

Estudio de la Dinámica Molecular Lenta en Cristales Líquidos Selectivamente Deuterados

O. L. MENSIO*, R. C. ZAMAR Y D. J. PUSIOL

FAMAF (UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA)

MEDINA ALLENDE ESQ. HAYA DE LA TORRE - (5000)- CÓRDOBA - ARGENTINA

e-mail: mensio@famaf.fis.uncor.edu

Se estudia teórica y experimentalmente la influencia de las interacciones y correlaciones multi-espín en la relajación del orden dipolar en cristales líquidos termotrópicos nemáticos. Con el objeto de separar las contribuciones provenientes de los protones de los anillos bencénicos de las de los grupos metilos, medimos los tiempos de relajación Zeeman (T_1) y dipolar (T_{1D}) en el PAA (para-azoxyanisole) y PAA_{d6} (en donde se cambian los grupos CH₃ por CD₃). Las mediciones cubren un amplio rango de frecuencias ($10^3 - 3 \cdot 10^7$ Hz). Encontramos que las fluctuaciones de orden del director (FOD) constituyen el principal mecanismo de relajación del orden dipolar, aún a altas frecuencias, y que existe una notable diferencia con la predicción del modelo semiclásico de pares de spines aislados, similarmente a lo observado previamente en los compuestos 8CB y HpAB⁽¹⁾. Debido a que en el PAA_{d6} se observa un gap similar al de los otros compuestos, se puede concluir que la discrepancia no está relacionada con las contribuciones de los protones de los grupos metilo. Por otro lado, el cálculo de T_{1D} , mediante una teoría semiclásica que admite interacciones y correlaciones multispin, arroja que la inclusión de un segundo vecino en el anillo bencénico es irrelevante. Estos resultados sugieren, en consistencia con estudios del segundo momento de los espectros de absorción y de "espectros a campo cero", que la única interacción relevante para la relajación espín-red en estos compuestos, es la de los espines del anillo bencénico en posición orto. Concluimos que el origen de la discrepancia está en la suposición de orden débil, sobre la que se basa la teoría semiclásica. Una teoría más realista debe incluir las interacciones espín-espín durante el tiempo de vida de las fluctuaciones, y por lo tanto, debe tener carácter cuántico.

Larmor frequency dependent measurements of Zeeman (T_{1Z}) and dipolar order (T_{1D}) relaxation times provide experimental information on the molecular dynamics in liquid crystals. However, at present, the exact theoretical expression relating T_{1D} with the spectral densities of the molecular motions is not well established. In fact, recent relaxation studies in nematic thermotropic liquid crystals have shown the failure of the standard semiclassical model of isolated phenyl proton pairs. In this work we present an experimental and theoretical analysis of the influence of multi-spin interactions and correlations on the relaxation of the dipolar order. To distinguish the contributions from the benzene-ring and methyl alkyl-chain protons we measured T_{1Z} and T_{1D} in PAA and in the methyl-deuterated PAA_{d6} in the frequency range $10^3 - 3 \times 10^7$ Hz. We found noticeable gaps between experiment and standard theory in both compounds showing that the failure of the two-spin model is not directly related to the neglecting of the methyl-protons effect. However, we calculated that the contribution to T_{1D} from benzene-ring protons different of the first neighbor gives a negligible correction. This result suggests, in consistency with second-moment studies of the proton spectra, that the more relevant spin interaction for the spin-lattice relaxation in these compounds, is that of the ortho phenyl protons and that the failure of the model should be ascribed to the basic assumptions of the semiclassical weak-collisions relaxation theory.

1. Introducción

La característica más importante de la dinámica molecular en cristales líquidos nemáticos es la presencia de movimientos lentos correlacionados, llamados fluctuaciones de orden del director (FOD).⁽¹⁾ Estos movimientos cooperativos representan un mecanismo de relajación muy efectivo para la magnetización nuclear, cuya influencia depende notablemente de la frecuencia de Larmor ω_L .⁽²⁾

Los estudios típicos de relajación espín-red en cristales líquidos consisten en mediciones del tiempo de relajación Zeeman (T_1) en función de la temperatura y la frecuencia de Larmor.⁽³⁻⁸⁾ Usando la técnica de ciclado de campo magnético, (FC) es posible cubrir un amplio rango de frecuencias ($10^3 - 7 \cdot 10^7$ Hz). De esta manera, se cuenta con un volumen de datos adecuado para contrastar con los modelos teóricos de relajación. En particular, teniendo en cuenta que las fluctuaciones de orden son el mecanismo de relajación dominante sólo en el rango de

frecuencias $10^3 - 10^6$ Hz, las mediciones en frecuencias bajas permiten una buena evaluación de esta contribución. Sin embargo, debido a la complejidad de los movimientos moleculares en cristales líquidos, no es posible separar sin ambigüedades la contribución proveniente de cada mecanismo de relajación, en todos los casos. En estos casos, la medición de otro parámetro experimental, como los tiempos de relajación de los órdenes dipolar o cuadrupolar (T_{1D} y T_{1Q}), provee importante información experimental adicional.

