

ESTUDIO DE LA RELAJACION DIPOLAR EN CRISTALES LIQUIDOS TERMOTROPICOS.

E. Anoardo* y D. J. Pusiol**.

*Grupo de Resonancia Magnética Nuclear,
Facultad de Matemática Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba,
Laprida 854, 5000 Córdoba.*

Se presenta un análisis de la relajación espín-red en orden dipolar (T_{1D}) en un rango de frecuencias de Larmor de 6.4 a 69 MHz. en diferentes cristales líquidos termotrópicos, proponiéndose que las fluctuaciones. del ordenamiento orientacional constituyen el mecanismo de relajación dominante. Se compara este resultado con los estudios realizados de la relajación espín-red en orden Zeeman (T₁) en los mismos compuestos, los cuales demostrarían que las fluctuaciones de orden dominan tal relajación en frecuencias de Larmor del orden de los Khz, estableciéndose de esta manera una compatibilidad entre ambos resultados.

Diversas propiedades de la dinámica molecular en cristales líquidos han sido estudiadas mediante la técnica de resonancia magnética nuclear durante estos últimos años. Estos estudios revelaron la existencia de mecanismos de relajación colectivos, ausentes en sólidos cristalinos y líquidos isotrópicos.

Existen modelos de relajación para estos movimientos [1,2], que predicen una cierta dependencia del tiempo de relajación espín-red con la frecuencia de Larmor. Algunos investigadores creyeron encontrar estos comportamientos en el rango de frecuencias de los MHz [3-8]. Estos resultados contrastan con los estudios de dispersión de la relajación espín-red efectuados por medio de la técnica de RMN con ciclaje de campo magnético [9,10,11], la cual permitió identificar los movimiento colectivos en el rango de frecuencias de los KHz.

En este trabajo se complementa la información obtenida del análisis de la dispersión de la relajación espín-red en orden Zeeman, mediante el estudio de la relajación espín-red en orden dipolar. Esta técnica permite obtener información de la dinámica molecular de movimientos lentos, con la muestra inmersa en campos magnéticos correspondientes a frecuencias de Larmor del orden de los MHz. Los movimientos colectivos bajo estudio consisten en fluctuaciones térmicas del ordenamiento orientacional característico de las fases de cristal líquido, comunmente denominadas "fluctuaciones de orden". Se considera que las fluctuaciones térmicas del parámetro de orden contribuyen a la relajación espín-red a través de la

modulación de la interacción dipolar intramolecular; más específicamente, la interacción entre dos núcleos ubicados a lo largo de una molécula sufrirá perturbaciones debidas a la variación de la orientación del vector intermolecular respecto de la dirección del campo magnético externo. Pincus [1] y Blinc [2] desarrollaron independientemente un modelo para la densidad espectral $J_1(\omega)$ para el caso de fase nemática a partir de esta hipótesis, el cual predice una dependencia de esta función con ω de la forma $J_1(\omega) \propto \omega^{-1/2}$ si $R \ll \omega$; siendo $R = \Delta\chi H_0 / \eta$ donde $\Delta\chi$ es la parte anisotrópica de la susceptibilidad diamagnética, H_0 es el campo magnético externo y η es el coeficiente de viscosidad. Por otro lado, Vilfan y colaboradores [13] y Marqusee y colaboradores [14], proponen que en sistemas donde las moléculas están ordenadas en capas, como es el caso de la fase esméctica, la propagación de los diferentes modos de las fluctuaciones de orden están restringidas a los planos de las capas, es decir a dos dimensiones. Como consecuencia de este fenómeno, se encontró que $J_1(\omega) \propto \omega^{-1}$, en lugar de $\omega^{-1/2}$ como en el caso de los nematogénos, donde la propagación de las fluctuaciones de orden está restringida a una dimensión.

