecánicas producidas en el imán a medida que varía el tiempo de evolución, t_E .

Todas las mediciones de esta Tesis se realizaron empleando un tiempo de polarización entre 250 y 300 ms. Para estos valores y un valle de $t_E = 3$ seg se observó una variación máxima en la frecuencia de 70 KHz, es decir, aproximadamente de 0.4 %. Obviamente esta diferencia también existe en el campo de evolución. Es decir, que para un campo B_{OE} equivalente a 100 KHz, el error es menor a 1 KHz, lo cual es altamente aceptable.

Sin embargo, esta diferencia es considerable en el caso de la detección de la señal. Entre los inconvenientes que esto trae aparejado podemos citar a: i) el ancho de banda del amplificador de audio, ii) el ancho del espectro de irradiación del pulso de detección de $\frac{1}{2}$ y iii) el factor de calidad del circuito resonante de la malla de acople.

Con respecto al primer inconveniente, el hecho de utilizar amplificadores de 15 MHz de ganancia unitaria garantiza una respuesta plana en la región 0-100 KHz, con lo cual esa diferencia no es apreciable.

De estos 3 aspectos, el más crítico fue el primero, ya que el pulso de $\frac{1}{2}$ era de $8 \mu s$, con lo cual el ancho del espectro de irradiación era de aproximadamente 60 KHz. Para corregir esto, se programó el generador de RF a través del puerto serie para cada valor de t_E . El calentamiento fue ajustado mediante una función exponencial (fig. 4.5). Este programa varía simultáneamente tanto la frecuencia de irradiación como la de detección, de manera de tener siempre el mismo batido en la señal. En la figura 4.6 se muestra el resultado de obtenido mediante esta corrección. Se observa que la diferencia es menor a 6 KHz. Este error es directamente debido al sistema de control de corriente del imán.

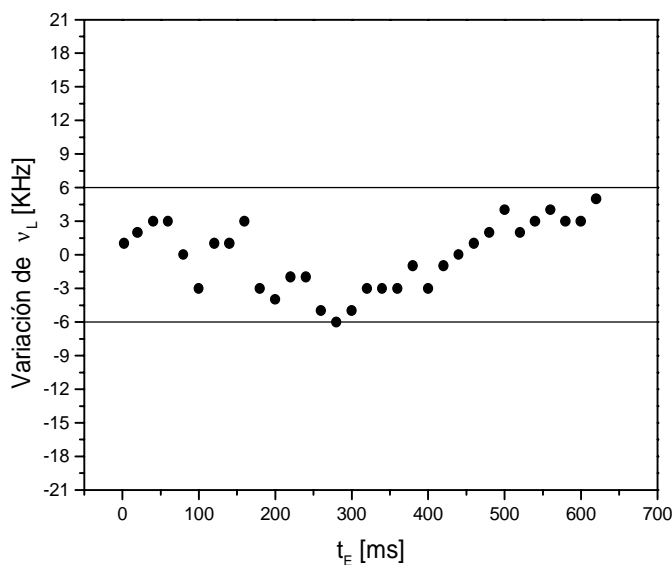


Figura 4.6: Diferencia entre la frecuencia de detección programada por la PC y la producida por las variaciones en el imán, luego de la corrección. Se observa que la desviación es menor a 6 KHz.

Por último, el hecho de variar la frecuencia de irradiación también es un inconveniente ya que la malla de acople está sintonizada a una frecuencia fija. Para nuestro caso se sintonizó la malla en el centro del espectro en el cual se iba a variar, con lo cual se encontró que el error sistemático que esto introduce es inferior al 5 %.

4.1.4.4 Calibración del campo magnético

Debido a que el imán tuvo que ser desarmado completamente para mantenimiento, fue necesario proceder a la calibración del campo magnético.

El método utilizado para este fin fue el de doble resonancia. Este método consiste en irradiar durante el período de evolución con una segunda frecuencia de manera de saturar los niveles de energía. Para lograr esto, se instalaron dos bobinas en configuración Helmholtz dentro del imán tales que produzcan un campo perpendicular a B_0 .

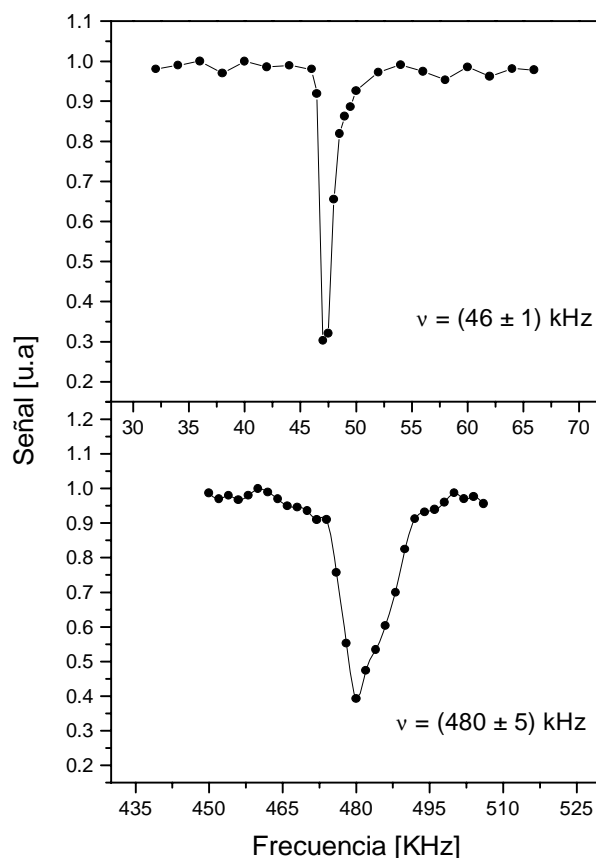


Figura 4.7: Calibración del campo magnético utilizando doble irradiación correspondiente a dos valores de corriente en el imán.

El procedimiento es el siguiente: primero se polariza la muestra, luego durante el periodo de evolución se irradia con una señal de una dada frecuencia y amplitud, y por

último, se detecta la señal. Cuando la condición de resonancia se satisface, se observa una disminución en la amplitud de ésta y en consecuencia en su transformada de Fourier. La figura 4.7 muestra los resultados obtenidos para dos valores de corriente que circula por el imán y sus correspondientes frecuencias con sus respectivos errores en su determinación.

Se utilizó agua con sulfato de cobre, con lo cual se consigue disminuir el valor de T_1 hasta un valor de 500 ms. Para esta muestra, se encontró que el valor adecuado para la amplitud de la irradiación fue de 100 mV durante un tiempo de 100 ms. Esto es importante de determinar debido a que, si la corriente es muy grande, aparecen armónicas que dificultan la determinación de la frecuencia real [57].

Para determinar la frecuencia de trabajo correspondiente se midió la caída de tensión en la resistencia patrón, la cual es medida con un osciloscopio Nicolet 4094B con una precisión de $50 \mu V$. Esta calibración se muestra en la figura 4.8.

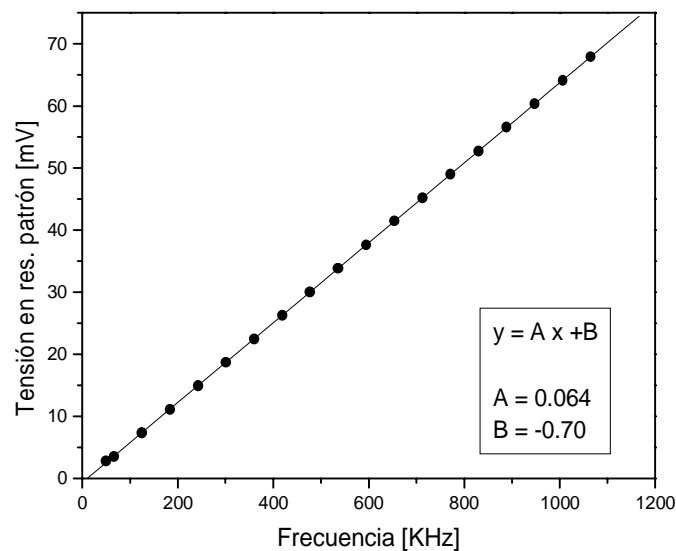


Figura 4.8: Calibración de la escala del osciloscopio Nicolet 4094B, donde se muestra la caída de tensión en la resistencia patrón en función de la frecuencia.

4.1.4.5 Compensación del campo terrestre

A medida que la frecuencia de trabajo disminuye, por ejemplo para valores de alrededor de 10 KHz, el campo terrestre comienza a jugar un papel importante en las mediciones. Es decir, aparece un campo efectivo alrededor del cual la magnetización comienza a precesar, para luego reorientarse y finalmente relajarse. Estos efectos fueron estudiados por R. Acosta en su Tesis [57] y más detalles se pueden encontrar en ella.

La compensación del campo terrestre se hace a través de unas bobinas externas Helmholtz orientadas perpendicularmente al campo producido por el imán y además, dispuestas de manera que generen un campo opuesto al primero [29].

Primeramente se determinó la frecuencia de resonancia asociada a este campo mediante el método de doble resonancia descrito anteriormente. El valor obtenido fue de 970 Hz tal como se muestra en la figura 4.9. Cabe aclarar que según la estación terrena de Pilar, el valor del campo terrestre es de 1 KHz. Esta pequeña diferencia se puede atribuir a efectos del entorno del imán tal como un electroimán ubicado a algunos metros de distancia.

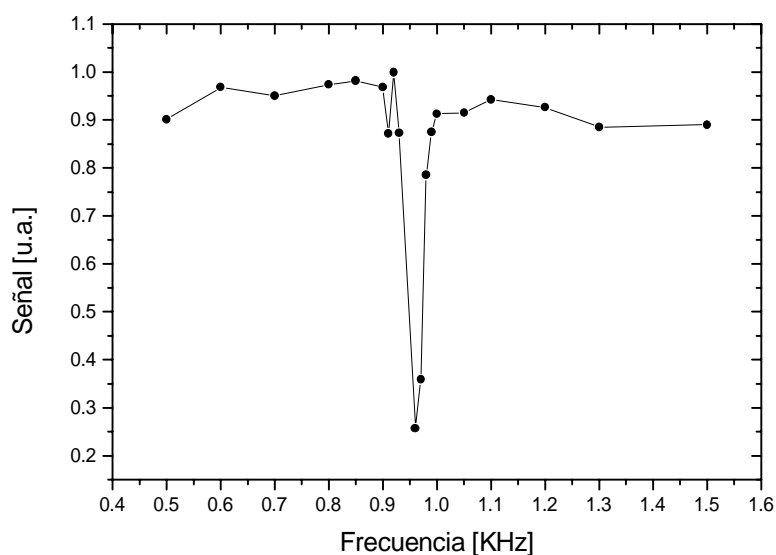


Figura 4.9: Determinación, por doble resonancia, de la frecuencia correspondiente al campo terrestre. El valor obtenido es de 970 Hz.

El paso siguiente fue determinar la corriente que debe circular por las bobinas compensadoras. Para ello se repitió el proceso variando la corriente, hasta conseguir un mínimo en el campo remanente. Esto corresponde para un valor de 150 mA, obteniendo un campo de 300 Hz. En la figura 4.10 se muestran los resultados obtenidos.

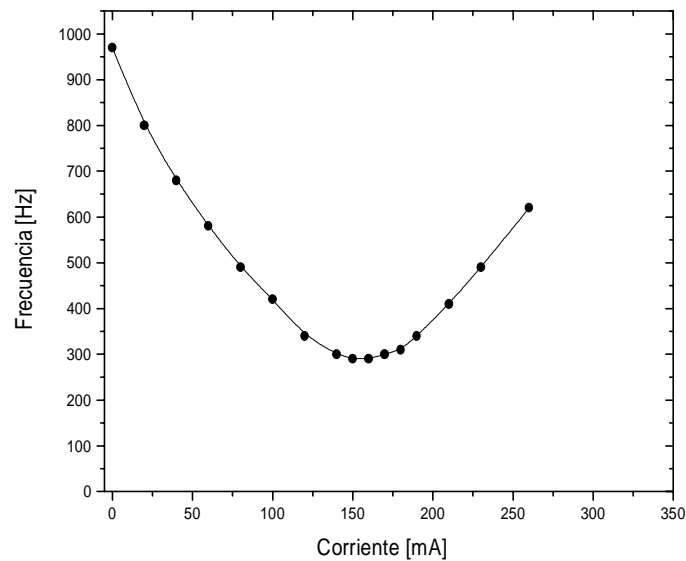


Figura 4.10: Calibración de las bobinas compensadoras del campo terrestre. Este se pudo compensar hasta lograr un campo remanente de 290 Hz.

En la figura 4.11 se muestran los efectos y diferencias en la evolución de la magnetización para una muestra de agua + sulfato de cobre con un valor de T_1 de 65 ms cuando se compensa el campo terrestre y cuando no se lo hace. Para este caso se observa un decaimiento abrupto de la magnetización después de 10 ms, aproximadamente

4.1.4.6 Sistemas de refrigeración

El banco de MOSFET que controla la corriente del imán, se refrigera mediante un circuito cerrado comercial que hace circular agua. Este sistema mantiene la temperatura entre 18 y 26 °C.

Por otro lado, para el baño de aceite que refrigera el imán se instaló un enfriador de líquidos comercial, el cual mantiene a temperatura del aceite con una variación de 3 °C.

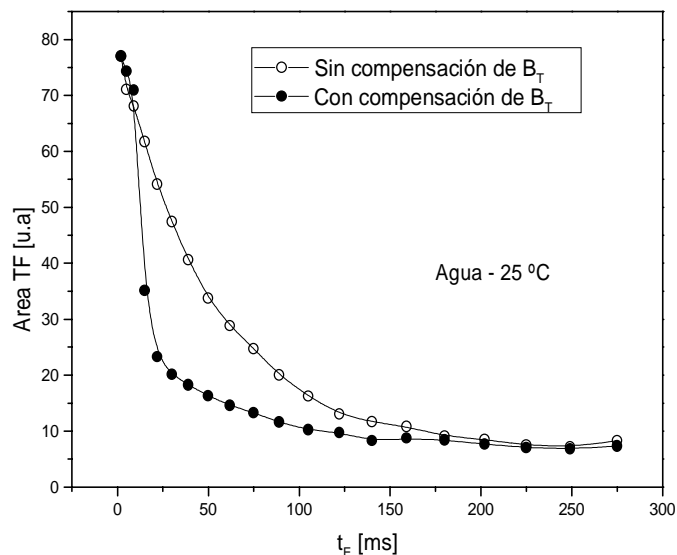


Figura 4.11: Comparación de la evolución de la magnetización con t_E para una muestra de agua con sulfato de cobre a 25 °C ($T_1 = 65$ ms) compensando el campo terreste (\circ) y sin compensación (\bullet).

Ésta es lo suficientemente lenta como para no afectar la medición. La temperatura de trabajo del aceite fue de 29 °C, aproximadamente.

4.1.4.7 Control de temperatura de la muestra

Una parte importante para la realización de las mediciones en esta Tesis, es la de mantener la temperatura de la muestra estable en el rango de, al menos, 0.1 °C.

Para llevar a la muestra a la temperatura de trabajo deseada se utilizan dos calefactores, los cuales calientan un flujo de aire. El primero es de aproximación y el segundo de control proporcional. El aire atraviesa previamente trampas de agua y posteriormente es secado con silica gel para eliminar los restos de humedad.

El primer calefactor, de potencia alimentado por un variac, se utiliza para llevar el flujo a una temperatura 2 grados por debajo de la deseada. A continuación, el aire ingresa a un segundo calefactor más pequeño, similar al anterior, cuya corriente es controlada electrónicamente por un control proporcional [58]. En la figura 4.12 se muestra un esquema

del sistema que controla la corriente del segundo calefactor. La señal V_L proviene del integrado LM35 que se encuentra a 10 mm de la muestra. Este proporciona un voltaje de salida que varía con la temperatura a razón de $10 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Este elemento puede ser utilizado para medir temperaturas entre $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ y $150 \text{ }^\circ\text{C}$. La señal se compara con un voltaje de referencia proveniente de una fuente de 9 V a través de un detector de cero Fluke 845AB. La precisión en voltaje de detección de cero es de $2 \mu\text{V}$. La diferencia se amplifica mediante una fuente proporcional de tensión continua, la cual, dependiendo del signo del voltaje de entrada, habilita el amplificador de potencia, entregando, o no, corriente al calefactor. El voltaje de la fuente se fijó en 15 V , de manera que la corriente que circula por el calefactor fuese siempre menor a 1 A . Con este dispositivo, la variación en la temperatura del aire puede ser controlada con una precisión de $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

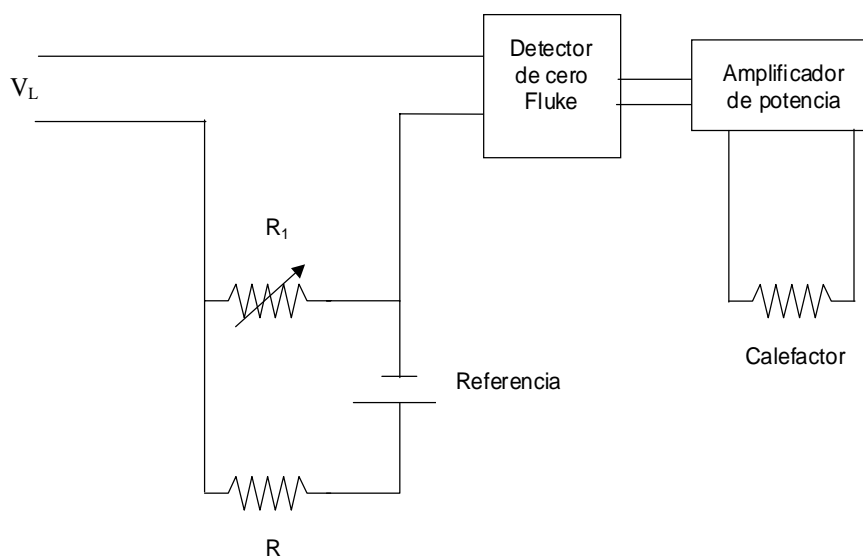


Figura 4.12: Esquema del controlador de temperatura de la muestra.