En un trabajo previo,⁽⁸⁾ medimos T_{1D} en cristales líquidos termotrópicos nemáticos con el objeto de contrastar el modelo standard de pares de espines aislados⁽⁹⁾ y a la vez obtener información complementaria acerca de las fluctuaciones moleculares. Encontramos que, contrariamente a lo que ocurre con la relajación del orden Zeeman, las FOD gobiernan la relajación del orden dipolar, aún para frecuencias del orden de los MHz. Además concluimos que los modelos tradicionales para la relajación Zeeman y dipolar no

* Becario de Conicor.

pueden ser correctos simultáneamente. Teniendo en cuenta que existe numerosa evidencia teórica y experimental mostrando que la teoría semiclásica describe correctamente la relajación Zeeman a campo alto en cristales líquidos⁽²⁻⁸⁾, concluimos que la falla está en el modelo standard de pares de espines para la velocidad de la relajación del orden dipolar.^(9,10) Este modelo, que considera sólo el par de espines del anillo bencénico en posición orto, predice una relajación del orden dipolar notablemente más lenta que la observada. Un hecho destacable es que la diferencia entre los valores teóricos y experimentales de T_{1D} muestran la dependencia $\propto \nu^{1/2}$ característica de las FOD. Esta discrepancia, pone en evidencia la existencia de mecanismos de relajación importantes, relacionados con las FOD, que no están incluidos en el modelo sobresimplificado de dos espines. Sin embargo hasta el presente, la naturaleza de estos procesos no ha sido aclarada.

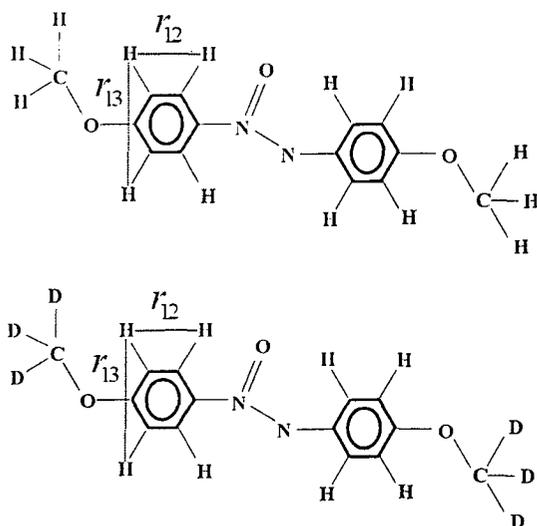


Figura 1: Estructura molecular del a) PAA y b) PAA_{d6}.

En este trabajo analizamos teórica y experimentalmente la influencia de las las interacciones y correlaciones multi-espín en la relajación del orden dipolar. Con el objeto de separar las contribuciones provenientes de los protones de los anillos bencénicos de las de los grupos metilo, medimos los tiempos de relajación Zeeman (T_{1Z}) y dipolar (T_{1D}) en el PAA (para-azoxyanisole) y PAA_{d6}, en el rango de frecuencias $10^3 - 3 \times 10^7$ Hz. Mientras el PAA refleja la dinámica de la molécula completa, la relajación en el PAA_{d6} está relacionada con la dinámica de los anillos bencénicos (ver Fig. 1). Las mediciones de T_{1D} se llevaron a cabo combinando la técnica de ciclado de campo magnético con la secuencia de pulsos de Jeener-Broekaert⁽¹¹⁾ (los detalles experimentales están descritos en la Ref. 8). Observamos que las FOD son el principal mecanismo de relajación del orden dipolar, al igual que en resultados previos en los nemáticos 8CB y HpAB.⁽⁸⁾ En ambos compuestos, se observan también notables gaps entre la predicción del modelo standard y

los datos experimentales (Fig. 2). Este hecho indica, que la falla del modelo de dos espines no está directamente relacionada con la exclusión de los espines de las cadenas .

Por lo tanto, se puede concluir que el modelo tradicional no describe adecuadamente los procesos de relajación asociados con los protones de los anillos bencénicos. Sin embargo, el cálculo de T_{1D} , dentro de la teoría semiclásica y considerando interacciones y correlaciones multispin, arroja que la inclusión de un segundo vecino en el anillo bencénico es irrelevante. Este resultado, aparentemente paradójico, es una consecuencia directa de la dependencia espacial r^{-6} de las densidades espectrales (donde r es la distancia entre protones), e indica que la única interacción relevante para la relajación espín-red en el compuesto deuterado PAA_{d6} es la de los pares de espines del anillo bencénico en posición orto. Por lo tanto, concluimos que la aplicabilidad de la teoría semiclásica standard para la relajación dipolar en cristales líquidos (en el límite de movimientos rápidos) debe revisarse.

