

DINÁMICA LENTA EN UN CRISTAL LÍQUIDO LIOTRÓPICO

C. R. Rodríguez[†], F. Vaca Chávez y D. J. Pusiol

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba
Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina
e-mail: ramiro@famaf.unc.edu.ar

A. M. Figueiredo Neto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo,
Caixa Postal 66318, C.E.P. 05315-970, São Paulo, SP. Brazil.

R.-O. Seitter, R. Kimmich

Universitat Ulm, Sektion Kernresonanzspektroskopie,
89069 Ulm, Germany

En este trabajo se presenta la primera evidencia experimental de fluctuaciones del director en la fase nemática de un cristal líquido liotrópico. El estudio fue realizado mediante la determinación de la relación de dispersión con la frecuencia de Larmor del tiempo de relajación espín-red en el rango de frecuencias de 2 KHz – 6.6 MHz. El sistema estudiado fue la mezcla ternaria: *laurato de potasio / 1-decanol / agua*. Los resultados muestran que en las fases nemáticas, las fluctuaciones del director son el mecanismo de relajación más efectivo en el rango de bajas frecuencias de Larmor (≤ 100 KHz). Por otro lado en el rango de altas frecuencias (> 100 KHz) se asignan dos mecanismos de relajación: *i*) reorientación molecular debido a la difusión traslacional sobre la superficie micelar y *ii*) intercambio molecular entre la micela y el *bulk*.

The first experimental evidence of director fluctuations in a micellar lyotropic nematic liquid crystal, studied by ^1H spin-lattice relaxation rate, is reported. The system is constituted by the ternary mixture: *potassium laurate / 1-decanol / water*. The experiment has been performed over a broad range of Larmor frequencies (2 KHz – 6.6 Hz). The results evidence that in the nematic mesophases, director fluctuations are responsible for the spin-lattice relaxation dispersion in the low Larmor frequency range (≤ 100 KHz). In the higher frequency range (> 100 KHz), two relaxation mechanisms are assigned: *i*) molecular reorientation by translational diffusion on the micellar surface, and *ii*) molecular exchange between the micelle and the bulk.

I. INTRODUCCIÓN

Los cristales líquidos⁽¹⁾ son estados intermedios de la materia entre sólidos y líquidos que, al mismo tiempo que macroscópicamente fluyen como líquidos, microscópicamente sus moléculas (o micelas) presentan orden orientacional. Esta característica se refleja también en las interacciones intermoleculares (intermicelares). Es aquí que aparecen efectos cooperativos tanto para determinar localmente la estructura, como en lo que respecta a la dinámica molecular.

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 macroscópico \mathbf{n}_0 es $\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle$.

El director $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ sufre reorientaciones térmicamente activadas que involucran movimientos cooperativos que relacionan a cientos o miles de moléculas⁽¹⁾ y que se describen mediante modos elásticos sobrearmortiguados. Nos referimos a las conocidas Fluctuaciones de Orden del Director (FOD).

El estudio de la dispersión con la frecuencia de Larmor, ν , del tiempo de relajación espín-red, $T_1(\nu)$, es el medio más adecuado para estudiar reorientaciones lentas en mesofases altamente anisotrópicas.

En el régimen de bajas frecuencias se encuentra la relación $T_1(\nu) \propto \nu^\rho$. Para el caso de cristales líquidos termotrópicos sólo dos valores de ρ fueron hallados: $\rho = 1$ en *esmécticos* y $\rho = 1/2$ en *nemáticos*⁽²⁾.

En el presente trabajo se estudia la dinámica lenta en las diferentes fases de un cristal líquido liotrópico nemático⁽¹⁾, constituido por: laurato de potasio (KL)/ 1-decanol (DeOH)/ agua pesada (D_2O), cuyos resultados muestran la primera evidencia experimental de fluctuaciones del director en la fase nemática de un cristal líquido liotrópico.

En el caso de cristales líquidos formados por micelas, la geometría de los agregados micelares depende de la concentración relativa de los componentes.

En la relación $[\text{KL}]/[\text{DeOH}] = 4$, el diagrama de fases exhibe tres mesofases nemáticas diferentes. Dos de

[†] Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

ellas son uniaxiales, llamadas calamítica (N_C) y discótica (N_D), dependiendo de si el director $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ se orienta paralela o perpendicularmente al campo magnético externo \mathbf{B} . La restante mesofase nemática es biaxial (N_B). Las fases mencionadas están rodeadas por una fase isotrópica de alta temperatura y otra (reentrante) de baja temperatura⁽³⁾. En todas estas mesofases, se encuentran dos regimenes de relajación correspondientes a diferentes tipos de movimientos moleculares, los cuales son: fluctuaciones del director para el régimen de bajas frecuencias y rotaciones de moléculas individuales para el de altas frecuencias.