Otro detalle que hay que tener en cuenta es el gradiente térmico en la región de la muestra. Para estimarlo se procedió de la siguiente forma: se midió las temperaturas del aire a la entrada (T_i) y a la salida (T_o) del imán. En primera aproximación se supone un gradiente constante en la dirección del eje del imán. Luego, se calculó la diferencia $\Delta T = T_i - T_o$ para distintos valores de T_i . A partir de esto, y sabiendo que la longitud (L) del imán es de 120 mm [29], la estimación del gradiente G se realizó mediante el cociente

$$G = \Delta T/L.$$

Los valores de G que se obtuvieron fueron

- Para temperaturas T_i cercanas a la ambiente, es decir para T_i entre 24 °C y 36 °C, $G \sim 0.1$ °C/cm.
- Cuando $T_i = 70$ °C, o sea del orden de la temperatura máxima medida en esta Tesis, se obtuvo $G \sim 0.3$ °C/cm.

Cabe aclarar que la muestra se encuentra en la zona central de imán, así que es razonable asignar estos valores a los que ésta directamente experimenta.

Para realizar mediciones por debajo de la temperatura ambiente, primeramente antes de ingresar a los calefactores, el aire se hace circular por una serpentina, la cual está sumergida en un termo que contiene hielo fundente. De este manera se logra que la temperatura de la muestra sea reducida hasta los 7 °C.

Para realizar las mediciones de $T_1(T)$ la temperatura se incrementaba a razón de 1 °C/min hasta llegar a la deseada, luego se dejaba estabilizar entre 45 y 60 minutos.

4.2 Cristales líquidos estudiados

4.2.1 Termotrópicos

En la fig. 4.13 se muestran las estructuras moleculares de los cristales líquidos termotrópicos estudiados en esta Tesis con sus respectivas temperaturas de transición. Estas temperaturas fueron determinadas a través de la señal de RMN y concuerdan con las reportadas en la literatura. Los compuestos 4-ciano-4'-pentil-alkilbifenil (5CB; Merck Co.), p-methoxybenzilidide-p-n-butylaniline (MBBA; B.D.H.) y butylcyano-phenylcyclohexane (4-PCH; B.D.H.) presentan sólo una fase nemática de cristal líquido, mientras que el 4-ciano-4'-octil-alkilbifenil (8CB; Merck Co.) posee además una fase esméctica A. Por

último, el 4-ciano-4'-decil-alkuilbifenil (10CB; B.D.H.) y 4-ciano-4'-oncedecil-alkuilbifenil (11CB; B.D.H.) solo presentan una fase esméctica A. Todos ellos poseen una fase cristalina (a baja temperatura) y una isotrópica (alta temperatura). Las muestras fueron envasadas al vacío en portamuestras de vidrio de entre 0.5 y 1 cm³. Con respecto al 11CB cabe aclarar que algunos autores reportan una pequeña (de algunas décimas de grado) fase nemática entre la esméctica A y la isotrópica; por ejemplo Gray y Goodby observaron que esta fase se encontraba entre $57\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 57.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [59]. En nuestro caso se observó la transición directa Sm A-I.

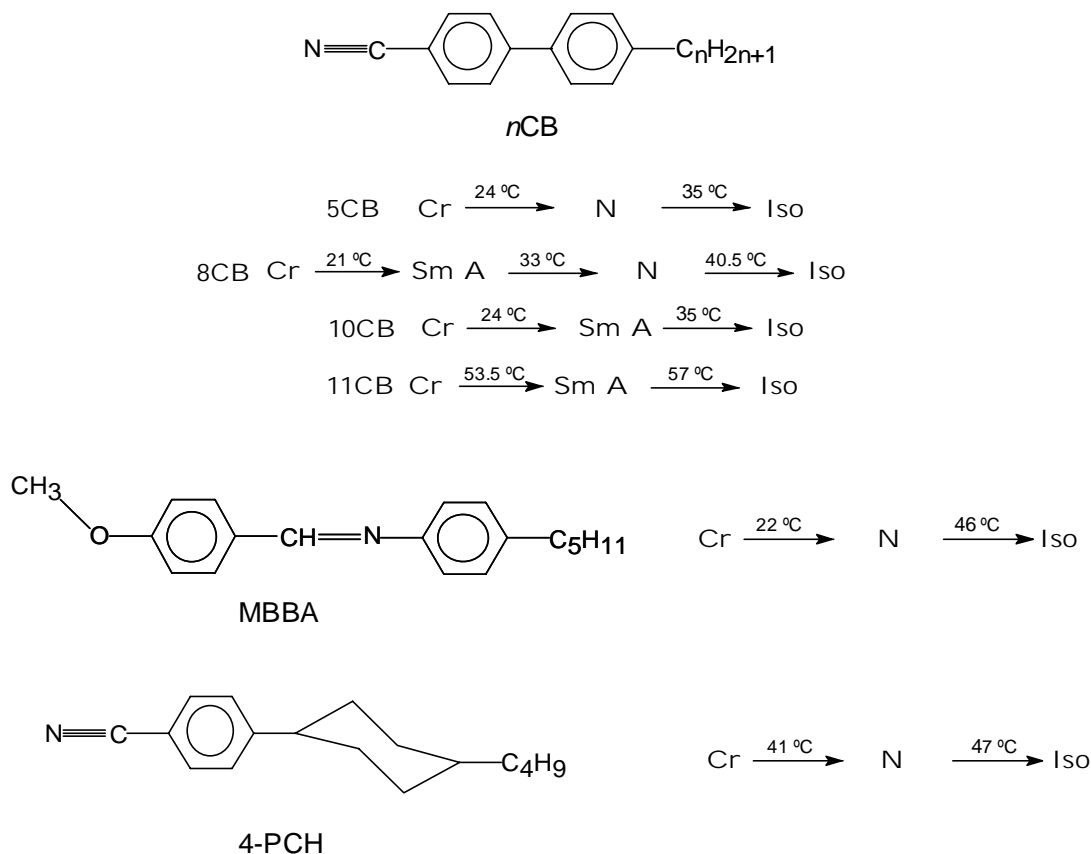


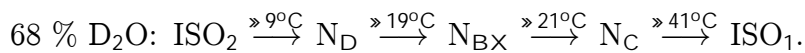
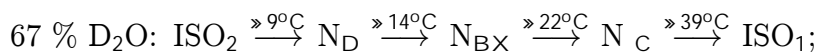
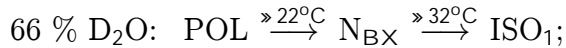
Figura 4.13: Estructura molecular de los cristales líquidos termotrópicos estudiados con sus respectivas temperaturas de transición. Las abreviaturas corresponden a las fases: cristalina (Cr), nemática (N), esméctica A (SmA) e isotrópica (Iso).

4.2.2 Liotrópicos

A continuación se describen tanto el procedimiento de preparación como las principales características de las mezclas liotrópicas, las cuales fueron preparadas en nuestro laboratorio. La cantidad de muestra utilizada en las mediciones fue se 1 g, las cuales fueron envasadas en portamuestras de vidrio.

4.2.2.1 Mezcla ternaria: KL / DeOH / H₂O

Para una dada relación entra las concentraciones de las moléculas anfífilas (KL y DeOH), esta mezcla ternaria presenta 3 fases nemáticas, dos uniaxiales y otra biaxial; y además también posee dos fases isotrópicas. En particular, el diagrama de fases en función de la temperatura y de la cantidad de D₂O, manteniendo constante la razón de las concentraciones de KL y DeOH ($[KL]/[DeOH]=4$), fue obtenido por Figueiredo et al. [61] y presenta las siguientes transiciones de fase:



Las micelas que forman las distintas fases son biaxiales. Las transiciones de una fase nemática uniaxial (N_C o N_D) a la biaxial son de segundo orden [35]. Estas tres fases poseen la misma estructura local. Es decir, localmente, el orden debe ser el mismo que la fase más ordenada, o sea la N_{BX} . Cuando hablamos de orden local, nos estamos refiriendo a escalas menores que la longitud de correlación ξ . El valor estimado de ξ es superior a cientos de Å para todo el rango de las fases nemáticas, es decir, estamos hablando del orden de decenas veces el tamaño micelar [60].

En la figura 4.14 se muestra el modelo actual de la estructura micelar local de la fase nemática calamítica (N_C) en esta mezcla y el director correspondiente.

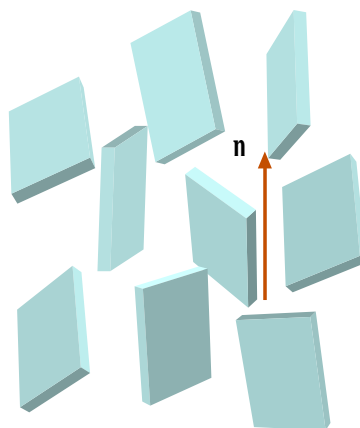


Figura 4.14: Modelo de la estructura micelar local de la fase nemática calamítica (N_C) en la mezcla ternaria KL / DeOH / agua.

Las fases mencionadas están rodeadas por una fase isotrópica de alta temperatura (ISO_1) y otra (reentrante) de baja temperatura (ISO_2). El término isotrópico se refiere a la anisotropía del índice de refracción óptico. En las vecindades de la transición nemática-isotrópica de baja temperatura se encuentra una región en la cual coexisten las dos fases, denominada región Polifásica (POL).

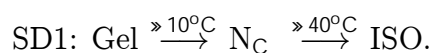
La muestra utilizada, rotulada TA1, es la que corresponde a 66 % de agua.

Para la preparación de esta mezcla, primeramente se recristalizó dos veces el KL en etanol, el cual se dejó evaporar durante varios días en una cámara conectada a bomba de vacío. EL KL utilizado fue sintetizado por el Dr. R. Rodríguez y el detalle puede encontrarse explicada en su Tesis [28]. Todos los componentes comerciales fueron adquiridas de la firma Merck.

4.2.2.2 Mezcla ternaria: SDS / DeOH / D₂O

Esta mezcla ternaria presenta, al igual que la anterior, un variado diagrama de fases, en el cual se encuentran las nemáticas N_C, N_D e isotrópicas. Este sistema ha sido extensamente estudiado mediante técnicas como calorimetría, espectros de RMN [63], difracción de rayos X [64], reología [65], etc.

En particular, para esta mezcla se eligió la siguiente concentración: SDS (25.0)/ DeOH (5.1) / D₂O (77.8), donde entre paréntesis se indican los valores del porcentaje en masa. En adelante nos referiremos a esta mezcla como SD1. En estas proporciones, las correspondientes fases con sus temperaturas de transición son [66]



El modelo para la fase N_C es que está formada por micelas esféricas cuyos eje mayor está es de 12 - 16 nm y el cociente entre los ejes es de 3 - 4 [67].

Para determinar la temperatura de transición, T_C , debido a que no es posible percibir una diferencia apreciable en las correspondientes señales de RMN, como ocurre en los termotrópicos, se observó la diferencia en T_1 al pasar de una fase a otra en ambas muestras, TA1 y SD1. En las figuras 4.15 y 4.16 se muestran la dependencia de T_1 con T. Alrededor de los 33 °C (TA1) y 40 °C (SD1) se observa una variación en el comportamiento de T_1 , el cual se atribuye a la transición N_C → Iso. Por debajo de estas temperaturas los valores de T_1 se mantienen relativamente constantes. Estos valores concuerdan, dentro del error experimental, con los reportados previamente.

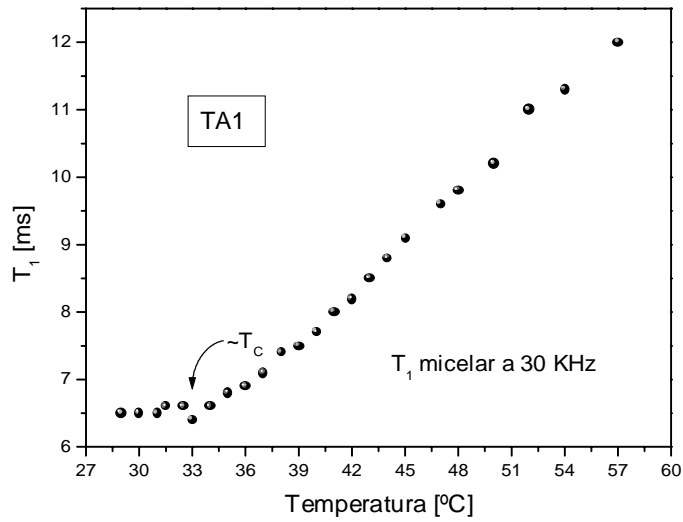


Figura 4.15: Dependencia con la temperatura de T_1 de las micelas en la mezcla TA1 correspondiente a 30 KHz. Se observa una diferencia alrededor de los 33 °C. Esto se debe a la transición $N_C \rightarrow$ Iso.

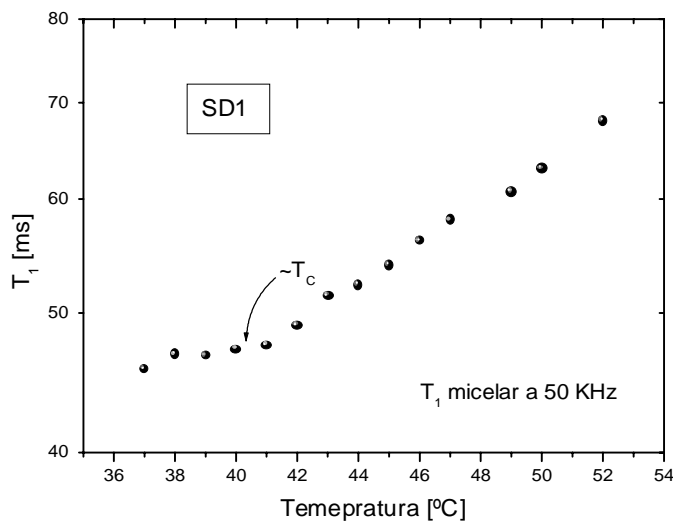


Figura 4.16: $T_1(T)$ micelar en la mezcla SD1. Se observa una diferencia alrededor de los 40 °C. Esto es asignado debe a la transición $N_C \rightarrow$ Iso.

Capítulo 5

Resultados experimentales

5.1 Cristales líquidos termotrópicos

En la fase isotrópica los perfiles de relajación presentan dos regiones bien marcadas (ver, por ejemplo, fig. 2.8). La primera en el intervalo de los KHz, en la cual T_1 es independiente de ν_L y otra en el rango de los MHz donde T_1 crece con ν_L . En consecuencia, para estudiar las fluctuaciones de corto alcance y los efectos pretransicionales, se seleccionaron dos frecuencias, una en cada una de las regiones señaladas. Las mediciones fueron realizadas en nuestro espectrómetro con ciclaje de campo magnético. Mediciones de $T_1(T)$ para frecuencias superiores a 5 MHz se pueden encontrar en la literatura para distintos compuestos por ejemplo en la ref. [43] y las referencias en éste.

5.1.1 Transición Nem-Iso

En la figura 5.1 se muestra la dependencia con la temperatura de T_1 en las fases nemática e isotrópica para los compuestos 8CB y 4-PCH correspondientes cada una a dos frecuencias de Larmor. En ambos casos se observa que en la fase nemática T_1 se mantiene prácticamente constante en todo el rango medido, mientras que en la isotrópica el comportamiento cerca de la transición depende de la frecuencia. Algunos grados por encima de T_{NI} las curvas muestran un comportamiento similar.

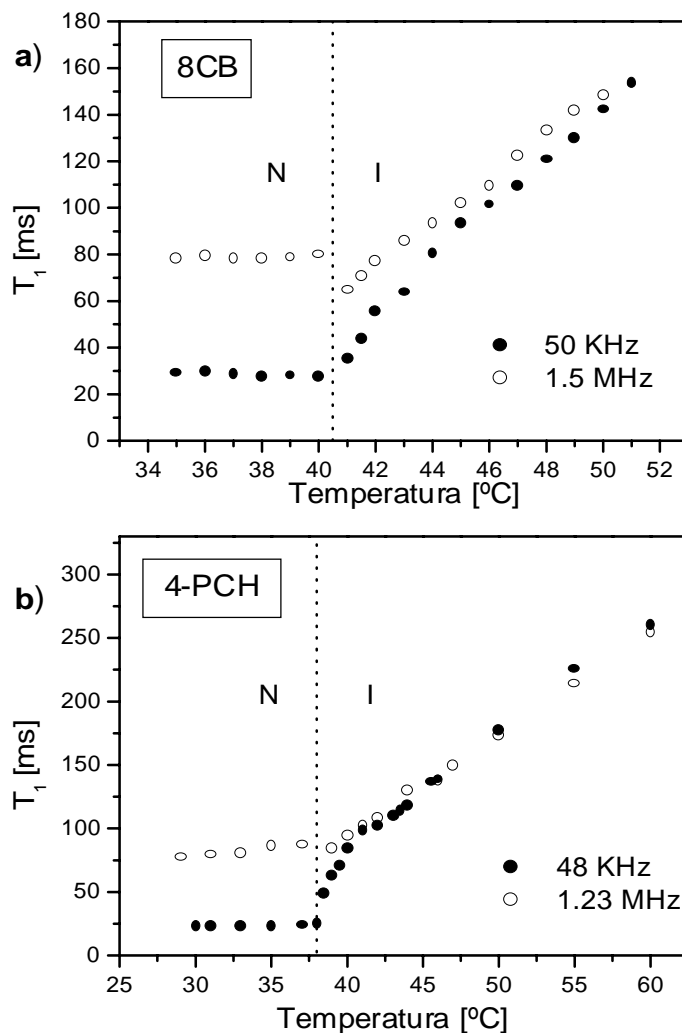


Figura 5.1: Dependencia con la temperatura de T_1 en las fases nemática e isotrópica en los compuestos a) 8CB y b) 4-PCH para diferentes valores de ν_L .

Para comparar este comportamiento en la fase isotrópica, en las figura 5.2 se presentan los resultados experimentales de T_1 variando la temperatura en los compuestos MBBA, 5CB, 8CB y 4-PCH por encima de T_{NI} para dos frecuencias de Larmor diferentes.

En todos los casos es posible distinguir dos comportamientos bien marcados y diferentes cerca de la transición. Para temperaturas mayores que T_0 , donde $T_0 \sim T_{NI} + 5^\circ\text{C}$ los valores de T_1 crecen cuando la temperatura aumenta de manera similar; mientras que

por debajo de este valor, sólo para la frecuencia más baja medida podemos observar una caída notable del valor de T_1 .