El trabajo se presenta de la siguiente manera: en la sección 2 describimos brevemente la inconsistencia del modelo standard. La sección 3 contiene los resultados experimentales. La imposibilidad de explicar los resultados dentro de la teoría semiclásica standard de relajación está presentada en la Sección 4. En la Sección 5 discutimos los resultados experimentales y remarcamos las hipótesis de la teoría semiclásica que no son satisfechas por los cristales líquidos. Finalmente, sugerimos los ingredientes que deberían incluirse para describir adecuadamente el prominente efecto de las FOD en la relajación del orden dipolar.

2. Modelo Standard para la Relajación del Orden Dipolar

El modelo usual para el cálculo del tiempo de relajación dipolar, en el límite de colisiones débiles, parte de la ecuación maestra de Abragam-Redfield,⁽¹²⁾ y agrega tres hipótesis decisivas :

- 1) Teniendo en cuenta que los protones en posición orto están separados por una distancia considerablemente menor que los espines en posición meta o para, el sistema de espines se considera como un ensamble de pares de espines aislados. Los espines de las cadenas laterales no se tienen en cuenta debido a que sus interacciones dipolares se promedian a cero por rotaciones rápidas. Por otro lado, las interacciones intermoleculares, también se desprecian debido al movimiento difusivo de las moléculas.
- 2) La expresión de los operadores de espín en la representación interacción [Ec. (13)] se calcula usando sólo las interacciones Zeeman (aproximación de movimientos rápidos o de "colisiones débiles"). Esta aproximación es válida cuando $\omega_D \tau_C \ll 1$, siendo ω_D una frecuencia dipolar y τ_C un tiempo de correlación típicos e implica despreciar las

interacciones dipolares durante el tiempo de vida de las fluctuaciones.

3) Se usa la hipótesis de temperatura de espín⁽⁹⁾ y se asume que las energías Zeeman y dipolar relajan independientemente a la "red"⁽¹⁴⁾

Estas hipótesis conducen a la expresión usual para el tiempo de relajación dipolar:

$$T_{1D}^{-1} = 3 C_D J^1(\omega)_{intra} \quad (1)$$

donde $C_D = 9\gamma^4 \hbar^2 / 4\pi$ y las densidades espectrales $J^q(\omega q)$ ($q = 1, 2$) definidas como

$$J^q(\omega q) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} G^q(t) e^{i\omega t} dt. \quad (2)$$

$G^q(t)$ es la función de correlación

$$G^q(t) \equiv \overline{F^q F^{-q}(t)}$$

donde las funciones F^q contienen las variables espaciales del Hamiltoniano de interacción dipolar, que dependen de las las coordenadas esféricas del vector internuclear \mathbf{r} respecto a un sistema de coordenadas cuyo eje z es paralelo al campo magnético \mathbf{H}_0 :

$$F^0 = \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta),$$

$$F^{\pm 1} = \frac{1}{r^3} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \quad \text{y} \quad (3)$$

$$F^{\pm 2} = \frac{1}{r^3} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

El sufijo *intra* indica que sólo deben tenerse en cuenta los mecanismos intramoleculares en la Eq. (1), es decir las FOD y las rotaciones, debido a la suposición de pares de espines aislados.

La teoría semiclásica para la relajación del orden Zeeman conduce al resultado:

$$T_{1Z}^{-1} = C_D [J^1(\omega)_{intra} + J^2(2\omega)_{intra}] + C_D [J^1(\omega)_{inter} + J^2(\omega)_{inter}]. \quad (4)$$

Las densidades espectrales intermoleculares $J^1(\omega)_{inter}$ y $J^2(\omega)_{inter}$, corresponden a procesos como la difusión translacional.

De acuerdo a las ecuaciones (1) y (4) el cociente $\frac{T_{1Z}}{T_{1D}} < 3$, independientemente de la frecuencia de Larmor, pero esta predicción es incorrecta como pudo comprobarse en trabajos experimentales previos que muestran cocientes mayores que 3 en cristales líquidos termotrópicos.^(8, 15)

3. Resultados Experimentales

Las mediciones de T_{1Z} y T_{1D} en función de la frecuencia de Larmor, para los compuestos PAA y PAA_{d6}, están presentadas en las Figs 2a y 2b, respectivamente. La temperatura fue fijada en 130° C para ambos compuestos. Las figuras también incluyen la predicción incorrecta de la Eq. (1) para el tiempo de relajación dipolar. La densidad espectral $J^1(\omega)_{inter}$ fue obtenida ajustando los datos de $T_{1Z}(\nu_L)$ con la Eq. (4). Vale la pena mencionar que, debido a que la técnica de ciclado de campo magnético provee mediciones de baja frecuencia, la contribución proveniente de las FOD puede evaluarse con precisión.