Las mediciones de T_{1D} se efectuaron en los siguientes cristales líquidos:

- i) HpAB: 4, 4' - DI (6-ALCOXI) AZOXIBENCENO.
- ii) 8CB: 4-CIANO-4'-8-ALQUILBIFENILO.
- iii) HAB: P-N-HEXILOXIAZOXIBENCENO.

El tiempo de relajación dipolar (T_{1D}) se midió utilizando la secuencia de pulsos de Jeener-Broekaert ($\pi/2|_0 - \pi/4|_{90} - \pi/4|_{90}$) [12]. En el HAB se estudió la dependencia del tiempo de relajación dipolar con la temperatura. Este estudio se efectuó en 10.5 MHz

* Becario CONICOR

** Investigador CONICET

utilizando la secuencia de Jeener-Brockaert y una secuencia modificada en la cual se sustituyó el primer pulso de $\pi/2$ por un pulso de $5\pi/2$ (figura 1). También se realizó el estudio en 6.4 MHz directamente con la secuencia modificada (figura 2).

En las tres muestras se estudió la dependencia del tiempo de relajación dipolar con la frecuencia de Larmor para diferentes temperaturas (figuras 3, 4, y 5). En estas últimas figuras se han incorporado rectas que permiten visualizar la dependencia de T_{1D} con la frecuencia de Larmor (ν). La ley $T_{1D} \propto \nu^{1/2}$ se observa en la fase nemática de los tres compuestos, sin embargo, contrariamente a lo esperado, también es observada en la fase esméctica del HpAB. Por otra parte, la ley $T_{1D} \propto \nu^1$ es claramente visible en la fase esméctica del 8CB.

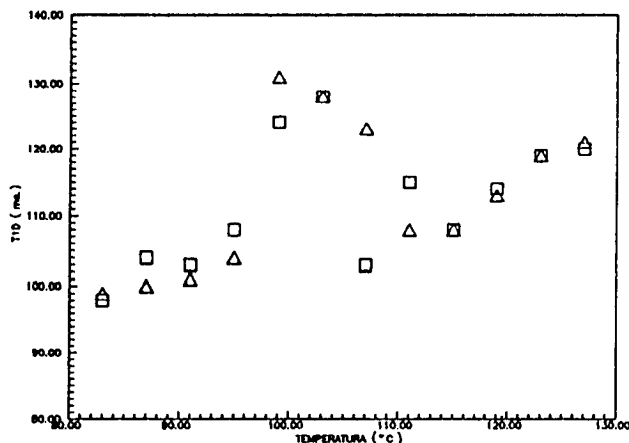


Figura 1: Dependencia del tiempo de relajación dipolar con la temperatura en el HAB, medidos con la secuencia de Jeener-Brockaert (Δ) y con la secuencia modificada (\square).

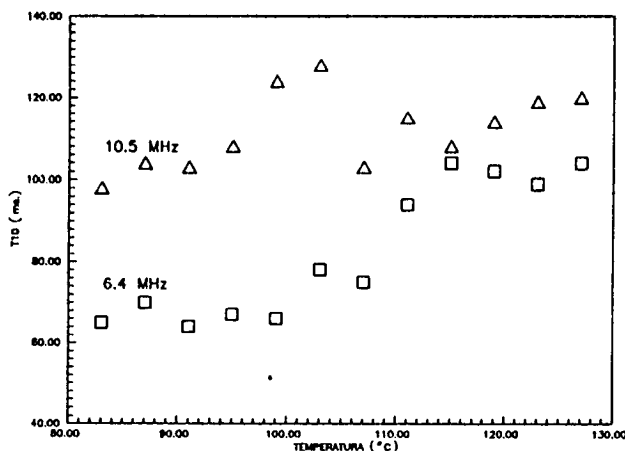


Figura 2: Dependencia del tiempo de relajación dipolar con la temperatura y con la frecuencia de Larmor en el HAB. Todos los valores fueron obtenidos con la secuencia modificada.