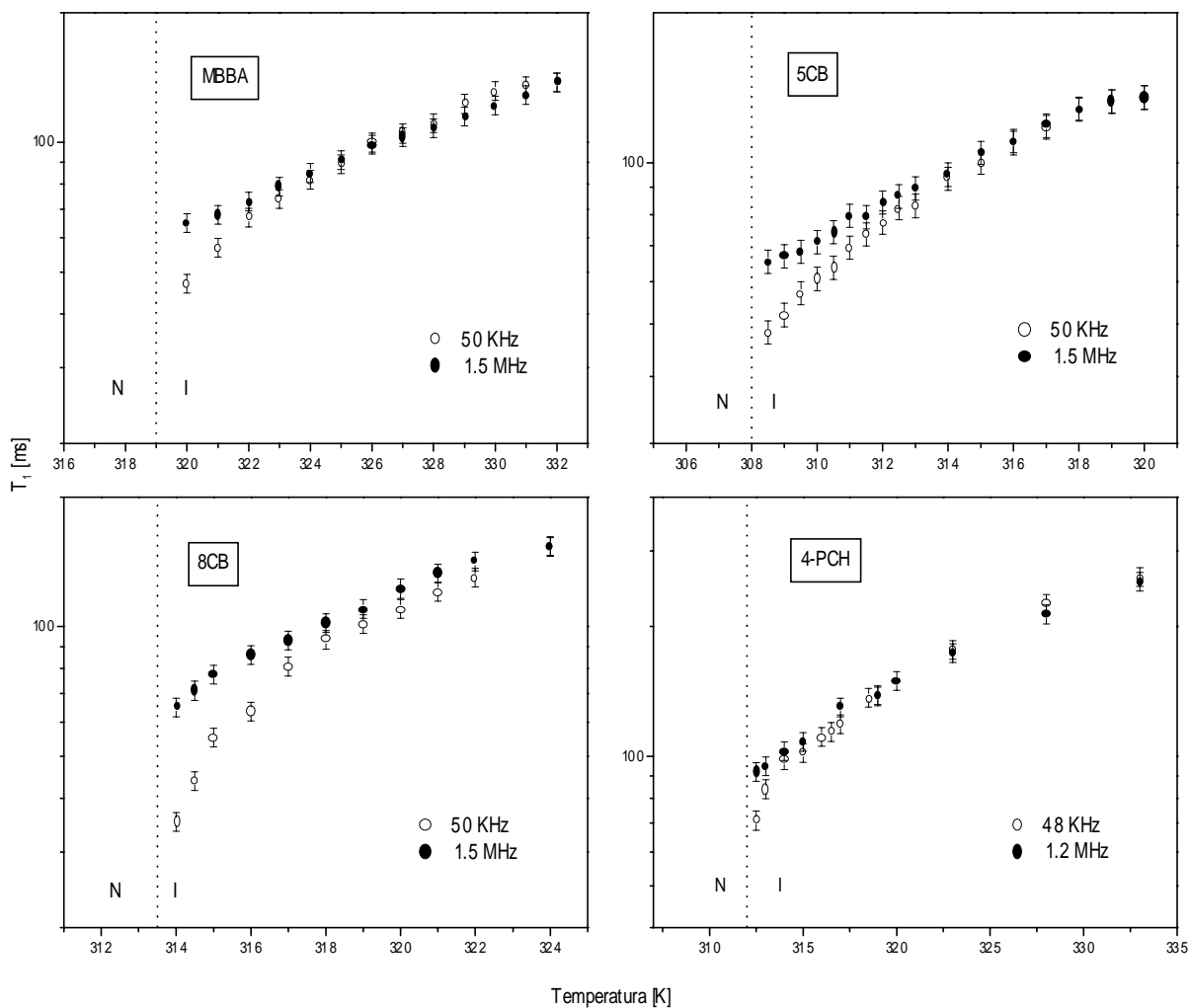


Figura 5.2: Dependencia con la temperatura de T_1 en la fase isotrópica en los compuestos MBBA, 5CB, 8CB y 4-PCH para diferentes valores de ν_L .

De manera de clarificar este comportamiento dependiente de ν_L que observamos, veamos lo siguiente.

5.1.1.1 Aproximación de baja frecuencia

A partir de la expresión (3.17), encontramos dos regímenes diferentes para la contribución a T_1 proveniente de las fluctuaciones del parámetro de orden nemático, FPO:

1. Por un lado, si se satisface la condición $\omega_L \tau_1 \ll 1$, entonces

$$\frac{1}{T_{1\text{FPO}}} \simeq A^0 T \eta \xi_N, \quad (5.1)$$

con A^0 una constante.

Esto significa que la frecuencia de Larmor es mucho menor que la frecuencia asociada a las fluctuaciones locales. En consecuencia, podemos observar que bajo esta condición, $T_{1\text{FPO}}$ es fuertemente dependiente de la temperatura, ya que ξ_N lo es. En otras palabras, se espera que cerca de la transición de fase $T_1(T)$ posea un comportamiento crítico y además resulta independiente de la frecuencia. Esto es lo que se conoce como la aproximación de baja frecuencia.

2. Mientras que si $\omega_L \tau_1 \gg 1$, entonces

$$\frac{1}{T_{1\text{FPO}}} \simeq A^{00} T \eta^{1=2} \frac{1}{\omega^{1=2}}.$$

donde A^{00} es una constante.

En este caso, $T_{1\text{FPO}}$ es dependiente tanto de la frecuencia como de la temperatura. Esta dependencia con la frecuencia de T_1 fue estudiado por Blinc et al. [8] en la fase isotrópica del p-azoxyanizole (PAA) a 15 °C por encima de la transición nemática-isotrópica a frecuencias de 42 MHz.

A partir de estas consideraciones es posible asignar el comportamiento de $T_1(T)$ obtenido (fig. 5.2) para las bajas frecuencias a la condición de baja frecuencia antes mencionada.

De la misma manera que en todas las mesofases de los cristales líquidos, en la fase isotrópica la dinámica molecular está gobernada tanto por movimientos individuales como

rotaciones alrededor del eje molecular o difusión traslacional como por movimientos colectivos. O sea que, de manera general, podemos escribir dos contribuciones principales a T_1 :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\text{FPO}}} + \frac{1}{T_{1\text{MI}}}, \quad (5.2)$$

donde los subíndices FPO y MI denotan, respectivamente, las contribuciones de las fluctuaciones del parámetro de orden y de los movimientos individuales. Es decir, que estamos suponiendo la independencia estadística de los procesos involucrados; de manera de sumar directamente las densidades espectrales individuales.

La contribución de los movimientos individuales, $T_{1\text{MI}}^1$ se propone del tipo BPP [68]. En este modelo se consideran dos protones vecinos que interactúan, y en consecuencia, la orientación del vector que los une varía aleatoriamente. A partir de este esquema y de la ec. (2.21), se obtiene

$$\frac{1}{T_{1\text{MI}}} = B \left[\frac{\tau_2}{1 + (\omega\tau_2)^2} + \frac{4\tau_2}{1 + (2\omega\tau_2)^2} \right], \quad (5.3)$$

donde r es la distancia media de los protones, $B = \frac{3}{10} \left[\frac{1_0 \cdot 2\hbar}{4r^3} \right]^2$ es constante y no depende de la temperatura y τ_2 es el tiempo de correlación, cuya dependencia con la temperatura es del tipo Arrhenius, $\tau_2 = \tau_{20} \exp\left(\frac{E_{\text{MI}}}{RT}\right)$. τ_{20} es constante, E_{MI} es la energía de activación para este proceso y $R = 8.31$ kJ/mol.

Con el propósito de describir la dependencia total con la temperatura de $T_{1\text{FPO}}^1$, proponemos en la ec. (3.17) la dependencia tipo Arrhenius para la viscosidad $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$ [69], donde η_0 es constante y E es la energía de activación para este proceso. A partir de lo expuesto, la dependencia con la temperatura de τ_1 es

$$\tau_1(T) = \tau_{10} \frac{\exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{T - T_{\text{N1}}^{\text{R}}},$$

donde τ_{10} es una constante que esta dada por

$$\tau_{10} = \frac{\eta T_{\text{N1}}^{\text{R}} \xi_0^2}{L} \quad (5.4)$$

Finalmente, la dependencia total con T de la contribución de las interacciones de corto alcance será

$$\frac{1}{T_{1\text{FPO}}} = A_{\text{FPO}} T \exp\left(\frac{E'}{2RT}\right) \left[\frac{\tau_1(T)}{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \tau_1(T)^2}} \right]^{1=2} \quad (5.5)$$

con A_{FPO} una constante.

A partir de las ecs. (5.2), (5.5) y (5.3) debemos evaluar los parámetros T_{NI}^{a} , A_{FPO} , E' , τ_{10} , B , E_{MI} y τ_{20} .

En las figuras 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6 se muestran los ajustes obtenidos y en la Tabla 5.1 valores de los correspondientes parámetros. Las barras de error mostradas en las figuras corresponden a una dispersión del 5 %.

	MBBA	4-PCH	5CB	8CB
T_{NI} [K]	319.0	312.0	308.0	313.5
T_{NI}^{a} [K]	318.0	310.9	307.0	313.0
τ_{10} [$\times 10^i$ 12 seg K]	30	20	0.2	0.23
E' [kJ/mol]	21.6	21.6	34.1	31.6
τ_{20} [pseg]	1.0	7.0	10	10
E_{MI} [kJ/mol]	16.6	16.8	21.1	17.5
A_{FPO} [(K seg ³⁼²) ^{i 1}]	2.4	1.2	0.2	0.4
B [$\times 10^6$ seg ^{i 2}]	1.2	1.1	2.1	2.4

Tabla 5.1: Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de la curvas de $T_1(T)$ en la fase isotrópica utilizando la ec. (5.2) para los compuestos MBBA, 4-PCH, 5CB y 8CB.

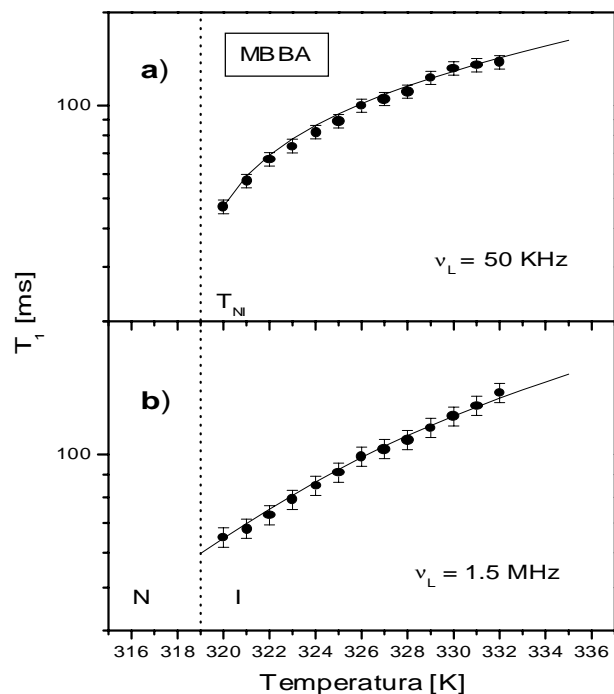


Figura 5.3: Dependencia con la temperatura de T_1 en el compuesto MBBA para diferentes valores de ν_L .

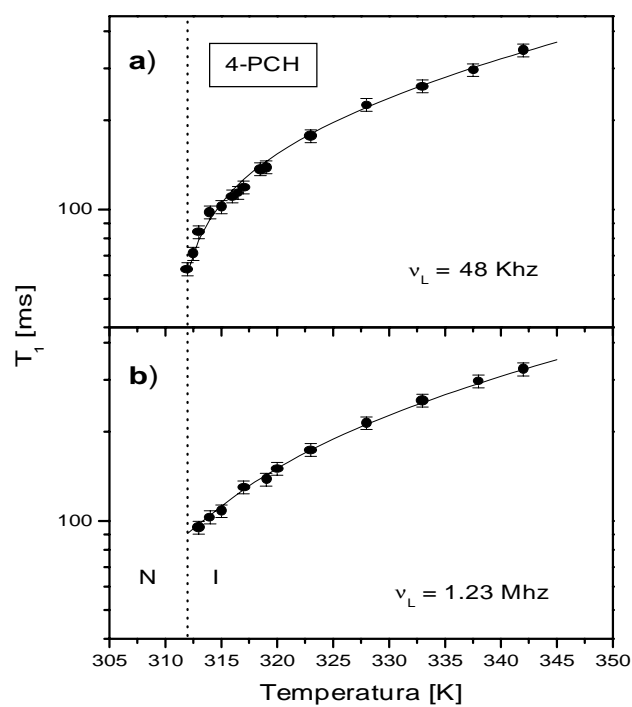


Figura 5.4: $T_1(T)$ en la fase isotrópica del compuesto 4-PCH con sus respectivos ajustes a partir de la ec. (5.2).

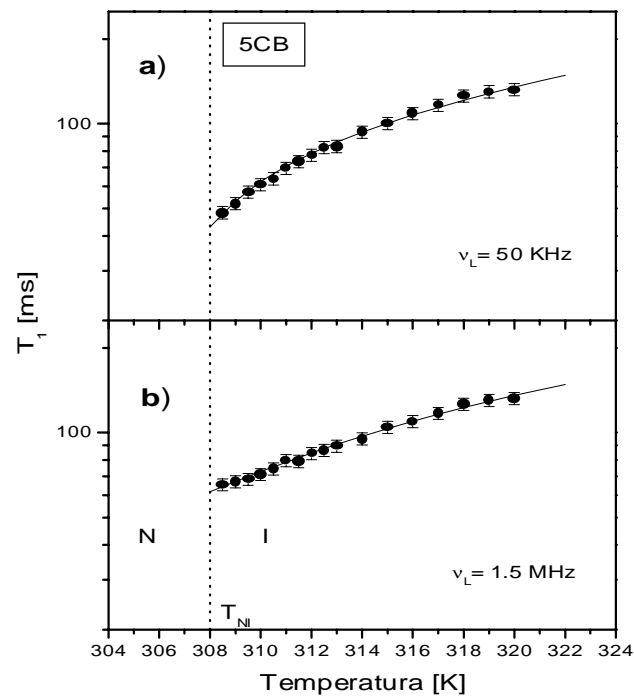


Figura 5.5: Dependencia con la temperatura de T_1 correspondiente al 5CB para diferentes valores de ν_L . Los ajustes son a partir de la ec. (5.2).

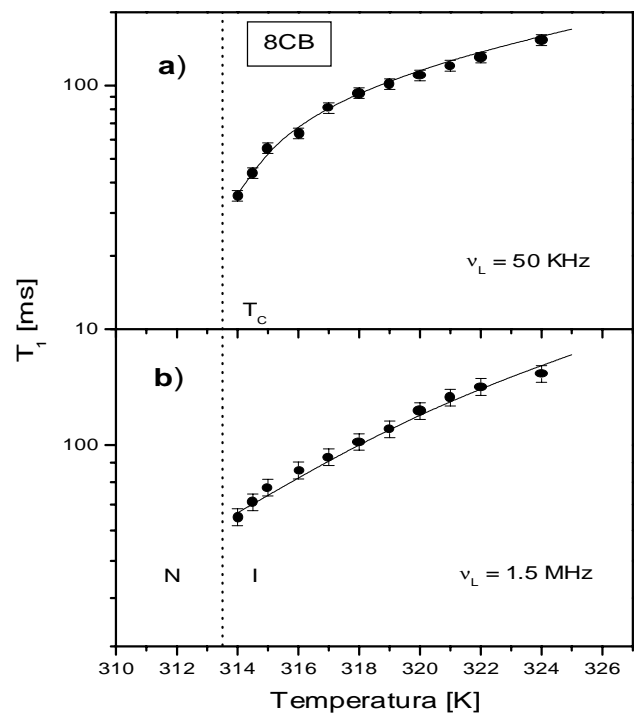


Figura 5.6: Dependencia con la temperatura de T_1 para diferentes valores de ν_L .

5.1.2 Transición Isotrópica-Esméctica A

Los compuestos elegidos para estudiar las fluctuaciones esmécticas de corto alcance en la fase isotrópica fueron el 4-ciano-4'-decil-alkuilbifenil (10CB) y el 4-ciano-4'-oncedecil-alkuilbifenil (11CB) (fig. 4.13).

En la figura 5.7 se muestra la dependencia típica con ν_L de T_1 en la fase isotrópica para el 10CB.

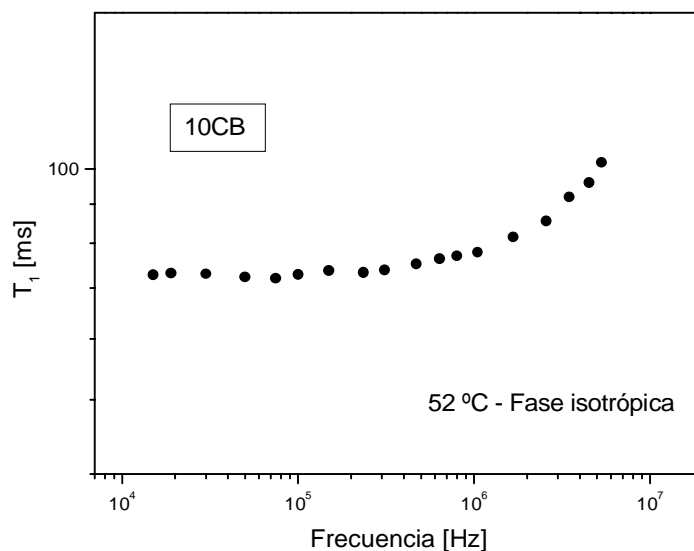


Figura 5.7: $T_1(\nu_L)$ en la fase isotrópica del 10CB a $T=52$ °C.

El figura 5.8 se muestran los resultados experimentales obtenidos en la medición de $T_1(T)$ en la fase isotrópica del correspondientes a las frecuencias 50 KHz y 4.5 MHz.

Se observa que para temperaturas de algunos grados por encima de T_{AI} los valores de T_1 de ambas curvas se incrementan de manera similar, mientras que cuando nos acercamos a la transición la curva correspondiente a la de mas baja frecuencia presenta un decaimiento abrupto.