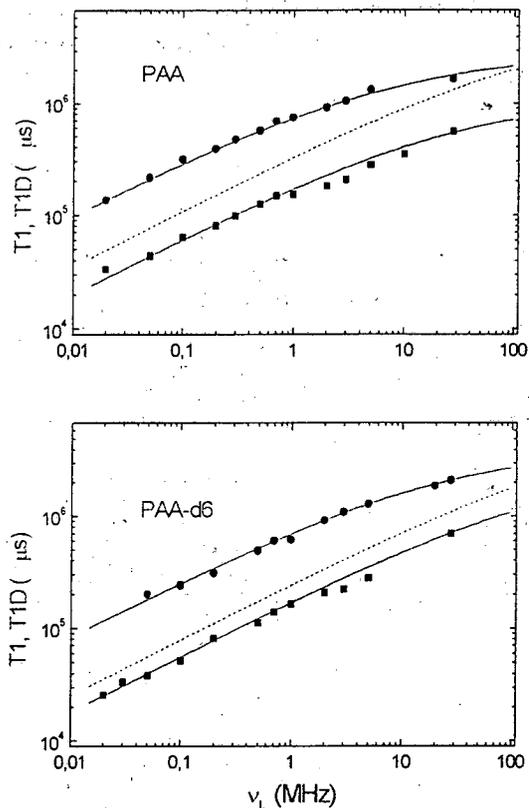


Figura 2: a) Tiempos de relajación Zeeman y dipolar, medidos con la técnica de FC en el nemático PAA a 130° C. Los puntos y cuadrados son los datos experimentales de T_1 y T_{1D} respectivamente. La línea llena superior es un ajuste utilizando la Ec. (4). La línea punteada es la predicción del modelo standard de dos espines. Finalmente la línea llena inferior es un ajuste mediante la función $(T_{1D})^{-1} = 3 C_D J^1(\omega) + a \omega^{-1/2} + b$. b) T_1 y T_{1D} vs. ν_L para el nemático PAA_{d6} a 130° C.

Los datos experimentales T_{1D} muestran la dependencia $T_{1D}^{-1} = 3 C_D J^1(\omega)_{intra} + a \omega^{-1/2} + b$; para frecuencias mayores a los 10⁵ Hz. El primer término de la corrección tiene la dependencia típica de las FOD.⁽¹⁶⁾ El parámetro a es aproximadamente $2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-3/2}$ y $1.6 \times 10^3 \text{ s}^{-3/2}$ para el PAA y el PAA_{d6}, respectivamente. El término independiente, está relacionado con densidades

En este punto, distinguimos dos clases de términos : los que corresponden a autocorrelaciones y los que están relacionados con correlaciones inter pares.

4a. Autocorrelaciones

Los términos correspondientes a autocorrelaciones son aquellos con $l = l'$ y $k = k'$ en las Ecs. (14) y (15). Si se desprecian términos que oscilan rápidamente (aproximación secular), obtenemos: ⁽¹⁹⁾

$$T_{12,nc}^{-1} = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{8N} \sum_{lk} (J_{lk}^1(\omega) + J_{lk}^2(2\omega)) \quad y \quad (16)$$

$$T_{1D,nc}^{-1} = \frac{27\gamma^4 \hbar^2}{8N} \sum_{lk} J_{lk}^1(\omega) \frac{\overline{(F_{lk}^o)^2}}{\sum_j \overline{(F_{lj}^o)^2}} + \frac{4\gamma^4 \hbar^2}{3N \sum_j \overline{(F_{lj}^o)^2}} \sum_{lk} \sum_q J_{lk}^q(\omega q) \{a^q \sum_{m \neq k} \overline{(F_{lm}^o)^2} + \overline{(F_{km}^o)^2}\} + b^q \sum_{m \neq k} \overline{F_{lm}^o F_{km}^o} \} \quad (17)$$

N es el número total de espines de la muestra y $J_{lk}^q(\omega q)$ ($q=0,1,2$) son la densidades espectrales definidas en la Eq.(2), donde l y k indican los espines interactuantes. a^q y b^q son trazas sobre operadores de espín del orden de la unidad. Vale la pena notar que las únicas trazas no nulas son aquellas que involucran dos o tres espines. ⁽¹⁸⁾

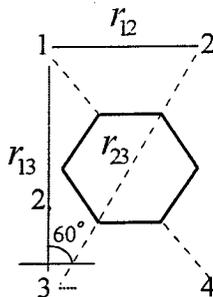


Fig. 3: Representación esquemática de los protones del anillo bencénico.

El primer término de la ecuación Ec. (17) se reduce a la Ec. (1) si se asume el modelo de pares de espines aislados. El segundo término aparece debido a la inclusión de más de dos espines en los cálculos. Evaluemos la contribución relacionada con las FOD a este término, cuando incluimos un tercer espín del anillo bencénico. Teniendo en cuenta que, debido a la aproximación de pequeñas amplitudes, las FOD sólo contribuyen apreciablemente a $J^l(\omega)$, ⁽¹⁰⁾ conservamos sólo los términos con $q=1$ en la Ec.(17). Consideremos dos espines en posición orto (denominados 1 y 2 respectivamente) y un tercer espín en posición meta con respecto al espín 1 (Fig. 3). Teniendo en cuenta que los

cuatro espines del anillo son equivalentes, reemplazamos \sum_{lk} por $N \sum_k$. Por lo tanto la contribución es :

$$\frac{4\gamma^4 \hbar^2}{3(\overline{(F_{12}^o)^2} + \overline{(F_{13}^o)^2})} [J_{12}^1(\omega) \{ \frac{225}{64} (\overline{(F_{13}^o)^2} + \overline{(F_{23}^o)^2}) + \frac{9}{16} \overline{F_{13}^o F_{23}^o} \} + J_{13}^1(\omega) \{ \frac{225}{64} (\overline{(F_{12}^o)^2} + \overline{(F_{32}^o)^2}) + \frac{9}{16} \overline{F_{12}^o F_{32}^o} \}].$$