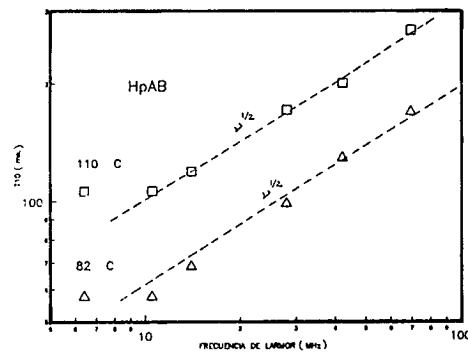


Figura 3: Dependencia del tiempo de relajación dipolar con la frecuencia de Larmor a diferentes temperaturas en el HpAB. Los valores correspondientes a 69, 42, 28 y 14 MHz, fueron medidos por D. Pusiol en Stuttgart.

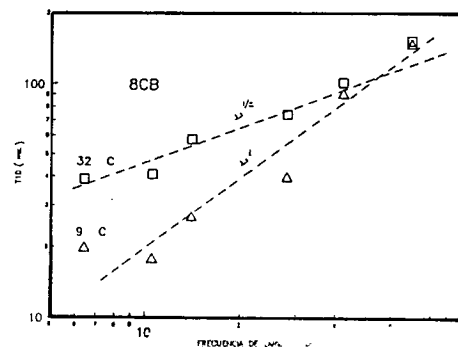


Figura 4: Dependencia del tiempo de relajación dipolar con la frecuencia de Larmor a diferentes temperaturas en el 8CB. Los valores correspondientes a 69, 42, 28 y 14 MHz, fueron medidos por D. Pusiol en Stuttgart.

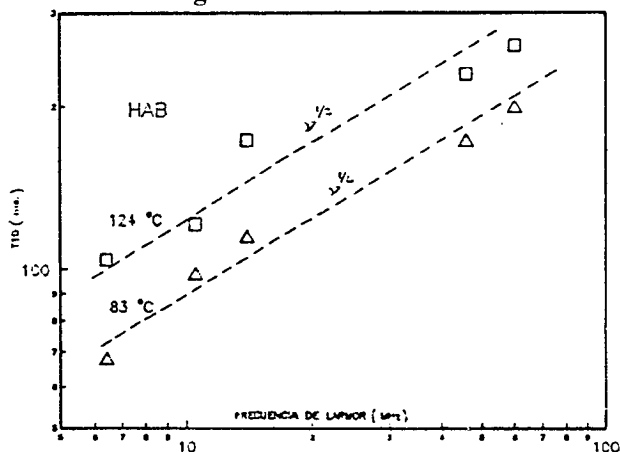


Figura 5: Dependencia del tiempo de relajación dipolar con la frecuencia de Larmor a diferentes temperaturas en el HAB. Se incluyen los datos presentados por Dong, Tomchuk y Bock en la referencia [10] para 60, 46 y 14 MHz.

Una observación experimental importante fue el hecho que, reemplazando el primer pulso por uno de $5\pi/2$, la altura del eco dipolar obtenida es mucho mayor; más aun, tal como puede verse en la figura 1, los valores obtenidos de T_{1D} en este caso, son coincidentes con los obtenidos mediante la secuencia de Jeener-Broekaert. El origen de este fenómeno podría residir en la inhomogeneidad del campo de RF aplicado a la muestra. Debido a que diferentes regiones estarían influenciadas por diferentes valores del campo de radiación, al aplicar un pulso el ángulo de rotación no quedaría perfectamente definido. Las regiones que estén afectadas por un campo de mayor intensidad darán origen a una componente de rotación rápida, mientras que aquellas regiones afectadas por campos más débiles provocarán una componente lenta respecto de la anterior. De esta manera, la magnetización en rotación se va dispersando en "abanico", siendo esta dispersión tanto mayor cuanto mayor es el tiempo que los espines estén en rotación, es decir, cuanto mayor es la duración del pulso de RF. Nótese que al existir un desfase o dispersión en la rotación, al cabo de un pulso de $\pi/2$ se ha originado una componente positiva y una negativa de la magnetización sobre la dirección del campo Zeeman, las que se anulan mutuamente; es decir, parte del orden Zeeman se transpasó a orden dipolar. Para el caso de un pulso de $5\pi/2$ este efecto es mucho mayor, aumentando de esta manera, la cantidad de transferencia de orden. Esto permite lograr un orden dipolar previo al pulso de $\pi/4$, obteniéndose así un aumento en la eficiencia.