II. EXPERIMENTAL

El Laurato de Potasio fue sintetizado y recristalizado a partir de ácido láurico e hidróxido de potasio. Las muestras fueron preparadas mezclando las moléculas anfífilicas (KL y DeOH) de tal manera que se mantuviese fija la relación $[KL]/[DeOH] = 4$. A partir de esto se agregó el agua deuterada (98 % de pureza) para obtener muestras con 66, 67 y 68 % wt de D_2O , y así explorar todas las fases nemáticas presentes en el diagrama de fases. Las mezclas preparadas fueron rotuladas TD1, TD2 y TD3, respectivamente. Todos los compuestos comerciales fueron adquiridos de Merk Co.

Las muestras TD1, TD2 y TD3 fueron medidas a $T = 30^\circ C$ en las fases N_B , N_C y N_C respectivamente.

Para cubrir la banda de frecuencias de Larmor en la medición de $T_1(\nu)$ ($2 \text{ KHz} \leq \nu \leq 6.6 \text{ MHz}$) se utilizó la técnica de Resonancia Magnética Nuclear con ciclaje rápido del campo magnético (cc-RMN)⁽⁴⁾. El error en la determinación de cada valor de T_1 es menor al 10 %. En el caso de la medición de la temperatura de la muestra, esta se obtuvo con un error de $0.2^\circ C$.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1, 2 y 3 muestran las relaciones de dispersión correspondientes a los protones de las micelas.

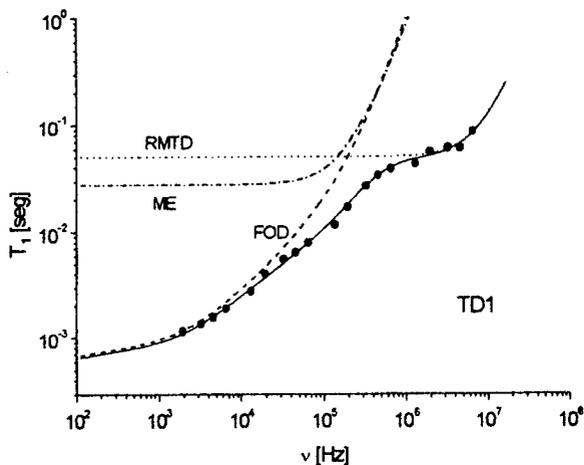


Figura 1: Relación de dispersión para TD1 (fase N_B) con las contribuciones individuales de los tres procesos involucrados en la relajación.

A partir de los resultados, se encuentran dos rangos de relajación correspondientes a diferentes tipos de movimientos moleculares.

En el régimen de baja frecuencia, $2 \text{ KHz} \leq \nu \leq 100 \text{ KHz}$, se observa la relación $T_1(\nu) \propto \nu^\rho$, con $\frac{1}{2} \leq \rho \leq 1$. En el régimen de alta frecuencia, es decir $\nu > 100 \text{ KHz}$, $T_1(\nu)$ es gobernado por movimientos individuales.

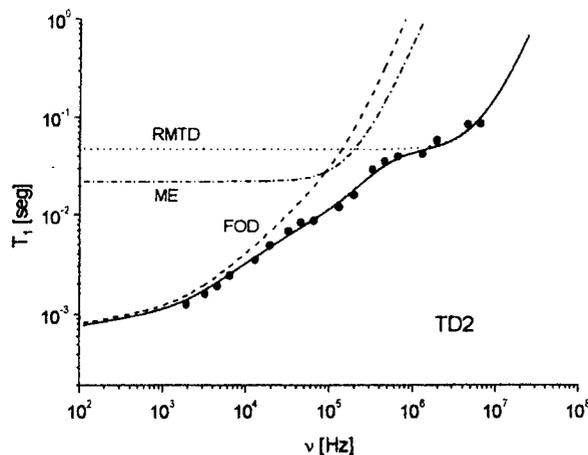


Figura 2: Relación de dispersión para TD2 (fase N_C) con las contribuciones individuales de los tres procesos involucrados en la relajación.