Assumiendo que la dinámica de la molécula coincide con la del director ⁽¹⁶⁾ y despreciando el pequeño ángulo entre el vector internuclear y el eje largo de las moléculas, el promedio $\overline{F_{12}^o}$ puede relacionarse con el parámetro de orden S mediante la relación

$$\overline{F_{12}^o} = \frac{-2S}{r_{12}^2} \quad (19)$$

donde r_{12} es la distancia entre los espines 1 y 2.

Teniendo en cuenta, para los protones de un anillo bencénico $\theta_{13} = \theta_{12} - \pi/2$ y $\theta_{23} = \theta_{12} + \pi/3$, las cantidades $\overline{F_{13}^o}$ y $\overline{F_{23}^o}$ pueden también relacionarse también con el parámetro de orden:

$$\overline{F_{13}^o} = (2S - 1) / r_{13}^3, \quad (20)$$

$$\overline{F_{23}^o} = (4S - 3) / r_{23}^3$$

Además, puede comprobarse fácilmente que, para la geometría del anillo bencénico,

$$J_{13}^1(\omega) = J_{12}^1(\omega) \left(\frac{r_{13}}{r_{12}} \right)^6.$$

Finalmente, usando las Ec. (19) y (20), los parámetros moleculares $r_{12} = 2.25 \text{ \AA}$, $r_{13} = 4.23 \text{ \AA}$ y $r_{23} = 4.88 \text{ \AA}$, ⁽²²⁾ y adoptando $S=0.48$, ⁽²³⁾ estimamos que el cociente entre esta contribución y la Ec. (1) es 5×10^{-2} .

La contribución proveniente de las interacciones intermoleculares es despreciable, debido a que los promedios del tipo $\overline{F_{lm}^o}$, que aparecen en T_{1D} y no en T_{12} , se anulan debido a la difusión traslacional de la moléculas. Estos resultados muestran claramente que la contribución dominante a $T_{1D,nc}$ en el PAA_{d6} es la de los espines del anillo en posición orto.

4b. Correlaciones inter-pares incluidas

La inclusión de correlaciones inter-pares no produce efectos en la expresión de T_{12}^{-1} , debido a que las trazas sobre operadores de espín involucradas se anulan.

Como se mencionó anteriormente, en el caso de T_{1D} , las trazas sobre operadores de espín se anulan si los cuatro espines involucrados (l, k, l', k') son diferentes. Por lo tanto, las nuevas contribuciones están asociadas con movimientos correlacionados de tres espines diferentes.

espectrales con $q=0$, que aparecen si el modelo de pares de espines aislados se generaliza (Sección 4). Este término no es dominante ($b=0.7 \text{ s}^{-1}$ para el PAA y $b=0.2 \text{ s}^{-1}$ para el PAA₆), y contribuye apreciablemente sólo para frecuencias del orden de los MHz. Por ejemplo, para una frecuencia de 10MHz, representa el 7 % del tiempo de relajación en el PAA₆.

4. Cálculo de los tiempos de relajación incluyendo interacciones y correlaciones multi-espín

En esta sección obtenemos expresiones más generales para T_{12}^{-1} y T_{1D}^{-1} para cristales líquidos nemáticos, relajando las hipótesis *i*) de la sección 2, pero asumiendo una temperatura de espín y un campo magnético alto. A continuación, estimamos el tamaño de la nueva contribución debida a las FOD.

Las nuevas contribuciones calculadas están separadas en dos clases: las relacionadas sólo con autocorrelaciones de un par de espines y las que corresponden a correlaciones entre pares de espines.

El sistema completo, espines y "red", está descrito por el Hamiltoniano:

$$H = H_S + H_R + H_{SR}$$

donde H_S y H_R son los Hamiltonianos de espín y de la red respectivamente y H_{SR} representa la interacción entre el sistema de espines y la red.⁽¹²⁾ El Hamiltoniano de espín es la suma de los Hamiltonianos Zeeman y el dipolar promediado:

$$\begin{aligned} H_S &= H_z + \overline{H_D} \\ H_z &= -\gamma \hbar H_0 \sum_j I_{jz} \\ \overline{H_D} &= \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_q A_{lk}^q \overline{F_{lk}^q} \end{aligned} \quad (6)$$

donde los F_{lk}^q son los operadores de la red de la Ec. (3) y los A_{lk}^q son los operadores tensoriales de segundo rango correspondientes a la interacción entre los espines l y k :

$$\begin{aligned} A_{lk}^0 &= -\gamma \hbar \left\{ -I_l^z I_k^z + \frac{1}{4} (I_l^+ I_k^- + I_l^- I_k^+) \right\} \\ A_{lk}^{\pm 1} &= -\frac{3}{2} \gamma \hbar (I_l^z I_k^{\pm} + I_l^{\pm} I_k^z) \\ A_{lk}^{\pm 2} &= -\frac{3}{4} \gamma \hbar I_l^{\pm} I_k^{\pm} \end{aligned}$$

donde γ es la razón giromagnética.