Si se observa la figura 2, puede notarse que en el rango de temperaturas que va de 99 a 111°C, la curva correspondiente a 10.5 MHz experimenta un cambio de tendencia notable. Este fenómeno no es observado en las mediciones de Dong y colaboradores [15] en 14, 46 y 60 MHz, ni en la medición realizada en 6.4 MHz. Si bien este comportamiento podría estar asociado con la existencia de más de un proceso de relajación dipolar, la respuesta no es concluyente y queda pendiente para una posterior investigación.

En la figura 2 puede notarse la tendencia de T_{1D} a estabilizar su valor a partir de los 99°C (descendiendo en temperatura), fenómeno que coincide con los estudios de Dong y colaboradores a mayores frecuencias. Por otro lado es notable la disminución de T_{1D} al descender la temperatura, lo que estaría relacionado con el hecho de que las fluctuaciones de orden disminuyen también, y por lo tanto, los acoplamientos dipolares serán más fuertes, aumentando así la

efectividad de la relajación.

En el caso ideal, podría esperarse que T_{1D} sea independiente de la frecuencia de Larmor, bajo la suposición de que el sistema relaja en un campo efectivo igual al campo dipolar; sin embargo, los resultados experimentales contradicen esta suposición. Una posible justificación a la notable dependencia de T_{1D} con la frecuencia de Larmor podría estar vinculada al orden Zeeman remanente.

En la figura 5 se ve claramente que los valores experimentales de T_{1D}^{-1} para el HAB en la fase nemática dependen de la frecuencia como $\nu^{1/2}$, de donde puede inferirse que T_{1D} es proporcional a la densidad espectral $J_1(\omega)$ propuesta por Blich para las fluctuaciones de orden en el límite $\Delta\chi H_0^2 / 2\pi\eta \ll \nu$ [2]. Este resultado contradice las observaciones realizadas por Dong y colaboradores [15] (pese a involucrar sus propias mediciones), quienes proponen una dependencia de T_{1D} lineal con ν , de donde concluyen que T_{1D}^{-1} es proporcional a $J_1(\omega)$ para el límite $\Delta\chi H_0^2 / 2\pi\eta \gg \nu$. El origen de esta discrepancia puede atribuirse a un ajuste incorrecto de los datos de T_{1D}^{-1} como función de H_0^{-1} propuesto por Dong, ya que para frecuencias mayores de 14 MHz, es fácil la confusión entre una recta y la curva que ajustaría correctamente los puntos. Por el contrario, en un gráfico de $\ln T_{1D}$ vs $\ln \nu$, es fácil reconocer las pendientes de las rectas que representan la función proporcional a $\nu^{1/2}$ o ν^1 .

Tal como se mencionó anteriormente, el HpAB en la fase esméctica muestra una dependencia de T_{1D} con la frecuencia de Larmor que es característica de la fase nemática. Una posible explicación de este comportamiento estaría vinculada con el hecho que este compuesto presenta una fase esméctica C, mientras que el 8CB exhibe una fase esméctica A. En esta última, existen arreglos moleculares de estructura helicoidal que podrían restringir la propagación de las fluctuaciones de orden a una dimensión, provocando así una ruptura de la simetría bidimensional típica de los esmécticos.