De manera de analizar los datos, procedemos de la misma forma que lo hicimos ante-

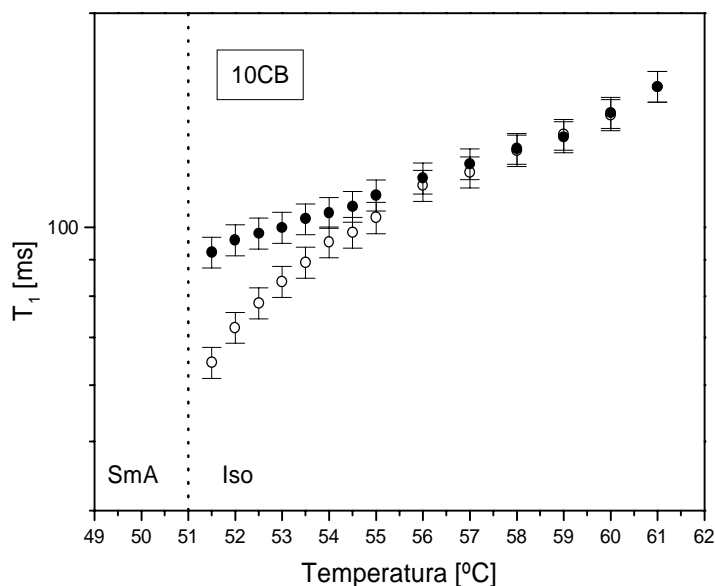


Figura 5.8: Dependencia con la temperatura de T_1 en la fase isotrópica de los compuestos 10CB y 11CB para $\nu_L = 50$ KHz (\circ) y 4.5 MHz (\bullet). Las barras de error corresponden a un 5 % de dispersión.

riormente, es decir, escribimos

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1FPO}} + \frac{1}{T_{1MI}}. \quad (5.6)$$

Antes de obtener la dependencia total con la temperatura de la contribución de las interacciones de corto alcance, a partir de la ec. (3.21), hagamos el siguiente análisis de los diferentes regímenes de frecuencia.

5.1.2.1 Régimen de baja frecuencia

Si comparamos las expresiones correspondientes a los tiempos de correlación de los dominios nemáticos en la fase isotrópica de un nemático (ec. 3.16) con el de los dominios esmécticos en la fase isotrópica de un esméctico (ec. 3.20) observamos que poseen la misma forma funcional. La diferencia radica en el comportamiento de la viscosidad con la temperatura. Dong et al. [27], estudiando la transición SmA-Iso en el dietilazobenzato

(DEAB), supusieron una dependencia tipo $\gamma_e \propto \xi_A^n$, donde n es un exponente que determinaron experimentalmente. Esta suposición la justificaron debido a que en la transición N-SmA tanto las constante elásticas K_{33} y K_{22} , como la viscosidad γ divergen proporcionalmente a la longitud de correlación esméctica, ξ_{NA} (en la fase nemática) [70]. En particular ocurre que $\gamma \propto \xi_{NA}^{1.2}$. Basándonos en este comportamiento que presenta la viscosidad, proponemos un comportamiento del tipo $\gamma_e \propto \xi_A^n$, y a partir de los experimentos encontraremos el valor del exponente.

Para calcular n procedemos de la siguiente manera: A partir de la ec. (3.21) incluimos la aproximación de baja frecuencia, es decir $\omega_L \tau_1 \ll 1$. De esta manera obtenemos

$$\frac{1}{T_{1FPO}} \propto \xi_A^{\frac{n}{2}} \xi_A^{\frac{n+2}{2}} = \xi_A^{n+1} \quad (5.7)$$

Con esta aproximación estamos diciendo que la frecuencia de Larmor es mucho menor que la frecuencia asociada a las fluctuaciones locales.

Por otro lado, de la teoría de campo medio, sabemos que $\xi_A = \xi_0(T - T_{NA}^a)^{1.2}$, en consecuencia, de la ec. (5.7) obtenemos

$$T_{1FPO} \propto (T - T_{NA}^a)^{\frac{n+1}{2}}. \quad (5.8)$$

En consecuencia, T_{1FPO} es fuertemente dependiente de la temperatura.

Si observamos la fig. 5.8 vemos claramente, solo para 50 KHz, una caída en T_1 cerca de la transición. Debido a que la contribución de los movimientos individuales no posee un comportamiento crítico cerca de T_{AI} , entonces asociamos directamente esto a que se cumple la aproximación de baja frecuencia para este valor de ν_L .

A partir de ello, en la figura 5.9 se muestra un gráfico de T_1 vs. $(T - T_{AI}^a)$ para el 10CB correspondiente a la frecuencia de 50 KHz en la escala log-log. En esta escala se observa que en la región correspondiente a 4 - 5 grados por encima de T_{AI} el comportamiento es lineal, obteniendo una pendiente de 0.73 ± 0.02 . Esto significa que $n \simeq \frac{1}{2}$, es decir $\gamma_e \propto (T - T_{AI}^a)^{1.4}$. El valor de T_{AI}^a de este compuesto fue obtenido a partir de mediciones de permitividad dieléctrica [16].

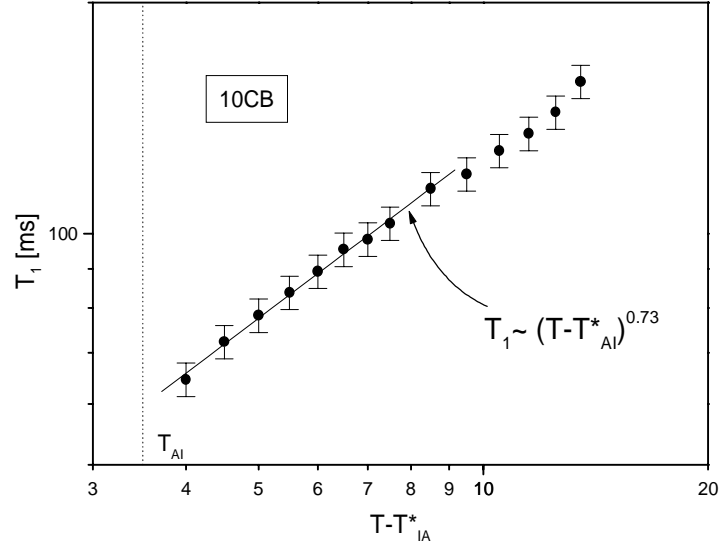


Figura 5.9: T_1 vs. $(T - T_{NA}^a)$ correspondiente a 50 KHz en la muestra 10CB.

Si bien no encontramos datos en la literatura de mediciones de $\gamma_e(T)$ para comparar con nuestros resultados, el valor de n , por lo menos es físicamente razonable en el sentido de que expresa un incremento cerca de la transición, tal como se suponía.

Con este resultado, la dependencia con T para la contribución de las interacciones de corto alcance será

$$\frac{1}{T_{1FPO}} = A_{FPO} T (T - T_{NA}^a)^{i-1} \left[\frac{\tau_1(T)}{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \tau_1(T)^2}} \right]^{1=2} \quad (5.9)$$

con A_{FPO} una constante.

De esta manera, teniendo la dependencia total con T de las distintas contribuciones, se ajustaron las curvas de $T_1(T)$. En las figuras 5.10 y 5.11 se muestran los resultados obtenidos; y los parámetros correspondientes están listados en la Tabla 5.2. Las barras de error corresponden al 5 % de dispersión.

La dependencia con T de τ_1 será

$$\tau_1(T) = \tau_{10} (T - T_{NA}^a)^{i-5} \quad (5.10)$$

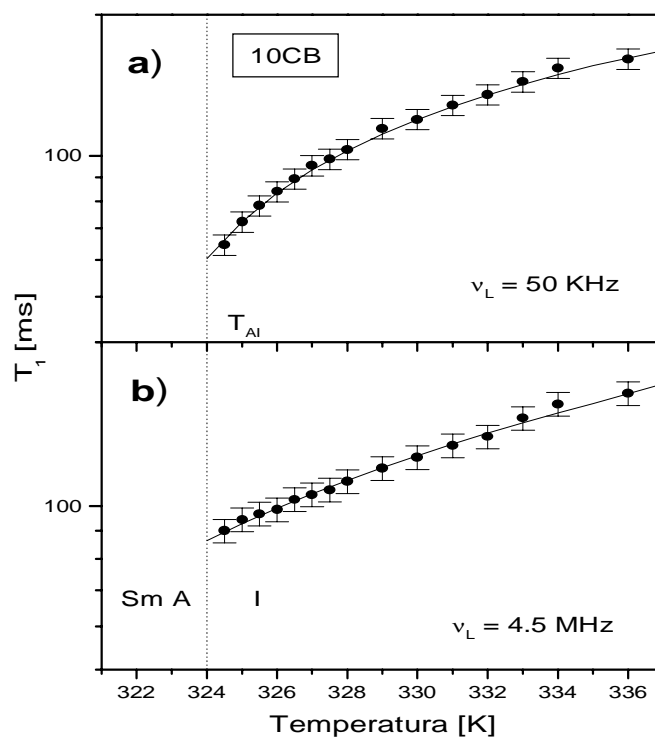


Figura 5.10: Dependencia con la temperatura de T_1 en la fase isotrópica del 10CB con sus respectivas curvas de ajustes para: a) $\nu_L = 50$ KHz y b) $\nu_L = 4.5$ MHz.

En esta aproximación encontramos el tiempo de correlación de los clusters esmécticos en del orden de 10^8 segundos.

Parámetro	10CB	11CB
T_{Ai} [K]	324	330
T_{Ai}^* [K]	320.5	325
τ_{10} [seg K]	7.0×10^7	5.0×10^7
τ_{20} [seg]	6.0×10^{12}	6.0×10^{12}
E_{MI} [kJ/mol]	17.5	19.2

Tabla 5.2: Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de la curvas de $T_1(T)$ en la fase isotrópica utilizando la ec. (5.6) para los compuestos 10CB y 11CB.

5.1.3 Transición Sméctica A-Nemática

En la figura 5.12 se muestra la dependencia con la temperatura de T_1 en la fases esméctica A y nemática del 8CB para dos frecuencias de Larmor 19 y 100 KHz. La línea de puntos denota la temperatura transición ($33.6\text{ }^\circ\text{C}$) encontrada experimentalmente con la señal de RMN. A partir de los resultados podemos observar que ambas curvas presentan un comportamiento similar:

1. en la fase esméctica, T_1 crece con T hasta alcanzar un máximo aproximadamente $2\text{ }^\circ\text{C}$ por debajo de la T_{AN} y luego decrece.
2. En la fase nemática, cuando $T \rightarrow T_{AN}$ se incrementa el valor de T_1 , pero con la diferencia que a medida que la frecuencia disminuye se observa que el incremento porcentual de T_1 es mayor. Es decir, mientras que para $\nu_L = 19\text{ KHz}$ crece a más del doble en un par de grados ($T_1 \simeq 20\text{ ms}$ a $36\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 \simeq 50\text{ ms}$ a $33.7\text{ }^\circ\text{C}$), por

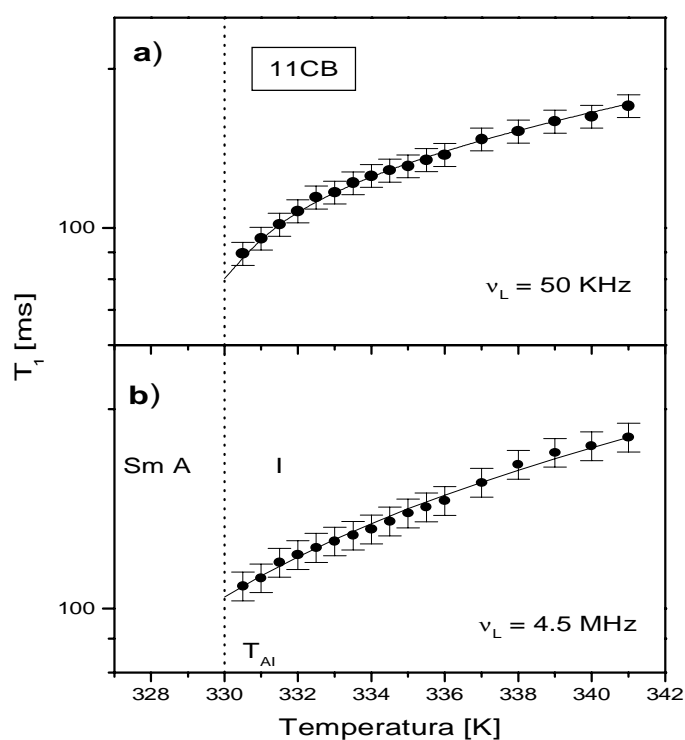


Figura 5.11: Dependencia con la temperatura de T_1 para diferentes valores de ν_L .

otro lado para 100 KHz, el aumento es aproximadamente del 30 % ($T_1 \simeq 45$ ms a 36 °C $\rightarrow T_1 \simeq 60$ ms a 33.7 °C).

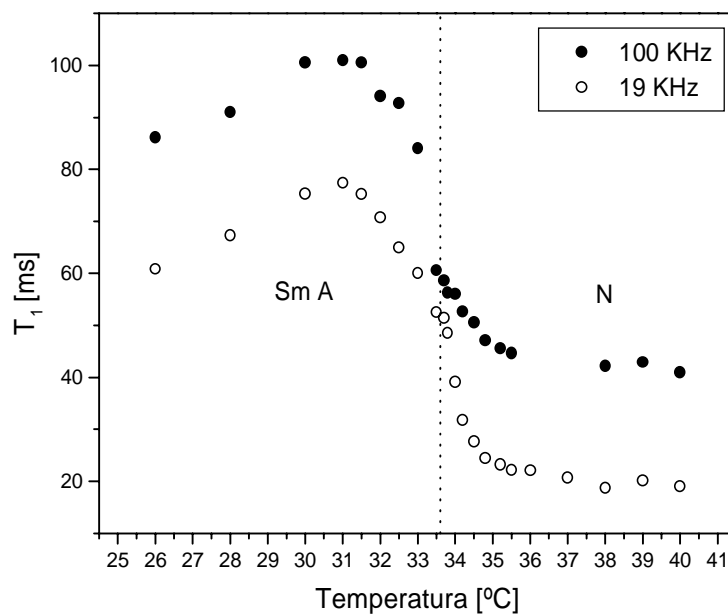


Figura 5.12: Dependencia con la temperatura de T_1 en la fases esméctica A y nemática para el 8CB. La línea de puntos denota la temperatura transición (33.6 °C) encontrada experimentalmente con la señal de RMN.

5.2 Cristales líquidos liotrópicos

Recientemente fue presentado un estudio de la dinámica lenta de las micelas en un cristal líquido liotrópico constituido por la mezcla ternaria Laurato de Potasio (KL) / 1-decanol (DeOH) / agua pesada (D_2O) a través de la medición de $T_1(\nu_L)$ [28]. Este estudio se realizó en todas las fases que posee la mezcla. A través de mediciones de $T_1(\nu_L)$ tanto del deuterio del agua como el de los protones de las micelas mostraron, desde el punto de vista dinámico, que los movimientos del agua intermicelar y de las micelas están fuertemente correlacionados.

Por otro lado, y de modo de comparar la dinámica de las micelas, se extendió el estudio otra mezcla, compuesta por Dodecilsulfato de sodio (SDS) / DeOH / agua pesada (D_2O). Para este caso se realizaron mediciones de $T_1(\nu_L)$ y $T_1(T)$.

En esta sección, entonces, se presentan los resultados obtenidos en las mediciones de T_1 en la fase isotrópica, en función de la temperatura hasta 20 °C por encima de la transición; y en función de la frecuencia desde 10 KHz hasta 6 MHz.

Tal como se expresó en la sección 4.2.2, las mediciones de T_1 en la muestra a base de KL se realizaron en una muestra equivalente a la KD1, con la diferencia que es completamente protonadas. Es decir, se reemplazó el agua pesada por agua tridestilada y desionizada. Para prepararla se mantuvo constante la cantidad de moles de agua. Debido a esto, se observan dos contribuciones al tiempo de relajación T_1 , las cuales se asignaron a la relajación de 1H provenientes de las moléculas que forman las micelas y los del agua intermicelar. Cabe aclarar que este cambio mantiene prácticamente invariable el diagrama de fases.

En las figuras 5.13, 5.14 y 5.15 se muestran la dependencia con la frecuencia para las mezclas TA1 y SD1, en las fases isotrópicas (Iso) y nemática (N_C). Es posible observar que en las fases Iso las fluctuaciones del director prevalecen como mecanismo efectivo en la relajación, en el intervalo correspondiente a los KHz. En la mezcla TA1 ya había sido demostrado anteriormente [72], pero se encontró que en la fase Iso de SD1 también

existen interacciones de largo alcance entre las micelas. Las barras de error graficadas corresponden a una dispersión del 5 %.

Por otro lado, de manera de complementar los resultados obtenidos previamente, se midió la dependencia con la temperatura de T_1 . Las fig. 5.16 muestra los valores de $T_1(T)$ para dos frecuencias que corresponden a dos ordenes de magnitud distintos para ambas mezclas. Por debajo de la temperatura de transición, en la fase N_C , el comportamiento de T_1 es el mismo para ambos compuestos en las frecuencias presentadas. Es decir, es prácticamente constante. En la fase Iso, T_1 crece con T.

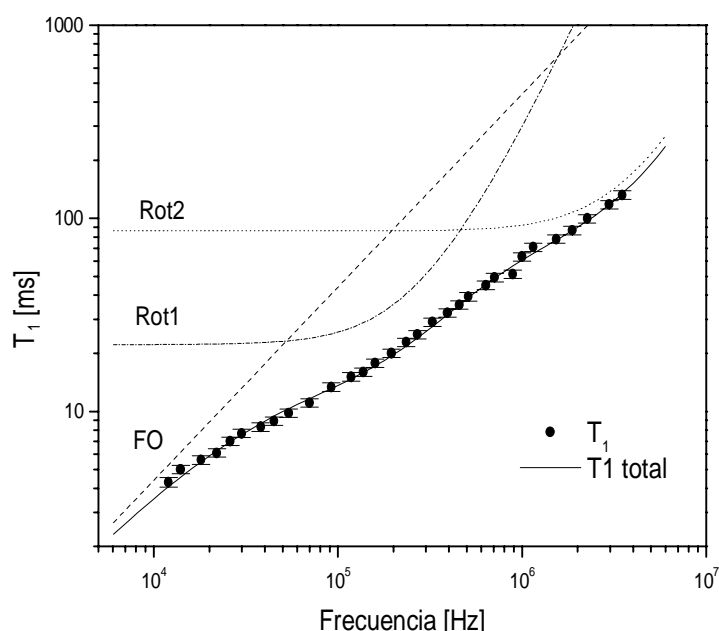


Figura 5.13: Perfil de relajación para una muestra a base de KL a 40 °C correspondiente a la fase isotrópica (Iso). Se muestran, también, las distintas contribuciones de los movimientos moleculares.