El Hamiltoniano espín red contiene las fluctuaciones de las interacciones dipolares seculares y no seculares, debida a los movimientos moleculares:

$$H_{SR} = \Delta H_D = \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_{q=0, \pm 1, \pm 2} A_{lk}^q \Delta F_{lk}^q \quad (7)$$

donde

$$\Delta F_{lk}^q \equiv F_{lk}^q - \overline{F_{lk}^q}$$

La barra superior significa promedio sobre las variables de la red.

En el régimen de campo magnético alto, puede asumirse que las energías Zeeman y dipolar son cuasiinvariantes de movimiento y que puede despreciarse la "relajación cruzada" entre ambos reservorios.^(11,14,17) Bajo estas suposiciones, y partiendo de la ecuación maestra de Abragam-Redfield,⁽¹²⁾ pueden deducirse las siguientes expresiones para los tiempos de relajación⁽¹⁸⁾

$$T_{12}^{-1} = \frac{-1}{2\hbar^2 \text{Tr}_s \{H_z^2\}} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\text{Tr}_s \{ [H_{SR}^*(\tau), H_z] [H_{SR}^*, H_z] \}} d\tau \quad (8)$$

$$T_{1D}^{-1} = \frac{-1}{2\hbar^2 \text{Tr}_s \left\{ \left(\overline{H_D^0} \right)^2 \right\}} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\text{Tr}_s \{ [H_{SR}^*(\tau), H_D^0] [H_{SR}^*, H_D^0] \}} d\tau \quad (9)$$

donde H_D^0 es la parte secular de H_D [$q=0$ en la Ec. (6)] y $H_{SR}^*(t)$ es el Hamiltoniano espín-red en la representación interacción,

$$H_{SR}^*(t) = \frac{1}{2} e^{i(H_S + H_R)t/\hbar} H_{SR} e^{-i(H_S + H_R)t/\hbar} \quad (10)$$

De acuerdo a la Eq. (7)

$$H_{SR}^*(t) = \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_q A_{lk}^q(t) \Delta F_{lk}^q(t) \quad (11)$$

$$\Delta F_{lk}^q(t) \equiv e^{iH_R t/\hbar} F_{lk}^q e^{-iH_R t/\hbar} - \overline{F_{lk}^q} = F_{lk}^q(t) - \overline{F_{lk}^q}$$

y

$$A_{lk}^q(t) = e^{iH_S t/\hbar} A_{lk}^q e^{-iH_S t/\hbar} \quad (12)$$

Por simplicidad, mantenemos la restricción *ii*) de la Sección 2, válida para tiempos de correlación cortos. Esta suposición implica aproximar $H_S \approx H_z$ en la evolución temporal de la ecuación:⁽¹³⁾

$$A_{lk}^q(t) = e^{iH_z t/\hbar} A_{lk}^q e^{-iH_z t/\hbar} = A_{lk}^q e^{i\omega q t} \quad (13)$$

Usando las Eqs.(11) y (13), es posible reescribir las Eqs.(8) and (9) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} T_{12}^{-1} &= \frac{-1}{2\hbar^2 \text{Tr}_s \{H_z^2\}} \times \\ &\sum_{lk'k''} \sum_{qq'} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Delta F_{lk}^q(\tau) \Delta F_{l'k'}^{q'} e^{i\omega \tau} \text{Tr}_s \{ [A_{lk}^q, H_z] [A_{l'k'}^{q'}, H_z] \}} d\tau \end{aligned} \quad (14)$$

y

$$\begin{aligned} T_{1D}^{-1} &= \frac{-1}{2\hbar^2 \text{Tr}_s \left\{ \left(\overline{H_D^0} \right)^2 \right\}} \times \\ &\sum_{lk'k''} \sum_{qq'} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\Delta F_{lk}^q(\tau) \Delta F_{l'k'}^{q'} e^{i\omega \tau} \text{Tr}_s \{ [A_{lk}^q, H_D^0] [A_{l'k'}^{q'}, H_D^0] \}} d\tau \end{aligned} \quad (15)$$

Incluyendo estas contribuciones, obtenemos:

$$T_{1D}^{-1} = T_{1D,nc}^{-1} + \frac{4\gamma^4 \hbar^2}{3N \sum_j F_j^{\circ 2}} \sum_q \sum_{kk'} J_{kk'}^q(\omega q) Tr_s \{ [A_{kk'}^q, \overline{H_D^o}] [A_{kk'}^q, \overline{H_D^o}] \}. \quad (21)$$