Estudios efectuados mediante la técnica de ciclaje de campo magnético en cristales líquidos y membranas fosfolipídicas [9,10,11], revelaron una dependencia del tiempo de relajación espín-red (T_1) con la frecuencia de Larmor de la forma $\nu^{1/2}$ y ν^1 en un rango de frecuencias inferior al MHz. Por otro lado, tal como se mencionó, esta misma dependencia con la frecuencia de Larmor se encuentra para T_{1D} en el rango de frecuencias de 6.4 a 69 MHz. A partir de esta comparación, puede concluirse que el proceso de relajación dipolar es sensible a las fluctuaciones de

orden, pese a estar la muestra inmersa en un campo Zeeman intenso.

Brown y colaboradores postularon la existencia de una dependencia de T_1 con ν^1 en membranas fosfolipídicas (sistemas que presentan fases de cristal líquido con un arreglo molecular en capas similar a una fase esméctica) en un rango de frecuencias de 10 a 100 MHz [3-8]. Si este resultado fuese correcto, podría pensarse en una relación entre T_1 y T_{1D} de la forma $T_1/T_{1D} = C$ con C constante, ya que ambos tiempos de relajación dependerían de ν de la misma manera. Tal como se ilustra en las figuras 6 y 7 para el HpAB y el 8CB esto no ocurre. Si se comparan los datos expuestos en las figuras 6 y 7 con el modelo de Goldman para T_1/T_{1D} [16], se verifica que no existe una correspondencia, ya que el modelo falla en ambos casos.

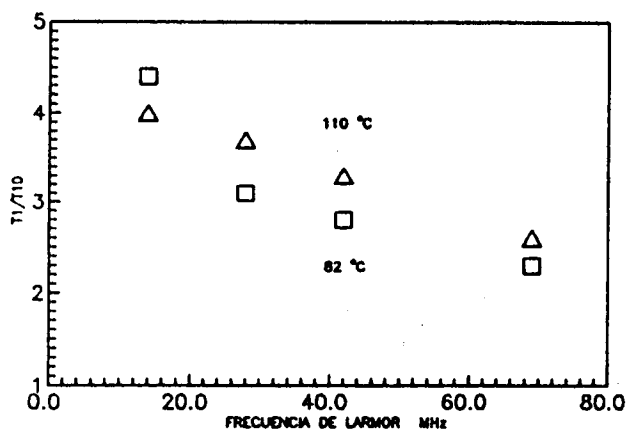


Figura 6: Dependencia de T_1/T_{1D} con la frecuencia de Larmor en el HpAB.

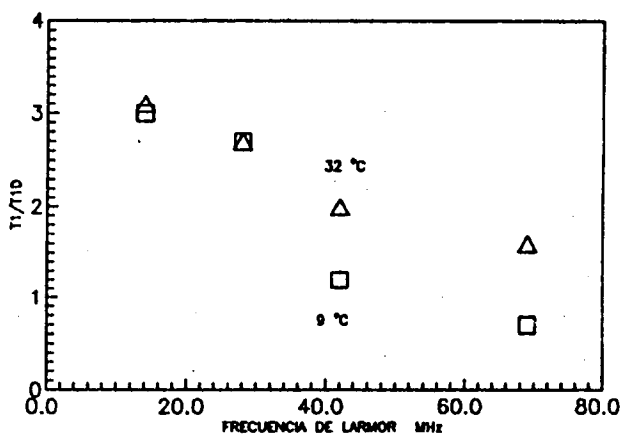


Figura 7: Dependencia de T_1/T_{1D} con la frecuencia de Larmor en el 8CB.