La teoría de relajación para las fluctuaciones de orden del director ha sido desarrollada y experimentalmente comprobada ampliamente tanto en nemáticos como en esmécticos [9]. Pero, Kuhner et al. [71] para el caso de la mezcla binaria formada por KL / H₂O, la cual no presenta fases nemáticas, analizaron los resultados mediante los modelos desarrollados para nemáticos termotrópicos. De la misma manera, Rodríguez et al. [72, 73] utilizaron satisfactoriamente los modelos para cristales líquidos termotrópicos para ex-

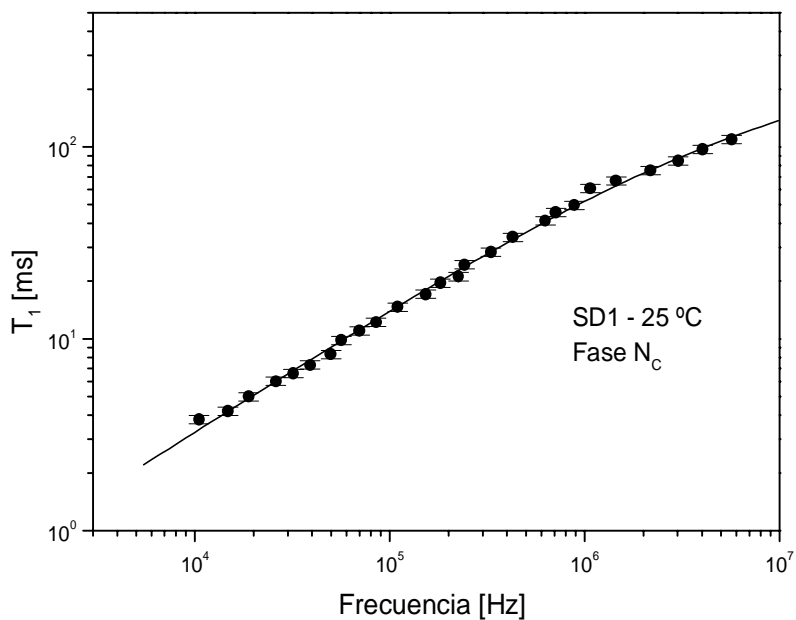


Figura 5.14: Dependencia con la frecuencia de T_1 para la muestra SD1 a 25 °C, correspondiente a la fase N_C . Se observa a baja frecuencia la dependencia característica debida a los movimientos colectivos de largo alcance.

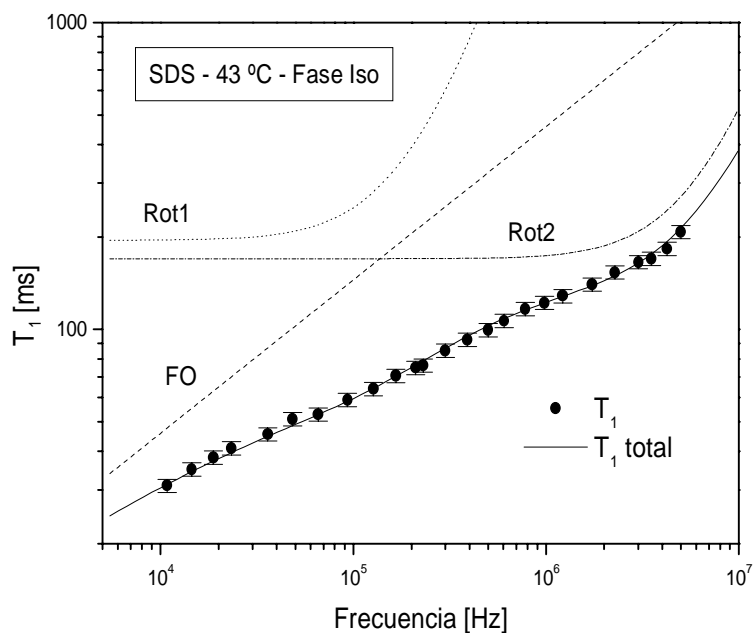


Figura 5.15: Dependencia con la frecuencia de T_1 para una muestra a base de SDS a 43 °C correspondiente a la fase Iso .

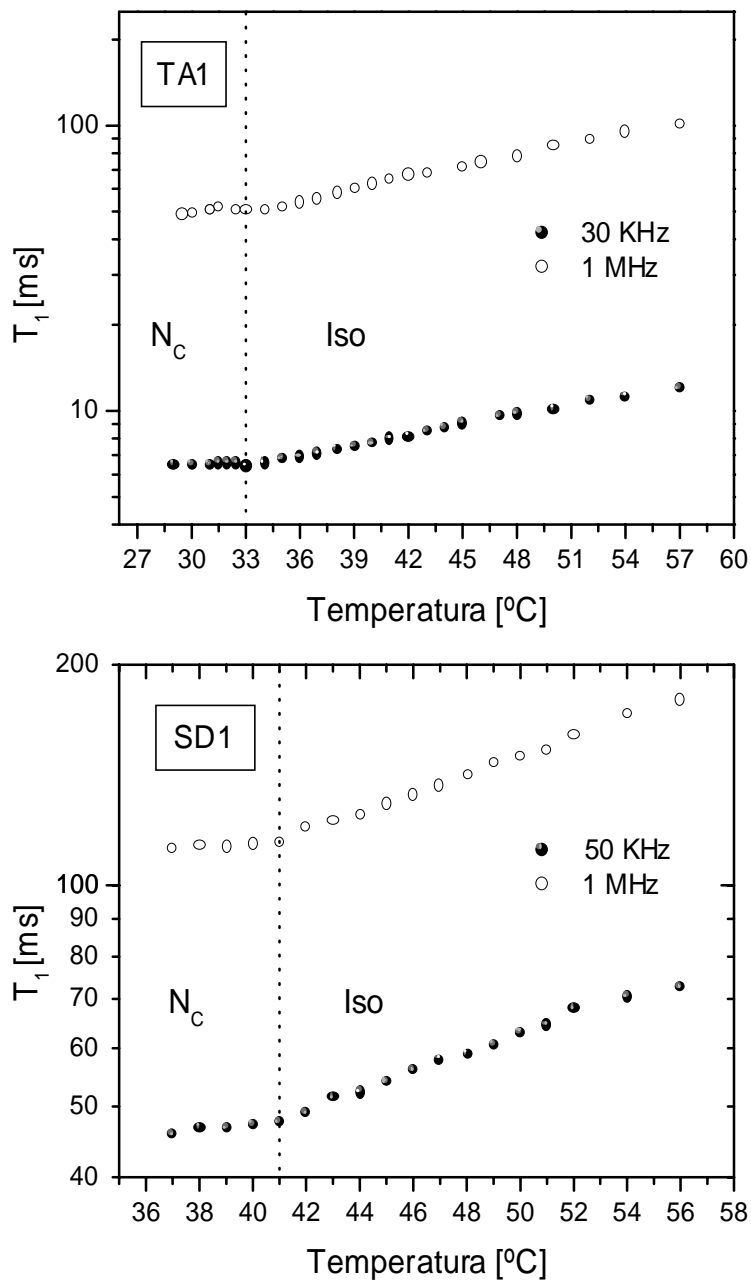


Figura 5.16: Dependencia con la temperatura de T_1 en la fases N_C e isotrópica de las mezclas SD1 y TA1 diferentes frecuencias de Larmor.

plicar la dinámica micelar en las mediciones de $T_1(\nu_L)$ en la mezcla KL / DeOH / D₂O. Es por ello que, para analizar nuestros datos, se propone que la contribución a T_1 se debe tanto a movimientos colectivos como individuales, es decir

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1FD}} + \frac{1}{T_{1MI}}, \quad (5.11)$$

donde el término correspondiente a las fluctuaciones de orden es de la forma

$$\frac{1}{T_{1FD}} = A_0 \nu_L^i \textcircled{*}$$

con A_0 es un coeficiente independiente de la frecuencia pero no de la temperatura, en la forma [49]

$$A_0 = A_{FD} T \exp\left(\frac{E_{FD}}{RT}\right), \quad (5.12)$$

y α es un parámetro ajustable. E_{FD} es la energía de activación de este proceso.

El término correspondiente a los movimientos individuales, con constantes de tiempo de reorientación τ_1 y τ_2 , es de la forma

$$\frac{1}{T_{1MI}} = B_1 L_1(\omega_L, \tau_1) + B_2 L_2(\omega_L, \tau_2) \quad (5.13)$$

donde B_1 y B_2 son constantes y

$$L_i = \left[\frac{\tau_i}{1 + (\omega_L \tau_i)^2} + \frac{4\tau_i}{1 + (2\omega_L \tau_i)^2} \right]; \quad i = 1, 2. \quad (5.14)$$

Para los tiempos de correlación de los movimientos individuales suponemos una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, es decir

$$\tau_i = \tau_{i0} \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right); \quad i = 1, 2; \quad (5.15)$$

donde las cantidades E_i son las correspondientes energías de activación.

En las figs. 5.17 y 5.18 se muestran los ajustes obtenidos para las mediciones en función de T según el modelo propuesto. Todas las barras de error corresponden a una dispersión del 5 %.

Los resultados obtenidos a partir de los ajustes de la dependencia de T_1 con la temperatura y ν_L se muestran en la Tabla 5.3.

Parámetro	TA1	SD1
T_c [K]	~ 306	~ 313
α	1.0	0.5
A_{FD} [$K^{-1} \text{seg}^{-2}$]	6.5×10^3	1.0×10^3
E_{FD} [kJ/mol]	24.1	23.3
B_1 [seg^{-2}]	1.5×10^8	1.3×10^8
τ_{10} [seg]	4.0×10^{15}	9.0×10^{14}
E_1 [kJ/mol]	40.7	31.6
B_2 [seg^{-2}]	2.6×10^7	3.4×10^6
τ_{20} [seg]	3.1×10^9	3.8×10^{10}
E_2 [kJ/mol]	18.3	24.9

Tabla 5.3: Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de las curvas de $T_1(\nu_L)$ (fig. 5.13, 5.15) y $T_1(T)$ (fig. 5.17, 5.18) en la fase isotrópica utilizando la ec. (5.11) para las mezclas TA1 y SD1.

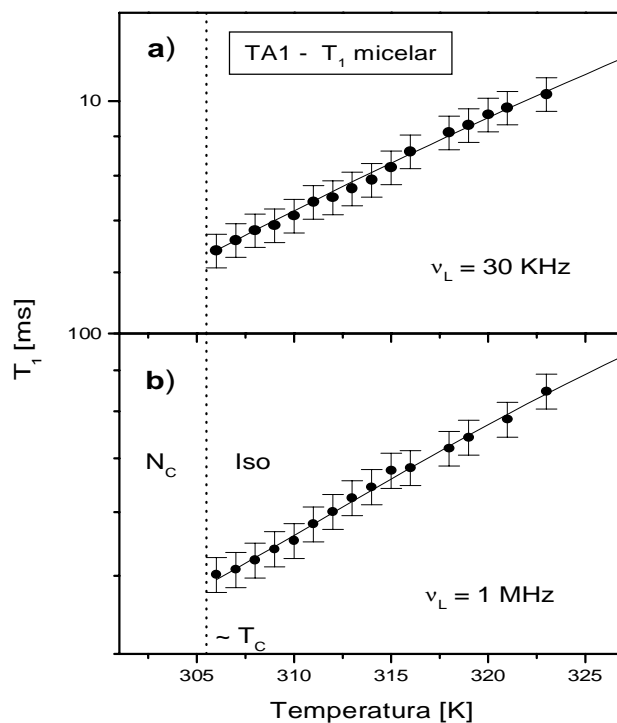


Figura 5.17: Dependencia con la temperatura de T_1 para una muestra a base de KL correspondiente a la fase Iso para las frecuencias: a) 30 KHz y b) 1 MHz.

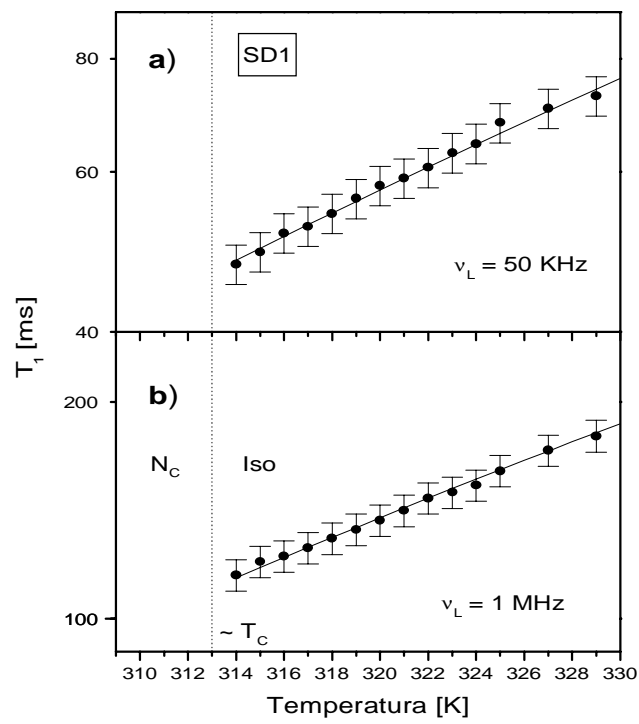


Figura 5.18: Dependencia con la temperatura de T_1 para una muestra SD1 correspondiente a la fase Iso para las frecuencias: a) 50 KHz y b) 1 MHz.

Capítulo 6

Discusión

6.1 Cristales líquidos termotrópicos

6.1.1 Transición Isotrópica \rightarrow Nemática

A partir de las mediciones de T_1 en función de la frecuencia de Larmor en las fases isotrópicas en cristales líquidos termotrópicos, no es posible inferir, al menos de una manera simple, si las fluctuaciones del parámetro de orden contribuyen preponderantemente en la relajación. Pero las mediciones en función de la temperatura, y principalmente en el intervalo de frecuencias de los KHz, muestran que la contribución debida a este mecanismo contribuye mayoritariamente cerca de la transición.

En la fase isotrópica de un nemático se observa una fuerte dependencia con la temperatura de T_1 cerca de la transición sólo para frecuencias de Larmor en el intervalo de los KHz (fig. 5.2). Tal como se expresó en la sección 5.1.1.1, cuando estamos en el régimen de baja frecuencia, la contribución de las fluctuaciones del parámetro de orden a T_1 posee una fuerte dependencia con la temperatura cerca de la transición.

Podemos observar, además, que en todo el rango de temperaturas en el cual se realizaron las mediciones, el valor calculado del tiempo de correlación de los dominios nemáticos, $\tau_1(T)$, lo encontramos en todos los casos estudiados en el orden de 10^8 seg.

Esto significa que la aproximación de baja frecuencia es posible de ser aplicada en el intervalo de los KHz. Es decir, si calculamos el valor de $\omega_L \tau_1(T)$ para todos los compuestos estudiados observamos que se satisface la condición (5.1) para la frecuencia más baja a la cual fueron realizadas las mediciones ($50 \text{ KHz} \rightarrow \omega_L \simeq 3.1 \times 10^5 \text{ seg}^{-1}$). Para todo el rango de temperatura medido, obtenemos

$$\begin{aligned} MBBA : & \quad \omega_L \tau_1(T) \leq 1.6 \times 10^2 \\ 4 - PCH : & \quad \omega_L \tau_1(T) \leq 1.2 \times 10^2 \\ 5CB : & \quad \omega_L \tau_1(T) \leq 1.8 \times 10^2 \\ 8CB : & \quad \omega_L \tau_1(T) \leq 4.0 \times 10^3 \end{aligned}$$

Gottke et al. [17], mediante experimentos de efecto Kerr (birrefringencia inducida a través de la aplicación de un campo eléctrico), midieron las distintas escalas de tiempo correspondientes a las de las fluctuaciones de los dominios pseudonemáticos en la fase isotrópica de los cristales líquidos 5CB, 4'-pentiloxi-4-bifenilcarbonitrilo (5OCB) y 1-isotiocianato-4-propilciclohexilbenceno (3-CHBT). Sus resultados fueron explicados a través de la teoría de Landau-De Gennes y, en particular, en la medición de $\tau_1(T)$ vs. T observaron que la desviación de los datos de la curva teórica se produce a temperaturas $T \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ por encima de la transición de fase. Esta temperatura corresponde a una longitud de correlación de aproximadamente 2 - 3 longitudes moleculares. Los tiempos característicos a las reorientaciones de estos dominios son del orden de algunas decenas de nanosegundos. Si lo comparamos con nuestros resultados, observamos que concuerdan en el orden de magnitud con los obtenidos a partir de nuestros ajustes para τ_1 (Tabla 5.1).

Por otro lado, utilizando los valores de τ_{10} listados en la Tabla 5.1 podemos estimar la cantidad ξ_0 a través de la ec. (5.4)

$$\tau_{10} = \frac{\eta_0 T_{N1}^n \xi_0^2}{L}.$$

Por ejemplo, para el 5CB tenemos que $\tau_{10} = 2 \times 10^{-13} \text{ K seg}$, $T_{N1}^n = 307 \text{ K}$, y por otro lado $L = 6 \times 10^{-11} \text{ N [1]}$, $\eta_0 = 5 \times 10^{-8} \text{ Pa. seg. [74]}$, obtenemos $\xi_0 \sim 9 \text{ \AA}$, resultado que está muy de acuerdo con lo reportado en la literatura para distintos cristales líquidos

[17]. A partir de esto podemos inferir que 1 °C por encima de la transición ξ_N es de aproximadamente 112 Å, escala que corresponde a una 7 moléculas, considerando que la longitud de la molécula es 16 Å [17].