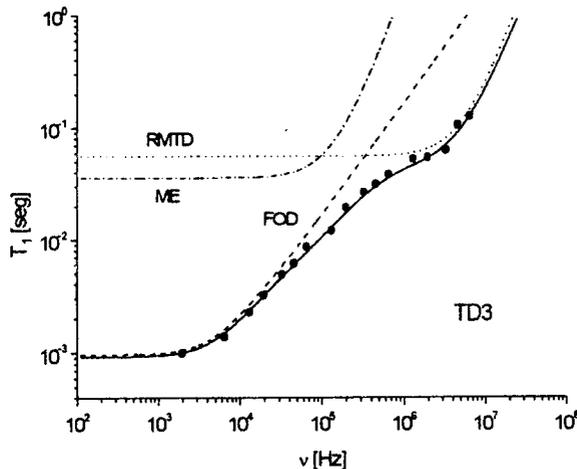


Figura 3: Relación de dispersión para TD3 (fase N_C) con las contribuciones individuales de los tres procesos involucrados en la relajación.

Modelos de relajación

Tanto para cristales líquidos termotrópicos nemáticos como esmécticos, las teorías de relajación han sido experimentalmente comprobadas⁽²⁾. En el caso de la mezcla liotrópica binaria formada por KL y H_2O , la cual no posee fases nemáticas, Kühner y otros⁽⁵⁾ analizaron los resultados mediante los modelos desarrollados para nemáticos. De la misma manera, en el presente trabajo, se utilizaron los modelos para cristales líquidos termotrópicos. A continuación se discuten los aspectos relevantes de la teoría de relajación de manera de mostrar

que es posible utilizarla en el caso de la mezcla ternaria liotrópica, donde las micelas (no las moléculas) son las unidades que forman la fase nemática del cristal líquido. Un análisis más detallado se encuentra en el libro de R. Dong⁽⁶⁾.

Definamos dos sistemas de coordenadas cartesianas: $D(X,Y,Z)$ (sistema laboratorio) y $d(\alpha,\beta,\gamma)$ (sistema micelar)⁽⁷⁾, tal que Z_D y γ estén orientados a lo largo de \mathbf{n}_o y $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, respectivamente.

El tiempo de relajación spín-red puede ser obtenido mediante la relación⁽⁸⁾

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} \left(\frac{\gamma^2 \eta}{r^3} \right)^2 [J_1(\nu) + J_2(2\nu)] \quad (2)$$

donde r es la distancia internuclear y $J_1(\nu)$ y $J_2(2\nu)$ son las densidades espectrales⁽⁹⁾.

Considerando $\mathbf{n}_o \parallel Z$ (en presencia de un campo \mathbf{B}) las fluctuaciones en un punto \mathbf{r} pueden ser descritas por $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r},t)$, cuyas componentes son $\delta n_\beta(\mathbf{r},t)$ ($\beta = X,Y$). A partir de esto, $\mathbf{n}(\mathbf{r},t)$ puede ser expresado como

$$\mathbf{n}(\mathbf{r},t) = \mathbf{n}_o + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r},t).$$

Con lo cual la densidad espectral es^(10,11)

$$J_1(\omega_o) = \frac{S^2}{r^6} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta\mathbf{n}(\mathbf{r},0), \delta\mathbf{n}(\mathbf{r},t) \rangle e^{-i\omega_o t} dt \quad (2)$$

donde S es el parámetro de orden nemático y $\omega_o = 2\pi\nu$.

Escribiendo $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r},t)$ en una base apropiada en el espacio recíproco, y suponiendo una relajación exponencial para los modos transversales desacoplados $\delta n_\alpha(\mathbf{q})$ ($\alpha = 1,2$), obtenemos⁽¹⁾

$$\delta n_\alpha(\mathbf{q},t) = \delta n_\alpha(\mathbf{q},0) \exp\left[-\frac{|t|}{\tau_\alpha(\mathbf{q})}\right],$$

donde

$$\tau_\alpha^{-1}(\mathbf{q}) = \frac{K_\alpha(\mathbf{q})}{\eta_\alpha(\mathbf{q})}, \quad (3)$$

K_α y η_α son la constante elástica y la viscosidad efectiva, respectivamente.

A partir de la ec. (2) se obtiene una relación de dispersión, la cual puede ser escrita en la forma

$$T_1^{-1} \propto \nu^{-\rho} \quad \text{con } \frac{1}{2} \leq \rho \leq 1.$$

En el caso de liotrópicos la difusión traslacional de las micelas⁽¹²⁾ D_{mic} debe ser incluida en la ec. (3), es decir

$$\tau_\alpha^{-1}(\mathbf{q})_{ef} = \frac{K_\alpha(\mathbf{q})}{\eta_\alpha(\mathbf{q})} + D_{mic} \quad (4)$$

A partir de esto, las frecuencias de corte alta y baja se definen como⁽¹¹⁾

$$\nu_j = \tau_\alpha^{-1}(\mathbf{q})_{ef} \frac{q_j^2}{2\pi}$$

con $q_j = \frac{2\pi}{\lambda_j}$ y $j = H$ (alta frecuencia) o C (baja frecuencia).