En un intento de hallar un modelo que describa correctamente el comportamiento de T_1/T_{1D} se partió de la ecuación $1/T_1 = (9/8) \gamma^4 h^2 [J_1(\omega) + J_2(2\omega)]$ para el tiempo de relajación espín red [17] y de la ecuación $1/T_{1D} = 27/8 \gamma^4 h^2 J_1(\omega)$, la cual se refiere al caso especial de movimientos isotrópicos caracterizados por un solo tiempo de correlación [18,19]. En el límite $\omega\tau \ll 1$ (movimientos rápidos), generalmente los procesos involucrados son isotrópicos, para los cuales se cumple la relación $J_2(2\omega) = 4J_1(\omega)$ [17], y por lo tanto: $T_1/T_{1D} = 3/5 = 0.6$. Para movimientos lentos es $\omega\tau \gg 1$ y, en particular, para las fluctuaciones de orden, $J_2(2\omega) = 0$ [2], de donde $T_1/T_{1D} = 3$. Se ve claramente que este modelo ajusta perfectamente los valores en ambos casos límites para el 8CB, sobre todo, en la fase nemática. Sin embargo, el modelo no reproduce satisfactoriamente los datos en ambas fases del HpAB. Una posible explicación para este comportamiento estaría relacionada con el rango de frecuencia en que las fluctuaciones de orden son el mecanismo de relajación dominante. A partir de los datos presentados por D. Pusiol y F. Noack [11], puede concluirse que en el caso del HpAB, la dependencia de T_1 con la ley $\nu^{1/2}$ se encuentra por encima de 10^4 Hz; mientras que en el 8CB la dependencia con $\nu^{1/2}$ ó ν^1 (según la fase), se extiende hasta un límite inferior de 10^3 Hz. De acuerdo con este resultado, podría inferirse que el modelo funciona correctamente cuando las fluctuaciones de orden dominan la relajación Zeeman en un rango de frecuencias de Larmor entre 10^3 y 10^4 Hz; además, esto implica que la relajación dipolar es sensible a movimientos moleculares dentro de este rango de frecuencia.

Es claro que el estudio de la relajación dipolar es capaz de brindar abundante información sobre los mecanismos de relajación espín red dominantes a bajas frecuencias, dejando todavía algunos puntos oscuros para una posterior investigación.

REFERENCIAS

- [1] P. Pincus, Solid State Commun. 7, 415 (1969).
- [2] R. Blinc, D. Hogenboom, D. O'Reilly y E. Peterson, Phys. Rev. Lett. 23, 969 (1969).
- [3] M. Brown, J. Magn. Reson. 35, 203 (1979).
- [4] M. Brown, J. Chem. Phys. 77, 1576 (1982).
- [5] M. Brown, A. Ribeiro y G. Williams, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 80, 4325 (1983).
- [6] M. Brown, J. Chem. Phys. 80, 2808 (1984).
- [7] M. Brown y G. Williams, J. Biochem. Biophys.

- Methods **11**, 71 (1985).
- [8] M. Brown, J. Ellena, C. Trindle y G. Williams, *J. Chem. Phys.* **84**, 465 (1986).
- [9] F. Noack, M. Notter y W. Weiss, *Liq. Cryst.* **3**, 907 (1988).
- [10] E. Rommel, F. Noack, P. Meier y G. Kothe, *J. Phys. Chem.* **92**, 2092 (1988).
- [11] D. Pusiol y F. Noack, *Liq. Cryst.* **5**, 377 (1989).
- [12] J. Jeener y P. Broekaert, *Phys. Rev.* **157**, 232 (1967).
- [13] M. Vilfan, R. Blinc, M. Luzar y M. Burgar, *J. Chem. Phys.* **63**, 3445 (1975).
- [14] A. Marqusee, R. Warner y K. Dill, *J. Chem. Phys.* **81**, 6404 (1984).
- [15] R. Dong, M. Wiszniewska, E. Tomchuk y E. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **27**, 259 (1973).
- [16] M. Goldman; *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*; Clarendon Press, Oxford (1961).
- [17] A. Abragam; *The Principles of Nuclear Magnetism*; Clarendon Press, Oxford (1961).
- [18] H. Spiess, *J. Chem. Phys.* **72**, 6755 (1980).
- [19] R. Vold, H. Dickerson y L. Vold, *J. Magn. Reson.* **43**, 213 (1981).