Vamos ahora a tratar de establecer algún tipo de comparación entre los distintos compuestos y el intervalo en el cual la aproximación de baja frecuencia se satisface en la transición N-I. En particular, para los compuestos cuyas estructuras moleculares son similares como en el caso de MBBA, 5CB y 8CB, los cuales poseen dos anillos bencénicos y difieren en la longitud de la cadena parafínica (fig. 4.13). Por ejemplo, propongamos que se cumpla que $\omega_L \tau_1 \leq 5 \times 10^i 2$ (este valor es arbitrario pero razonable) para una temperatura $T_0 = T_{Ni} + 1$ °C, es decir

$$2\pi\nu_L\tau_1(T_0) \leq 5 \times 10^i 2,$$

y a partir de esto, calcular el valor de ν_L máximo. El resultado obtenido es

$$\begin{aligned} MBBA : & \quad \nu_L \leq 160KHz \\ 5CB : & \quad \nu_L \leq 140KHz \\ 8CB : & \quad \nu_L \leq 400KHz \end{aligned}$$

Para el 5CB y el MBBA que poseen 11 protones en la cadena parafínica, el valor de ν_L es similar dentro de un 10 %. Para el caso del 8CB, cuya cadena es más larga, el valor de ν_L es mayor. Esto significaría que a medida que la cadena es más corta, debemos disminuir la frecuencia para satisfacer esta condición.

A esta comparación le podemos agregar el 4-PCH, cuya cadena posee 9 carbonos; entonces ν_L deberá ser menos que los primeros, pero no lo es. Efectivamente $\nu_L \leq 200KHz$. Quizás esto se deba a que este compuesto posee una estructura diferente en la parte principal de la molécula y, en consecuencia, la interacción estérica influya en la amplitud del intervalo.

Con respecto a los movimientos individuales podemos decir que el tiempo de correlación obtenido $\tau_2 = \tau_{20} \exp(\frac{E_{ML}}{RT})$ está entre $10^i 9 - 10^i 10$ seg., y esta escala de tiempos corresponde a movimientos moleculares tales como rotaciones y autodifusión.

A partir de la contribución de los movimientos individuales es posible estimar la distancia media entre los protones. El factor de amplitud introducido en (5.3)

$$B = \frac{3}{10} \left[\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi r^3} \right]^2.$$

Los valores que se obtienen para los distintos compuestos son: 2.0 Å(MBBA), 2.1 Å(4-PCH), 1.9 Å(5CB) y 1.9 Å(8CB). Estos valores concuerdan con la distancia entre los protones de los anillos bencénicos.

Para finalizar podemos decir que en una transición débil de primer orden las mediciones de $T_1(T)$ son sensibles a los efectos pretransicionales. Especialmente cuando las mediciones se realizan en un espectrómetro con ciclaje rápido de campo, de manera de acceder a frecuencias de Larmor correspondientes al intervalo de los KHz. Estos efectos pueden ser descritos con la teoría de Landau-De Gennes. A medida que ν_L aumenta, en el rango de los MHz, la aproximación de baja frecuencia no es accesible. Para los compuestos estudiados, los cuales están formados por moléculas polares, se observa un incremento del valor de la frecuencia máxima a la cual los efectos pretransicionales son apreciables con la longitud de la cadena parafínica.

6.1.2 Transición Isotrópica \rightarrow Esméctica A

Con respecto a la fase isotrópica del 10CB y del 11CB, se observa, también, una fuerte dependencia con la temperatura de T_1 cerca de la transición solo para frecuencias de Larmor en el intervalo de los KHz (figs. 5.10 y 5.11). Al igual que lo expresado anteriormente, sección 5.1.2.1, la contribución a T_1 de las fluctuaciones del parámetro de orden esméctico posee una fuerte dependencia con la temperatura cerca de la transición cuando estamos en el regimen de baja frecuencia.

Además, en todo el rango de temperaturas en el cual se realizaron las mediciones, el valor calculado del tiempo de correlación de los dominios esmécticos, $\tau_1(T)$, es siempre del orden de 10^8 seg.

Calculemos, para estos compuestos también, el valor de $\omega_L \tau_1(T)$. En el intervalo de temperatura medido, obtenemos

$$11CB : \quad \omega_L \tau_1(T) \leq 2.0 \times 10^{i-2}$$

$$10CB : \quad \omega_L \tau_1(T) \leq 3.4 \times 10^{i-2}$$

Por otro lado, para interpretar los datos una de nuestras suposiciones fue que la dependencia con la temperatura de la longitud de correlación, ξ_A , era del tipo campo medio, es decir, $\xi_A \propto (T - T_{AI}^n)^{1/2}$ ($\gamma = 1$). Esto se basa principalmente en resultados obtenidos para el 10CB y 12CB a través de permitividad dieléctrica “lineal” y “no lineal” muestran que los efectos pretransicionales exhiben un comportamiento similar en las transiciones N-I y Sm A-I, o sea $\gamma = 1$ para ambas [16].

Por otro lado para estimar el valor del exponente n , propuesto aquí para la dependencia de la viscosidad con la longitud de correlación en la fase isotrópica, asumimos que cerca de la transición la contribución a T_1 se debe únicamente a las FPO, es decir se desprecia el término de los movimientos individuales. En la fig. 6.1 mostramos el ajuste correspondiente de $T_1(T)$ a 50 KHz donde hemos incluido las contribuciones de los distintos mecanismos de relajación. Podemos observar que las FPO predominan en todo el rango medido, pero en la región correspondiente a temperaturas $T \sim 4$ °C por encima de T_{AI} , prevalece de una manera más notoria. En particular, en este rango, la contribución correspondiente a las FPO es 30 veces mayor que la correspondiente a los MI. Es decir, el error que se comete en despreciar la contribución de estos últimos es menor al 5 %.

Al igual que lo hicimos anteriormente, establezcamos algún tipo de comparación entre el intervalo de frecuencia en el cual se satisface la condición $\omega_L \tau_1 \ll 1$ y los distintos compuestos. Al igual que antes, para calcular el valor de ν_L máximo proponemos que se cumpla que $\omega_L \tau_1 \leq 5 \times 10^{i-2}$ para una temperatura $T_0 = T_{AI} + 1$ °C. A partir de ésto el resultado obtenido es

$$10CB : \quad \nu_L \leq 100KHz$$

$$11CB : \quad \nu_L \leq 150KHz$$

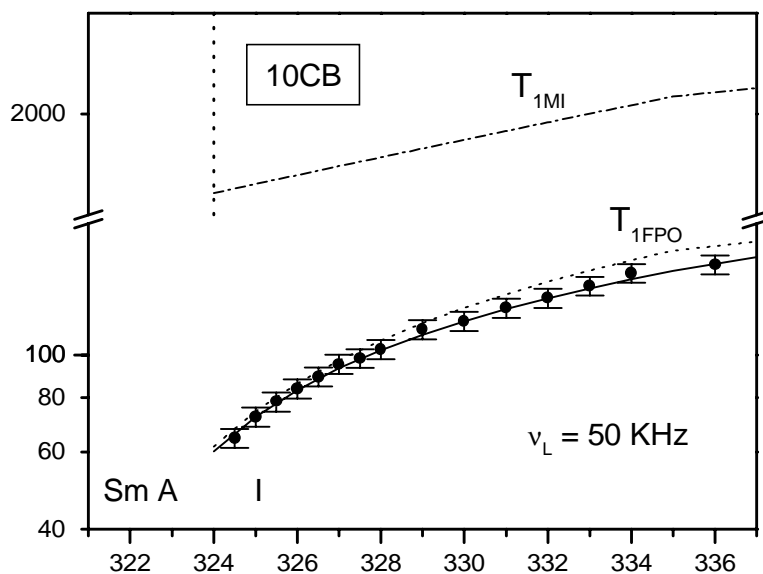


Figura 6.1: $T_1(T)$ en el 10CB correspondiente a $\nu_L = 50$ KHz, donde se muestran las contribuciones a la relajación de los distintos mecanismos propuestos. Puede observarse que las fluctuaciones del parámetro de orden predomina en todo el rango, pero más aún, algunos grados cerca de T_{AI} .

En este caso también encontramos un indicio de que podría haber una relación entre la longitud de la cadena y el valor de ν_L máximo, el cual, al igual que antes, aumenta con la longitud de la cadena.

A partir de la contribución de la constante B correspondiente a los movimientos la distancia media entre los protones es 2.0 \AA (10CB) y 2.2 \AA (11CB)

Para resumir podríamos decir que en una transición fuerte de primer orden¹ como ésta los efectos pretransicionales se ven reflejados en las mediciones de $T_1(T)$, particularmente a baja frecuencia. Por otro lado, para este caso observamos que el valor máximo de ν_L para el cual se satisface $\omega_L \tau_1(T) \ll 1$ es menor que el correspondiente a la transición I-N. Esto podría significar que a medida que el orden de la transición es menor, la escala de tiempos, a la cual los efectos pretransicionales se hacen más notorios, disminuye.

¹En general se agrega el calificativo de "fuerte" a esta transición de manera de diferenciarla de la N-I que es "débil" de primer orden.

6.1.3 Transición Nemat́ica \rightarrow Esméctica A

Si bien es sabido que la transición N-I es débil de primer orden, por otro lado, el carácter de la transición Sm A-N aún no ha sido determinado. Si fuese de primer orden la entalpía (H), el volúmen (V) y los parámetros de orden orientacional y traslacional cambiarían discontinuamente. En cambio, si fuese de segundo orden las variaciones de H , V y los parámetros de orden serían continuas mientras que la capacidad calorífica a presión constante (C_p), el coeficiente de expansión (α) y la compresibilidad isotérmica (κ) serían discontinuas. En la fig. 6.2a se muestra la dependencia con la temperatura de la densidad para el 4-ciano-4'-octil-alkilbifenil (8CB) según mediciones de Oweimreen [21] donde se muestran los cambios en las transiciones de fase. Puede observarse que para la transición N-I existe una variación en la densidad de aproximadamente 10 %, mientras que en la transición Sm A-N la variación es mucho menor.

Por otro lado, mediciones de calorimetría [20], densidad y rayos X [22] realizadas en el 8CB deteminaron que la transición Sm A-N ocurre en dos pasos: una transición de primer orden a una temperatura $T = T_{AN^0}$, donde N^0 representa una fase nemática intermedia; y luego se produce la transición de segundo orden a la nemática propiamente dicha (fig. 6.2b). Esta fase intermedia, la cual también es llamada una fase “nemática más ordenada” o “esméctica menos ordenada”, existe en un rango de temperatura de 0.07 °C y en ella algunas moléculas se encuentran desplazadas a lo largo del eje molecular, es decir van perdiendo el orden orientacional. El valor obtenido por calorimetría para la entalpía en la transición A- N^0 fue de $\Delta H_{AN^0} = 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ [75]. Este valor hace suponer, por su proximidad a cero, que la transición es de segundo orden.

Por otro lado, según la teoría de campo medio de McMillan descripta en el capítulo 3, podemos decir que : i) el valor predicho para la variación de la entropía en la transición es $\Delta S = 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$; y ii) debido a que existe una relación entre el cociente T_{AN}/T_{NI} y el grado de la transición, el cual es de 0.978 para este compuesto, en consecuencia la transición debería ser de segundo orden.

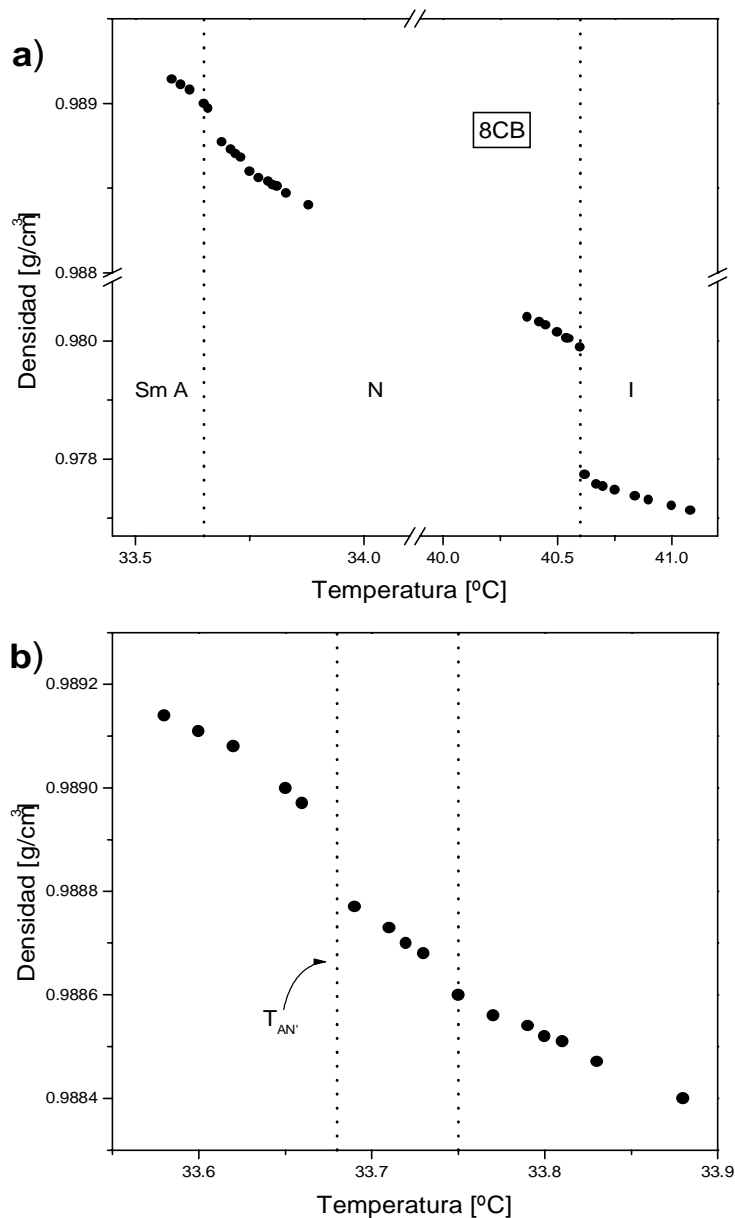


Figura 6.2: a) Dependencia de la densidad con la temperatura del 8CB según ref. [21] donde se pueden observar las discontinuidades correspondientes a las transiciones de fase Sm A-N y N-I. b) La fase nemática “intermedia” se encuentra entre las líneas de punto.

Aún en la fase nemática existen efectos pretransicionales, es decir, si bien, el parámetro de orden esméctico, Ψ , desaparece en promedio, sus fluctuaciones producen efectos de corto alcance significativos, tales como la aparición de los llamados grupos cibotáticos,

lo cuales están caracterizados por la longitud de correlación ξ_{NA} (fig. 6.3). En general, la longitud de correlación en las direcciones paralela y perpendicular al director no son iguales [40]. Ya que este hecho no afecta al análisis que haremos posteriormente, por simplicidad asumiremos que son iguales.

Estos grupos cibotácticos no aceptan ni la torsión (K_{22}) ni la flexión (K_{33}), lo cual conlleva a un incremento en las constantes elásticas, δK_{22} y δK_{33} . Esto significa que tanto las deformaciones de “twist” y “bend” (ver fig. 2.7) de las regiones esmécticas tienden a cambiar la distancia interplanar, lo cual involucra una energía excesiva, mientras que para la distorsión de “splay”, esto no ocurre.

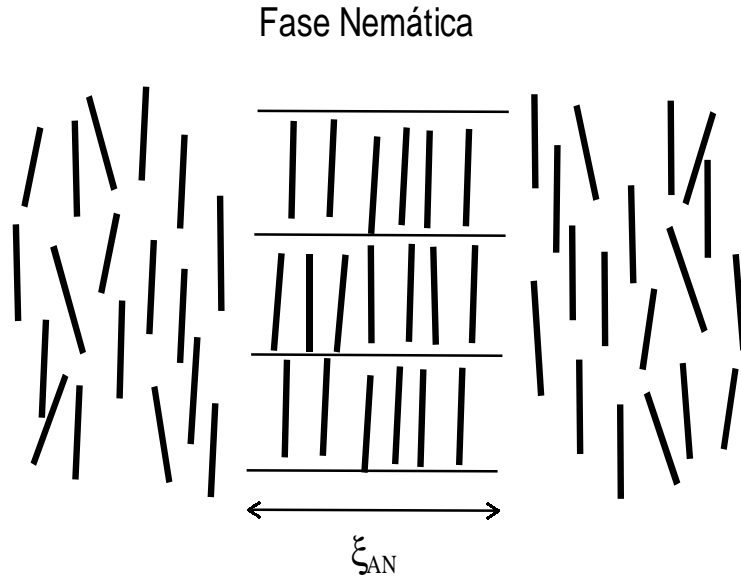


Figura 6.3: Grupos cibotácticos dentro de la fase nemática, los cuales representan el orden local esméctico. ξ_{AN} representa la longitud de correlación.

En particular, cerca de la transición las constantes elásticas pueden ser reescritas como la suma de una parte no-divergente y otra que sí diverge, es decir [70]

$$\tilde{K}_{22} = K_{22} + \frac{\pi k_B T}{6M_T d^2} \sqrt{\frac{M_V}{A(T)}} \quad (6.1)$$

$$\tilde{K}_{33} = K_{33} + \frac{\pi k_B T}{6d^2} \sqrt{\frac{1}{M_V A(T)}} \quad (6.2)$$

donde d es la distancia entre las capas esmécticas, M_T y M_V son las componentes del tensor de masa, las cuales están relacionadas con la compresibilidad de las capas esmécticas, $A(T) = a(T - T_N)^{\circ}$ y $A(T) \propto \xi_{AN}^2$. Según esto y las ecs. (6.1) y (6.2), el incremento de las constantes elásticas es proporcional a ξ_{NA} , o sea

$$\delta K_{22} \sim \xi_{AN} \quad \delta K_{33} \sim \xi_{AN}. \quad (6.3)$$

En la aproximación de campo medio $\gamma = 1$, es decir $\delta K_i \propto (T - T_{NA})^{1-2}$. Sin embargo, la analogía entre esta transición y la transición λ del helio predicen una dependencia diferente de la longitud de correlación con la temperatura².

A partir de los exponentes críticos que se obtienen para la transición λ del He, $A(T) \sim (T - T_{NA})^{\circ}$, con $\gamma = \frac{4}{3}$ y $\xi_{NA}(T) \sim (T - T_{NA})^{i^{\circ=2i}}$, donde $\eta = 0.04$. Con esta analogía con la transición Sm A-N, entonces, si se desprecia el valor de η , se obtiene $\delta K_i \sim \xi_{NA}(T) \sim (T - T_{NA})^{i^{0.66}}$. Estos resultados han sido experimentalmente verificados por muchos autores a través de experimentos tales como difracción de rayos X y scattering de luz³.