Estimemos la corrección proveniente de la Ec. (21) cuando incluimos un tercer espín del anillo bencénico. Como estamos interesados en los efectos que producen las FOD en la relajación del orden dipolar, conservamos sólo los términos con $q=1$:

$$\frac{4\gamma^4 \hbar^2}{3(F_{12}^{\circ 2} + F_{13}^{\circ 2})} J_{12,13}^1(\omega) \times Tr_s \{ [A_{kk'}^1, \overline{H_D^o}] [A_{kk'}^1, \overline{H_D^o}] \}. \quad (22)$$

Usando la relación $\theta_{13} = \theta_{12} - \pi/2$ y la aproximación de pequeñas amplitudes, es posible obtener:

$$J_{12,13}^1(\omega) \approx -J_{12,12}^1(\omega) \left(\frac{r_{13}}{r_{12}} \right)^3. \quad (23)$$

Calculando las trazas sobre los estados de espín, reescribimos la Ec. (22) como:

$$\frac{4\gamma^4 \hbar^2}{3(F_{12}^{\circ 2} + F_{13}^{\circ 2})} J_{12}^1(\omega) \left(\frac{r_{13}}{r_{12}} \right)^3 \times \left(\frac{63}{62} \overline{F_{12}^{\circ} F_{13}^{\circ}} + \frac{9}{64} \overline{F_{12}^{\circ} F_{23}^{\circ}} + \frac{9}{64} \overline{F_{13}^{\circ} F_{23}^{\circ}} + \frac{9}{32} \overline{F_{23}^{\circ 2}} \right) \quad (24)$$

Finalmente, usando las Ecs.(19) y (20), y adoptando nuevamente $S=0.48$,⁽²³⁾ es posible estimar que la contribución correlacionada representa menos del 0.4% del valor predicho por la Eq. (1). Esta estimación puede fácilmente extenderse para cualquier otro protón de los anillos.

Estos resultados, muestran claramente que las hipótesis ii) y iii) de la Sección 2 son demasiado restrictivas para explicar la dependencia con la frecuencia de T_{1D} en cristales líquidos nemáticos.

Vale la pena hacer un comentario final sobre la posibilidad de interacciones dipolares entre protones de los anillos y los grupos metilos en el PAA. Estas interacciones producen efectos apreciables en el espectro de este compuesto.⁽²⁵⁾ El espectro del PAA_{d6} es característico de pares de espines 1/2 acoplados, en cambio, el del PAA muestra una estructura más compleja. En principio, puede ocurrir que los protones de las colas adopten posiciones cercanas al "espín representativo" (espín 1 en la Fig. 3). En ese caso, las interacciones dipolares podrían dar origen a un valor apreciable del término independiente de la Eq. (21), teniendo en cuenta que las densidades espectrales tales como $J^{\circ}(\omega_D)$ podrían contribuir apreciablemente para las FOD si los movimientos correlacionados de más de dos espines son tenidos en cuenta.

4. Discusión

Los resultados obtenidos en este trabajo señalan que, desde el punto de vista de la teoría tradicional, la relajación del orden dipolar en PAA y PAA_{d6} es básicamente un problema de dos espines. La inclusión en la Ec. (21) de términos de autocorrelación debido a otros espines en el anillo bencénico, distintos del primer vecino, no tiene influencia apreciable. Esta característica de los resultados es consistente con los espectros de los protones⁽²³⁾. El espectro del PAA_{d6} consiste en el doblete característico de los pares de protones en posición *orto*, con cada componente desdoblada adicionalmente en un pequeño doblete asignado a las interacciones de los miembros del par con los restantes protones del anillo bencénico. Este desdoblamiento es muy débil, aproximadamente un orden de magnitud menor que el principal.

La influencia de las interacciones entre pares de protones en el segundo momento de la línea de absorción del PAA_{d6} fue estudiada por R. Dong *et al*⁽²⁵⁾. Estos autores mostraron que estas contribuciones son muy pequeñas. A partir de nuestra Ec. (21)) también se puede concluir que la contribución a T_{1D} proveniente de las interacciones entre pares del anillo bencénico es por lo menos un orden de magnitud menor que la contribución *intra-par*, en consistencia con los resultados para el segundo momento.

Los resultados experimentales muestran claramente que la aproximación usual de dos espines no es suficiente para dar cuenta de las marcadas discrepancias. Sin embargo, de acuerdo con la teoría básica existente, la inclusión de un número mayor de espines no trae aparejada una corrección notable. Entonces, el apartamiento de los datos experimentales del modelo usual debe, *necesariamente*, asociarse a otra clase de procesos no tenidos en cuenta en la teoría tradicional de relajación espín-red.

Como se mencionó en la Sección 3, la derivación de la Ec. (1) contiene la suposición de movimientos rápidos. Esta aproximación es válida cuando se cumple la condición $\omega_D \tau_c \ll 1$, siendo ω_D una frecuencia dipolar y τ_c un tiempo de correlación típico. Sin embargo, las FOD consisten en una superposición de modos hidrodinámicos sobreamortiguados, con tiempos de relajación en un rango amplio, ($10^{-4} - 10^{-9}$ s).