Por otro lado, al igual que las constantes elásticas, las viscosidades también poseen un comportamiento crítico en la vecindad de la transición. En particular, se tiene que $\eta_i \propto \xi_{AN}^{1=2}$ [70].

A partir de lo expuesto anteriormente, analicemos ahora cual es la influencia de este efecto pretransicional en las densidades espectrales de las fluctuaciones orientacionales del director cuando $T \rightarrow T_{AN}$, es decir $\xi_{AN} \rightarrow \infty$. Luego, explicaremos el comportamiento de T_1 observado en la fig. 6.4, donde hemos agregado la curva de $T_1(T)$ correspondiente a 2 MHz. Para esta frecuencia el incremento de T_1 cerca de la transición es del orden del 10 % ($T_1 \simeq 100$ ms a 36 °C $\rightarrow T_1 \simeq 110$ ms a 33.7 °C).

²No plantearémos aquí la discusión sobre este tema ya que no es de interés en esta Tesis, simplemente resaltamos los resultados más importantes. De todas maneras, estos conceptos pueden ampliarse con la ayuda de las referencias [40, 70].

³Más información tanto del comportamiento con la temperatura de las constantes elásticas y las viscosidades en cristales líquidos termotrópicos, como de la determinación de los exponentes críticos puede ser encontrada en la ref. [76] y todas las referencias en éste.

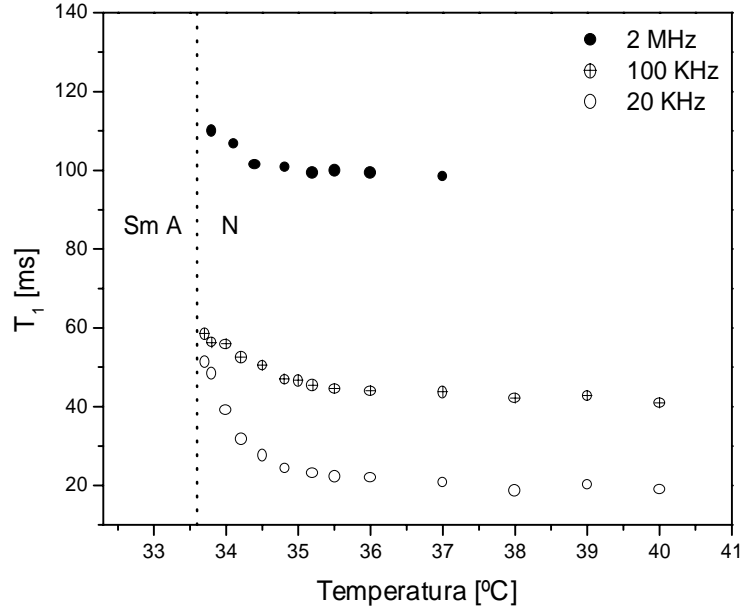


Figura 6.4: Dependencia con la temperatura de T_1 en la fase nemática para el 8CB.

La ec. (2.29) puede ser escrita en la forma

$$J_{1FD}(\omega_L) = A \sum_{\otimes=1}^2 \left[K_{\otimes\otimes} \left(\frac{K_{33}}{\eta_{\otimes}} \right)^{1=2} \right]^i \quad (6.4)$$

donde A no diverge en la transición. En consecuencia, conjuntamente con la ec. (6.3), cada término en la suma anterior cerca de T_{AN} será

$$J_1^{(1)} \propto \frac{1}{K_{11}} \left(\frac{\eta_1}{K_{33}} \right)^{1=2} \propto \xi_{AN}^{i=4} \quad J_1^{(2)} \propto \frac{1}{K_{22}} \left(\frac{\eta_2}{K_{33}} \right)^{1=2} \propto \xi_{AN}^{i=5=4} \quad (6.5)$$

donde los superíndices corresponden a los valores de $\alpha = 1, 2$.

Es decir que la contribución de las fluctuaciones del director decrece a medida que nos acercamos a la transición.

Por otro lado, esto significa que T_{1FD} debería diverger cerca de la transición. Sin embargo, experimentalmente la contribución a T_1 no se debe solamente a las fluctuaciones del director, sino que a éstos les debemos incluir también los movimientos moleculares

individuales. En general, tal como fue expresado anteriormente, tenemos

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1FD}} + \frac{1}{T_{1MI}}. \quad (6.6)$$

De manera de clarificar la influencia de cada uno de éstos, en la fig. 6.5 se muestra el ajuste de $T_1(\nu_L)$ para el 8CB a 37 °C, correspondiente a la fase nemática, con las contribuciones de las fluctuaciones del director (FD) y los movimientos individuales (MI). Estos últimos corresponden a los modelos de rotaciones y autodifusión descriptas en el capítulo 2. Los parámetros, tales como los tiempos de correlación $\tau_D = 6 \times 10^{10}$ seg y $\tau_r = 2.5 \times 10^{10}$ seg, coinciden con los obtenidos por Struppe y Noack [77] para la misma curva. El valor de T_1 a 300 MHz fue obtenido en el Bruker MSL300 del LANAIS de RMN.

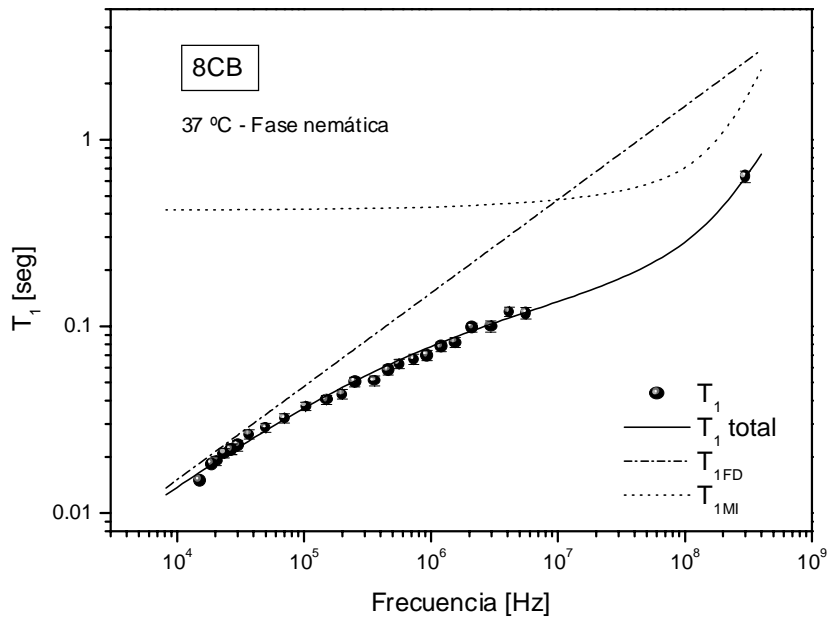


Figura 6.5: $T_1(\nu_L)$ para el 8CB en la fase nemática (37 °C) con las correspondientes contribuciones de las fluctuaciones del director (FD) y los movimientos individuales (MI). Estos últimos corresponden a rotaciones y autodifusión descriptas en el capítulo 2. El valor de T_1 a 300 MHz fue obtenido en el Bruker MSL300 del LANAIS de RMN.

En la Tabla 6.1 se resumen las contribuciones de estos movimientos para las frecuencias medidas.

Frecuencia	T_1 [ms]	T_{1FD} [ms]	T_{1MI} [ms]
20 KHz	19	21	420
100 KHz	40	48	420
2 MHz	98	125	450

Tabla 6.1: Contribuciones de las fluctuaciones orientacionales del director (FD) y de los movimientos individuales, según el ajuste mostrado en la fig . 6.5, para distintas frecuencias correspondientes al 8CB a 37 °C.

Con respecto a la contribución de los movimientos individuales a 20 y 100 KHz podemos decir que:

1. Estas dos frecuencias corresponden el intervalo en el cual existe el “plateau” en las contribuciones a T_1 de estos movimientos; siendo por lo tanto éstos independientes de ν_L .
2. La dependencia con la temperatura de este plateau está principalmente determinada por el valor de los tiempos de correlación de estos movimientos, los cuales poseen una dependencia con T tipo Arrhenius [9]. En consecuencia, para 2 - 3 grados por encima de la transición podemos afirmar que es prácticamente independiente de la temperatura. Por otro lado, la dependencia con la temperatura no posee un comportamiento crítico en la transición.

A partir de las expresiones (6.5) y (6.6), entonces, a medida que nos acercamos a la transición la contribución de la J_{1FD} será cada vez menor, mientras que la J_{1MI} se mantiene constante. En consecuencia, es esperable que el valor de T_1 se incremente.

Por otro lado, el hecho que el incremento en T_1 sea mayor porcentualmente para la frecuencia más baja se puede atribuir a que el decrecimiento de J_{1FD} está pesado por la función $\omega_L^{i=2}$ (ec. (2.29)). Es decir, mientras más grande es la frecuencia menor será la pendiente con la cual crece T_1 .

Para las mediciones realizadas a 2 MHz, si bien el valor de J_{1MI} es diferente al obtenido para las otras dos frecuencias, podemos suponer que en un par de grados por encima de

T_{AN} no cambia demasiado, y de esta manera considerarla independiente de la temperatura. En consecuencia el razonamiento anterior es el mismo para explicar el incremento de T_1 .

La afirmación de que las fluctuaciones del director contribuyen cada vez menos mientras más cerca estamos de T_{AN} fue observada por Nayeem et al. [78] en experimentos de ESR.

Blinic et al. [79] realizaron mediciones de $T_1(T)$ en la fase nemática del tere-phthal-bis-butylaline (TBBA) a 60 MHz obteniendo un incremento de T_1 de aproximadamente 12 %.

Cabe aclarar que los valores de las potencias de ξ_{AN} varían en la ec. (6.5) si se tiene en cuenta la contribución de la difusión intramolecular, tal como fue señalado por Pincus [46]. Esta contribución se debe al hecho que la molécula cuando difunde a través de un nemático cuyas fluctuaciones están “congeladas” (para la escala de tiempo de este proceso) va ajustando su eje largo con la dirección local preferencial⁴. Si bien con esta suposición se obtiene una dependencia con la temperatura diferente para $J_{1FD}(T)$, también predice un decrecimiento de la contribución de este mecanismo cuando $T \rightarrow T_{AN}$ y a su vez mantiene la relación $T_1 \propto \nu_L^{1=2}$.

Por último, en la fase esméctica A del 8CB, tal como describió en el capítulo anterior, T_1 crece con T hasta un valor cercano a T_{AN} y luego disminuye (fig. 5.12). Cerca de la transición, los efectos pretransicionales hacen que el parámetro de orden esméctico Ψ tenga fluctuaciones y en consecuencia ese sea el mecanismo más efectivo de relajación.

Este mismo comportamiento de $T_1(T)$ fue encontrado por Nagel et al. [49] en la fase nemática de los compuestos p-azoxyanisole (PAA), pentyloxy-azoxybenzene (PAB) y hexyloxy-azoxybenzene (HAB) cerca de la transición N-I. En este caso, ese comportamiento fue atribuido a las fluctuaciones en el parámetro de orden nemático.

En resumen, a diferencia de las transiciones anteriormente discutida, los efectos pretransicionales en la fase nemática pueden ser detectados mediante la medición de $T_1(T)$

⁴Una discusión más amplia de la influencia de este proceso en el comportamiento con la temperatura de las densidades espectrales puede ser encontrada en las referencias [43, 80, 70].

a frecuencias mayores que los anteriores. De hecho, para las transiciones I-N y I-Sm A, a frecuencias en el rango de los MHz, los efectos pretransicionales no son notorios en $T_1(T)$, mientras que para el caso de N-Sm A, las mediciones de $T_1(T)$ a 2 MHz muestran aún la influencia de éstos. Esto está de acuerdo con la idea expresado anteriormente con respecto al orden de la transición. La actual transición Sm A-N es de segundo orden, en consecuencia, según nuestra propuesta, los efectos pretransicionales, los cuales se hacen más apreciables a medida que ν_L disminuye, se deben observar a frecuencias superiores a las anteriores.

6.2 Cristales Líquidos liotrópicos

Movimientos colectivos. Las fluctuaciones del director en las distintas tanto en las fases nemática como isotrópicas y en las regiones polifásicas de la mezcla KL / DeOH / H₂O habían sido reportadas previamente por Rodríguez et al. [72] a través de mediciones de $T_1(\nu_L)$, mientras que para la mezcla de SDS / DeOH / D₂O no existen en la literatura estudios realizados a través de mediciones de $T_1(\nu_L, T)$.

Los resultados obtenidos muestran que también en la muestra SD1 las fluctuaciones del director resultan ser el mecanismo más efectivo de relajación tanto en la fase nemática N_C como en la isotrópica. Es decir que, la fase Iso presenta una anisotropía del índice de refracción óptico, pero no para las escalas de la RMN. Esto significa que, si bien no es posible definir un director macroscópico y las micelas no poseen una orientación preferencial macroscópica, existen regiones en las cuales las micelas poseen una orientación preferencial, y a su vez las orientaciones de estos dominios no están correlacionados.

En ambos compuestos es posible observar (figs. 5.17 y 5.18) que hasta 20 °C por encima de la temperatura de transición se mantienen el comportamiento debido a la correlación de largo alcance. Es decir, para el caso de TA1 el orden pseudo-lamelar⁵ (asociado al exponente $\rho = 1$) se mantiene muy por encima de la transición. Por otro lado, para SD1

⁵Esto se refiere a los modos de ondulación bidimensionales de las FD

el exponente $\rho = 1/2$ dice que las FD se propagan en 3 dimensiones y esa correlación se mantiene en un amplio rango de T .

Movimientos individuales. Las micelas son estructuras que se desarman y se vuelven a formar. Existen dos tiempos característicos bien marcados. Uno es del orden de 10^3 seg. debido a la disolución de micelas en monómeros y su posterior reasociación, y el otro, del orden de 10^6 seg., correspondiente al proceso de liberación de una molécula anfifílica y su incorporación a la micela [81]. A partir de los parámetros obtenidos en los ajustes en ambas mezclas liotrópicas observamos que $\tau_2 = \tau_{20} \exp(\frac{E_2}{RT})$ es del orden de los μs , en consecuencia este tiempo de reorientación es asignado al proceso de liberación de una molécula anfifílica.

Por otro lado, para el caso de moléculas que están en la interface micelar o cerca de ella, tales como los surfactantes, la difusión está reducida a 2 dimensiones [63], es decir, el proceso de traslación molecular puede ser tratada como una difusión superficial. Si la interface micelar es curva, este proceso brinda información sobre la microestructura y, por supuesto, sobre el correspondiente coeficiente de difusión D_S . Generalmente, los radios de curvatura de estas microestructuras son del orden de 1 - 2 nm, mientras que $D_S = (0.1 - 1) \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Los tiempos de correlación asociados están en el intervalo 1 - 10 ns. A partir de esto y de los valores encontrados en nuestros ajustes, $\tau_1 = \tau_{10} \exp(\frac{E_1}{RT}) \sim 10^9 - 10^8$ seg, en consecuencia, se asigna este tiempo de correlación con la reorientación molecular en la superficie de las micelas. Para el caso de la muestra de KL, el coeficiente de difusión de una molécula anfifílica en una micela es del orden de $10^{10} \text{ m}^2/\text{seg}$ [82] y de $2 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{seg}$ [83] para el SDS, entonces es posible estimar el radio de curvatura de la micela a través de la relación $R = (6D\tau_1)^{1/2}$. El valor obtenido es de aproximadamente 20 Å.

Con respecto los valores obtenidos para las energías de activación asociadas a la difusión superficial molecular podemos decir lo siguiente: i) para TA1 es del mismo orden de magnitud que el correspondiente a la fase micelar de la mezcla binaria KL / D₂O [71] (la cual no presenta fases nemáticas). ii) Por otro lado, en la fase hexagonal de la mezcla

ternaria SDS / DeOH / H₂O, Quist et al. [83] determinaron, mediante el estudio del desdoblamiento cuadrupolar, que la energía de activación de este proceso era de aproximadamente 26 kJ/mol, valor que está muy de acuerdo con el obtenido en nuestros ajustes (31.6 kJ/mol) para SD1.

Para resumir, podemos expresar que para el caso de los liotrópicos, a pesar que las transiciones de fase estudiadas son de primer orden, no se observa que los efectos pretransicionales jueguen un papel preponderante, por lo menos en el rango de frecuencias medido. Y es más, las mediciones de $T_1(T)$ de las micelas hasta temperaturas de alrededor de 20 °C por encima de la transición muestran que los datos experimentales no se apartan de la predicción teórica, es decir, que la correlación de largo alcance prevalece aún muy lejos de T_c . Esto puede querer decir que, a diferencia de los termotrópicos, la energía térmica necesaria para eliminar estos efectos debe ser mucho mayor.

Capítulo 7

Conclusiones

A través de la medición del tiempo de relajación espín-red en función de la temperatura, $T_1(T)$, para distintas frecuencias de Larmor se demostró que es posible distinguir las escalas de tiempo para diferentes transiciones de fase en cristales líquidos termotrópicos y liotrópicos. Mediante el uso de nuestro espectrómetro con ciclaje rápido de campo magnético se pudo variar la frecuencia de Larmor en un amplio intervalo, es decir desde 10 KHz hasta 7 MHz.

Dentro de los termotrópicos se realizó un estudio sistemático de tres transiciones de distinto orden en compuestos formados por moléculas polares: i) isotrópica \rightarrow nemática (I-N), la cual es débil de primer orden; ii) isotrópica \rightarrow esméctica (I-Sm A), que es de primer orden y iii) la nemática \rightarrow esméctica A (N-Sm A) que es de segundo orden. Hasta el momento y en nuestro conocimiento, la teoría de Landau-De Gennes (L-DG) que describe las fluctuaciones del parámetro de orden la fase isotrópica, en la vecindad de las fase nemática, y en particular la aproximación de baja frecuencia no había sido aplicada satisfactoriamente en experimentos de RMN. En esta Tesis se demostró el rango de validez de ésta y se encontró el intervalo de frecuencias de Larmor su aplicación es accesible. Es decir, a partir de los tiempos de correlación obtenidos a las fluctuaciones de los dominios nemáticos (10^8 seg.) se determinó que la aproximación mencionada se alcanza en el intervalo de frecuencia correspondiente a los KHz y no en los MHz como

había sido supuesto en distintos trabajos anteriores.