La condición anterior para los tiempos de relajación no se satisface para los modos más lentos, debido a lo cual, descartar las interacciones espín-espín durante el tiempo de vida de las fluctuaciones puede producir errores notables. La aproximación utilizada para deducir la Ec.(13) no está justificada y el Hamiltoniano dipolar H_D debe incluirse en el cálculo de la evolución temporal de los operadores de espín del Hamiltoniano espín-red. Para que un cálculo de este tipo sea fructífero, otras suposiciones del modelo tradicional deberían revisarse. La más importante es la representación de los grados de

libertad de la red por un proceso estocástico. Debido a que los nemáticos, al igual que los líquidos comunes, presentan un grado muy bajo de orden posicional, este tipo de modelo clásico para los movimientos moleculares debe, sin duda, constituir una buena aproximación. Sin embargo, su utilización implica asumir que toda la energía proveniente del sistema de espines se disipa instantáneamente, descartándose la existencia de interacción correlacionada entre espines y red. Debido a ello, es de esperar que bajo estas condiciones la inclusión de la dinámica microscópica de los espines durante los tiempos de vida de las fluctuaciones sólo represente un pequeño refinamiento de los resultados usuales de la teoría estocástica tradicional de orden débil de relajación espin-red.

En resumen, este trabajo muestra que es necesaria una profunda revisión del efecto que tienen las fluctuaciones hidrodinámicas en la relajación del orden dipolar en cristales líquidos.⁽²⁶⁾ Particularmente, el papel que juegan las interacciones spin-spin en la escala de tiempos, microscópicos debe investigarse cuidadosamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. Cecilia E. González por las interesantes discusiones. Este trabajo fue parcialmente financiado por CONICOR y SECYT (UNC)

Referencias

- [1] P. DeGennes and J. Prost, **The Physics of Liquid Crystals**, 2^a Edición (Oxford, Clarendon Press, 1993).
- [2] F. Noack, M. Notter, and W. Wiess, *Liq. Cryst.* **3**, 907 (1988).
- [3] V. Graf, F. Noack, and M. Stöhrer, *Z. Naturforsch.* **32a**, 61 (1977).
- [4] R.Y. Dong, **Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals** (Heidelberg, Springer, 1994).
- [5] R.L. Vold, W.H. Dickerson, and R.R. Vold, *J. Mag. Reson.* **43**, 213 (1981).
- [6] **Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals**, edited by J.W. Emsley (NATO ASI Series, 1985).
- [7] R. Kimmich, **Tomography, Diffusometry, Relaxometry** (Berlin, Springer, 1998).
- [8] R. Zamar, E. Anordo, O. Mensio, D. Pusiol, S. Becker and F. Noack, *J. Chem. Phys.*, **109**, 3, 1220 (1998).
- [9] R.G.C. McElroy, R.T. Thompson, and M.M. Pintar, *Phys. Rev. A* **10** (1), 403 (1974).
- [10] R. Blinc, M. Luzar, M. Vilfan, and M. Burgar, *J. Chem. Phys.* **63** (8), 3445 (1975).
- [11] J. Jeneer, P. Broekaert, *Phys. Rev.* **157**, 232 (1967).
- [12] A. Abragam, **The Principles of Nuclear Magnetic Resonance** (Oxford U.P. London 1961), Chap. VIII.
- [13] J. Jeneer, *Adv. in Mag. Reson.* **3**, 205 (1968).
- [14] M. Goldman, **Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids** (Clarendon, Oxford, 1970).
- [15] S.A. Becker, *Thesis*, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, (1996).
- [16] P. Pincus, *Solid State Commun.* **7**, 415 (1969).

- [17] J. Philippot, *Phys. Rev.* **133** (2A), 471 (1964).
- [18] D. Wolf **Spin Temperature and Nuclear-Spin Relaxation in Matter** (Clarendon Press, Oxford), (1979).
- [19] La misma expresión para T_{12} puede obtenerse sin usar la hipótesis de temperatura de espin. ^(12,20,21)
- [20] N. Bloembergen, E.M. Purcell, and R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [21] J.M. Deutch and I. Oppenheim, *Adv. in Magnetic Resonance* **3**, 43 (1968).
- [22] H. Lippman, *An. Physik.* **2**, 287 (1968).
- [23] J. C. Rowell, W. D. Phillips, L. R. Melby, and M. Panar, *J. Chem. Phys.* **43**, 3442 (1965).
- [24] J. Visintainer, E. Bock, R. Dong, and E. Tomchuk, *Canadian Journal of Physics* **53**, 1484 (1975).
- [25] Ronald Y. Dong, B. Nakka, and E. Tomchuk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **53**, 53 (1977).
- [26] O. Mensio y R. C. Zamar, *Anales de la AFA*, **8**, 138 (1996).