Por otro lado, para el caso de la transición I-Sm A, para encontrar experimentos de relajación en RMN hay que remontarse a principios de la década del '70. En este trabajo de Tesis se extendió la teoría de L-DG para explicar satisfactoriamente los fenómenos pretransicionales en la fase isotrópica. Se obtuvieron tanto el tiempo de correlación de los dominios esmécticos, el cual es de 10^{10} seg, como el intervalo de frecuencias de Larmor en el cual también se satisface la aproximación de baja frecuencia. Este intervalo, al igual que la transición I-N, también corresponde a los KHz.

Para las dos transiciones descritas anteriormente se encontró que, que mientras más corta es la cadena parafínica de las moléculas, menor es el intervalo de frecuencia en el cual se satisface la aproximación de baja frecuencia. Esto puede estar relacionado con el hecho de que mientras más larga es la molécula mayor es la anisotropía de las fases que se pueden formar. Para la familia de los cianobifenilos (ver fig. 4.13), por ejemplo, la fase esméctica A se logra cuando la cadena posee 8 carbonos, mientras que por debajo de esta cantidad los compuestos solo presentan fase nemática. Una manera de realizar un estudio más exhaustivo de esta hipótesis sería el análisis de varias familias de compuestos que difieran solo en la longitud de la cadena. Por otro lado, el mismo análisis podría realizarse en compuestos formados por moléculas no polares, de manera de ver como influye la interacción estérica en los efectos pretransicionales.

Respecto a la transición de segundo orden N-Sm A, los efectos pretransicionales se manifiestan en el incremento de T_1 y a través de la medición a frecuencias que van de los 10 KHz hasta los 2 MHz encontramos que este incremento es a mayor a medida que ν_L disminuye. Por otro lado, comparada con las anteriores transiciones, el intervalo de frecuencia en el cual estos efectos son apreciables es mucho mayor. Es decir que a medida que el orden de la transición disminuye (2^{do} orden \rightarrow débil de 1^{er} orden \rightarrow 1^{er} orden) también es menor el rango de frecuencia donde los efectos pretransicionales juegan un papel preponderante.

A diferencia de los termotópicos, para el caso de los liotrópicos, en las fases isotrópicas

investigadas los efectos pretransicionales, por lo menos en el rango de frecuencias medido (entre 10 KHz y 7 MHz), no juegan un papel preponderante, en el sentido que provoquen una caída o incremento notable de T_1 cerca de la transición. Por otro lado, se comprobó que las correlaciones de largo alcance de las micelas se mantiene hasta temperaturas de alrededor de 20 °C por encima de la transición. Esto puede querer decir que, para estos compuestos la energía térmica necesaria para eliminar estos efectos y obtener soluciones micelares isotrópicas, desde el punto de vista de la correlación orientacional, debe ser mucho mayor que para los primeros. De la suposición de una dependencia tipo Arrhenius de los tiempos de correlación correspondientes a diferentes procesos reorientacionales de las moléculas anfifílicas, es decir i) el intercambio molecular entre las micelas y el bulk y ii) la difusión de las moléculas sobre la superficie micelar, se logró determinar las respectivas energías de activación, las cuales están muy de acuerdo con mediciones realizadas por otras técnicas.

De manera de lograr un mayor entendimiento de las correlaciones en las fase isotrópicas de los compuestos liotrópicos se propone para el futuro aplicar lo llevado a cabo en esta Tesis, por ejemplo, a la mezcla formada por Pentadecafluorooctanato de Cesio (CsPFO) / D₂O, la cual presenta una variedad de fases las cuales han sido estudiadas por diferentes técnicas tales como rayos X y espectros de RMN [84]. Por otro lado, basándonos en los resultados obtenidos que, desde el punto de vista dinámico, los movimientos del agua intermicelar y de las micelas están fuertemente correlacionados, entonces, la medición de $T_1(T)$ correspondiente al agua intermicelar determinaría si para alguna temperatura se esa correlación se pierde.

Estudios de cristales líquidos liotrópicos dopados con ferrofluidos (partículas magnéticas coloidales de aproximadamente 100 Å, típicamente $MnFe_2O_4$ o $CoFe_2O_4$) han demostrado que existe un acoplamiento entre las micelas y las partículas, el cual produce un alineamiento más rápido cuando se lo coloca en un campo magnético externo [85]. Teniendo en cuenta esto, queda un extenso campo de estudio de la influencia de las interacciones largo alcance en las fases isotrópicas. Además, es posible investigar la influencia de estas partículas en las fase isotrópicas de cristales líquidos termotrópicos.

Bibliografia

- [1] P. G. de Gennes, J. Prost, The physics of the liquid crystals, Clarendon Press, Oxford, 2nd Edition (1993).
- [2] S. Chandrasekar, Liquid crystals, Cambridge University Press, Cambridge (1977).
- [3] P. Ekwall, Adv. Liq. Cryst. 1, 1-142 (1975). G. J. T. Tiddy, Phys. Rev. 57, 1 (1980).
- [4] G. Vetogen and W. H. de Jeu, Thermotropic Liquid Crystals, (Springer-Verlag, 1974).
- [5] K. D. Lawson and T. J. Flaut, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5489 (1967); P. J. Black, K. D. Lawson and T. J. Flaut, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 7, 201 (1969).
- [6] L. J. Yu and A. Saupe, The American Physical Society 45, 12, 1000 (1980).
- [7] P. G. De Gennes, Compt. Rendu. B, 266, 15 (1968).
- [8] R. Blinc, D. L. Hogenboom, D. E. O'Reilly and E. M. Peterson, Phys. Rev. Lett., 23, 969 (1969).
- [9] F. Noack, Prog. Nucl. Magn. Reson., 18, 171 (1986).
- [10] M. Vilfan, M. Kogoj, R. Blinc J. Phys. Chem., 86, 1055 (1987).
- [11] R. R. Vold and R. L. Vold, J. Chem. Phys., 88, 4655 (1988).
- [12] D. Pusiol and F. Noack, Liq. Cryst., 5 (1), 377 (1989).
- [13] E. Anoardo and D. Pusiol, Phys. Rev. Lett., 76 (21), 3983 (1996).

- [14] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 12, 193 (1971).
- [15] W. Maier and A. Saupe, *Z. Natur.*, 13 A, 564 (1958).
- [16] A. Drozd-Rzoska, S. J. Drozd-Rzoska and J. Ziolo, *Phys. Rev. E*, 61, 5349 (2000).
- [17] S. D. Gottke, H. Chang, B. Bagchi and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, 116(14), 6339 (2002).
- [18] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A*, 4, 1238 (1971).
- [19] K. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 13, 137 (1971).
- [20] G. A. Oweimreen and M. A. Morsy, *Termochim. Acta*, 346, 37 (2000).
- [21] G. A. Oweimreen, *J. Phys. Chem. B*, 105 (35), 8410 (2001).
- [22] P. Navard and R. Cox, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 102, 261 (1984).
- [23] B. Nandi, M. Saja and P. K. Mukherjee, *Int. J. Mod. Phys. B*, 11 (20), 2425 (1997).
- [24] H. R. Brand, P. K. Mukherjee and H. Pleiner, *Phys. Rev. E*, 63, 61708 (2001).
- [25] B. Cabane and W. G. Clark, *Phys. Rev. Lett.*, 25, 91 (1970).
- [26] R. Dong, E. Tomchuk, J. J. Visintainer and E. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 33, 101 (1976).
- [27] R. Dong, M. Wisznieska, E. Tomchuk and E. Bock, *Can. J. Phys.*, 52, 1331 (1974).
- [28] C. R. Rodríguez, Tesis Doctoral, Fa.M.A.F. (2000).
- [29] E. Anoardo, Tesis Doctoral, Fa.M.A.F. (1996).
- [30] P. J. Collings, *Nature's Delicate Phase of Matter*, Adam Hilger, Bristol (1990).
- [31] M. J. Stephen and J. P. Straley, *Physics of liquid crystals, Reviews of Modern Physics* 46, 4 (1974).

- [32] S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Liquid Crystals Today* 9, 1, 8-9 (1999).
- [33] C. L. Khetrapal, A. C. Kunwar, A. S. Tracey, P. Diehl, *NMR Basic Principles Progress*, 9 (1975).
- [34] V. Luzzati, in *Biological Membranes*, D. Chapman, ed. (Academic Press, London and New York, 1986).
- [35] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut, L. Liébert, *J. Physique Lett.* 46, 499 (1985).
- [36] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert, *J. Chem. Phys.* 87, 1851 (1987).
- [37] Y. Galerne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 165, 131 (1988).
- [38] M. Magalhães, D. Pusiol, M. Ramia, A. M. Figueiredo Neto, *J. Chem. Phys.* 108, 9, 3835 (1998).
- [39] M. L. Magnuson and B. M. Fung, *Liq. Cryst.*, 19(6), 823 (1995).
- [40] P. G. de Gennes, *Solid State Comm.*, 10, 753 (1972).
- [41] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Chap. 8, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [42] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, Berlin (1978).
- [43] R. Y. Dong, *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, Springer-Verlag (1994).
- [44] Orsay Liquid Crystals Group, *Phys. Rev. Lett.*, 22 1361 (1969).
- [45] D. J. Pusiol and F. Vaca Chávez, *Chem. Phys. Lett.*, 312 (2), 91 (1999).
- [46] P. Pincus, *Solid State Commun.* 7, 415 (1969).
- [47] W. T. Huntress, *J. Chem. Phys.*, 48, 3524 (1968).
- [48] H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, 92, 962 (1953). H. C. Torrey, *Phys. Rev.* 131, 1102 (1963).

- [49] G. Nagel, W. Wölfel and F. Noack, *Israel J. Chem.*, 23, 380 (1983).
- [50] G. H. Brown, J. W. Doane and V. D. Neff, *Rev. Solid State Sci.*, 1, 303 (1970).
- [51] H. Arnold, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 239 283 (1968).
- [52] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd Ed., Pergamon Press, Oxford (1985).
- [53] P. G. De Gennes, *Phys. Lett. A*, 30, 454 (1969).
- [54] R. Blinc, *NMR Summer School, Waterloo*, 97 (1975).
- [55] F. Noack, in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, edited by D.M. Grant and R.K. Harris, (Wiley, Chichester, 1996).
- [56] R. Kimmich, *NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Springer Verlag, Berlin (1997).
- [57] R. H. Acosta, *Tesis Doctoral, Fa.M.A.F.* (2002).
- [58] G. Farrher, *Trabajo Especial de Licenciatura en Física, Fa.M.A.F.* (2001).
- [59] G. W. Gray and J. W. Goodby, *Ann. Phys. (Paris)*, 3, 123 (1978).
- [60] M. B. Lacerda Santos, Y. Galerne, G. Durand, *Phys. Rev. Lett.* 53, 787 (1984).
- [61] A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert, Y. Galerne, *J. Chem. Phys.* 89, 3737 (1985).
- [62] M. B. Lacerda Santos, Y. Galerne, G. Durand, *Phys. Rev. Lett.* 53, 787 (1984).
- [63] B. Halle and I. Furó in *Phase Transitions and Complex Fluids*, Ed. P. Tolédano and A. M. Figueiredo Neto, World Scientific, Singapore (1998).
- [64] L. Q. Amaral, M. E. Marcondes Helene, D. R. Bittencourt and R. Itri, *J. Phys. Chem.*, 91, 5949 (1987).
- [65] T. Thiele and Jean-François Berret, *J. Rheol.*, 45 (1), 29 (2001).

- [66] L. Q. Amaral and M. E. Marcondes Helene, *J. Phys. Chem.*, 92, 6094 (1988).
- [67] P.-O. Quist, B. Halle and I. Furó, *J. Chem. Phys.*, 96, 3975 (1992).
- [68] N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73, 679 (1948).
- [69] S. Glasstone, K. Laidler and H. Eyring, *The theory of rate processes*, McGraw Hill, New York (1953).
- [70] F. Brochard, *J. Phys. (Paris)*, 34, 411 (1973).
- [71] W. Kühner, E. Rommel, F. Noack, P. Meier, *Z. Naturforsch* 42a, 127 (1987).
- [72] C. R. Rodríguez, F. Vaca Chávez, D. J. Pusiol, A. M. Figueiredo Neto, R.-O. Seitter, *J. Chem. Phys.*, 113(23), 10809 (2000).
- [73] C. R. Rodríguez, D. J. Pusiol, A. M. Figueiredo Neto, R.-O. Seitter, 65, 31703 (2002).
- [74] P. Martinoty, F. Kiry, S. Nagai, S Candau and F. Debeauvais, *J. Phys. (Paris)*, 38, 159 (1977).
- [75] H. Marynissen, J. Thoem and W. Van Dael, *Mol. Cryst. Liq. Crsyt.*, 97 149 (1983).
- [76] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray and H.W. Spiess, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol 2A, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [77] J. Struppe and F. Noack, *Liquid Crystals*, 20, 595 (1996).
- [78] A. Nayeem, S. B. Rananavare, V. S. S. Sastry and J. K. Freed, *J. Chem. Phys.*, 96, 3912 (1992).
- [79] R. Blinc, M. Luzar, M. Vilfan, M. Burgar, *J. Phys. Chem.* 63, 3445 (1975).
- [80] J. K. Freed, *J. Chem. Phys.*, 96, 3901 (1992).
- [81] Fendler and Fendler, *Catalysis in micellar and macromolecular systems*, Academic Press, New York (1975).

- [82] F. Noack, M. Notter, W. Weiss, *Liquid Crystals*, 3, 907 (1988).
- [83] P.-O. Quist, B. Halle and I. Furó, *J. Chem. Phys.*, 95, 6945 (1991).
- [84] N. Boden in *Phase Transitions and Complex Fluids*, Ed. P. Tolédano and A. M. Figueiredo Neto, World Scientific, Singapore (1998).
- [85] A. M. Figueiredo Neto in *Phase Transitions and Complex Fluids*, Ed. P. Tolédano and A. M. Figueiredo Neto, World Scientific, Singapore (1998).
- *****
- [86] S. Ghosh, P. Indovina, A. Panatta and E. Tettamanti, *Phys. Rev. Lett.*, 29, 638 (1972).
- [87] F. Vaca Chávez, F. Bonetto and D. J. Pusiol, *Chem. Phys. Lett.*, 330 (3-4), 268 (2000).
- [88] K. F. Reinhart, R. Seeliger, V. Graf and F. Noack, *J. Phys.*, 40, 199 (1979).
- [89] R. Blinc and V. Dimic, *Phys. Lett.*, 31A, 531 (1970).
- [90] T. W. Stinson, J. D. Litster and N. A. Clark, *J. Phys. (Paris)*, Colloq, 33 (C1), 169 (1972).
- [91] G. Melnik, P. Photinos and A. Saupe, *Phys. Rev. A*, 39 (3), 1597 (1989).
- [92] J. Charvolin, A. M. Levelut and E. T. Samulski, *J. de Physique Lett. (Paris)* 40, L-587 (1979).
- [93] N. Boden, K. Radley and M. C. Holmes, *Mol. Phys.* 42, 493 (1981).
- [94] J. Charvolin and J. F. Sadoc, *J. Phys. Chem.* 92, 37 (1987).
- [95] Y. Galerne and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.* 51, 2109 (1983); *J. Phys. (Paris) Lett.* 46, 81 (1985) y ref. allí citadas.
- [96] A. Saupe, P. Boombrahm, L. J. Yu, *J. Chem. Phys.* 80, 3 (1983).

- [97] R. Alben, *Phys. Rev. Lett.* 30, 778 (1973).
- [98] Y. Hendriks, J. Charvolin, M. Rawiso, *J. Colloids and Interface sci.* 100, 597 (1984).
- [99] A. M. Figueiredo Neto, A. M. Levelut, L. Liēbert, Y. Galerne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 129, 191 (1985).
- [100] M. L. Martin, J. J. Delpuech, G. J. Martin, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Son Ltd (1980).
- [101] E. Rommel, F. Noack, P. Meier, G. Kothe, *J. Phys. Chem.* 92, 2981 (1988).
- [102] R. Y. Dong, *Phys. Rev. A*, 43, 4310 (1991).
- [103] J. Struppe, F. Noack, G. Klose, *Z. Naturforsch* 52a, 681 (1997).
- [104] R. Blinc, *NMR Basic Principles Progress* 13, 377 (1976).
- [105] B. Halle, P.-O. Quist, I. Furó, *Phys. Rev. A*, 45, 3763 (1992).
- [106] P. R. Fernandes, A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E*, 56, 6185 (1997).
- [107] T. Kroin, A.J. Palangana and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A*, 39, 5373 (1989).
- [108] D. E. Woessner, *J. Phys. Chem.* 34, 2057 (1961); *J. Phys. Chem.* 36, 1 (1962); *J. Phys. Chem.* 37, 647 (1962).
- [109] S. Žumer, M. Vilfan, *Phys. Rev. A* 17 , 424 (1978).
- [110] R.-O. Seitter, R. Kimmich, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, London (1998) y ref. allí citadas.
- [111] D. C. Ailion, *Advan. Mag. Reson.* 5, 177 (1971).
- [112] D. P. Weitekamp, A. Bielecki, D. Zax, K. Zilm, A. Pines, *Phys. Rev. Lett* 50, 1807 (1983).
- [113] K. H. Schweikert, R. Krieg, F.Noack, *J. Mag. Res.* 78, 77 (1988).

- [114] G. J. Krüger, *Phys. Reports*, 82, No. 4, 229-269 (1982).
- [115] H. Jóhannesson et. al., *Phys. Rev. E*, 53, 4904 (1996).
- [116] M. P. da Silva and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E*, 49, 629 (1994).
- [117] B. Halle and H. Wennerström, *J. Chem. Phys.*, 75(4), 1928 (1981).
- [118] B. A. Cornell, J. M. Pope and G. J. F. Troup, *Chem. Phys. Lipids*, 13, 183 (1974).
- [119] K. J. Packer, *J. Mag. Res.*, 9, 438-443 (1973).
- [120] D. T. Edmonds And A Zussman, *Phys. Lett.* 41 A, 167 (1972).
- [121] J. C. Hindman, A. J. Zielen, A. Svirmickas and M. Wood, *J. Chem. Phys.*, 54, 621 (1971).