Análisis de datos

Como regla general, los datos experimentales son analizados asumiendo que en el rango de bajas frecuencias ($\nu \leq 100$ KHz) las FOD son el mecanismo

dominante de relajación, mientras que para altas frecuencias ($\nu \geq 100$ KHz) se tienen movimientos individuales (MI):

$$T_1^{-1}(\nu) = T_{1(FOD)}^{-1}(\nu) + T_{1(MI)}^{-1}(\nu)$$

El término correspondiente a las fluctuaciones de orden local es⁽¹³⁾

$$\frac{1}{T_{1(FOD)}} = A [1 - G_1(\nu, \nu_C) - G_2(\nu, \nu_H)] \nu^{1/2}$$

con A constante, ν_C y ν_H son las frecuencias de corte baja y alta, respectivamente, y

$$G_1(x) = \frac{1}{\pi} \left[ar \operatorname{tg} \left(\frac{\sqrt{2x}}{x-1} \right) + ar \operatorname{tgh} \left(\frac{\sqrt{2x}}{x+1} \right) - \Theta(x-1) \right]$$

$$G_2(y) = \frac{1}{\pi} \left[ar \operatorname{tg} \left(\frac{\sqrt{2y}}{y-1} \right) + ar \operatorname{tgh} \left(\frac{\sqrt{2y}}{y+1} \right) - \Theta(1-y) \right]$$

$$x = \nu/\nu_C \quad y = \nu/\nu_H$$

$$\Theta(z) = \begin{cases} 1 & \text{si } z \geq 0 \\ 0 & \text{si } z < 0 \end{cases}$$

El término correspondiente a los movimientos individuales es

$$T_{1(MI)}^{-1}(\nu) = \Phi L_1(\nu, \tau_1) + \Omega L_2(\nu, \tau_2)$$

$$L_i(\nu, \tau_i) = \tau_i \sum_{p=1}^2 \frac{p^2}{1 + \left(\frac{1}{3} p \pi \nu \tau_i \right)^2} \quad i = 1, 2.$$

con Φ , Ω constantes y τ_i tiempos de correlación correspondientes a las reorientaciones.

En el rango de bajas frecuencias se encontraron valores similares para el exponente $\rho = 0.63$ para TD1 en la fase N_B y $\rho = 0.65$ para TD2 en la fase N_C . Este resultado indica que la anisotropía de las fluctuaciones orientacionales, dentro del error experimental, es casi tridimensional (3D), o sea nemática.

A medida que aumenta la concentración de agua, $\rho = 1$ (TD3). Este valor es característico de las FOD bidimensionales (2D), o sea esméctica. Esto es consistente con el llamado *orden pseudo-lamelar* presentado por Galerne y otros⁽⁷⁾. Este modelo puede ser aplicado cuando $\rho > 0.5$.

A partir de esto podemos decir que el paso de fluctuaciones 3D a 2D es sensible a la cantidad de agua entre las micelas.

Comparando las muestras TD2 y TD3, ambas corresponden a la fase N_C , observamos que presentan notables diferencias en el valor de ρ . Esto indica que a pesar de estar en la misma fase, las FOD sufren un cambio drástico en la dimensionalidad a medida que la concentración de agua aumenta.

A partir de los valores de $K \sim 10^{-6}$ dyn⁽¹⁴⁾, $\eta \sim 1$ poise⁽¹⁵⁾ y $D_{mic} \sim 10^{-6}$ cm²/seg⁽¹²⁾, se calcularon λ_C y λ_H (ver Tabla 1). Identificando λ_C con la longitud de correlación, ξ_m , se observa que son del mismo orden que las longitudes de correlación típicas característica de la birrefringencia inducida, medida en la misma mezcla liotrópica⁽¹⁵⁾.

TABLA 1

Muestra/Fase	TD1/ N_{BX}	TD2/ N_C	TD3/ N_C
Δ [seg ^{3/2}]	2.4×10^4	1.5×10^4	6×10^3
Φ [seg ⁻²]	1.4×10^7	1.1×10^7	8.1×10^6
Ω [seg ⁻²]	5.4×10^5	7.5×10^5	3.3×10^5
ρ	0.63	0.65	1
ν_C [Hz]	1.8×10^3	1.6×10^3	3.7×10^3
ν_H [Hz]	2.7×10^5	2.7×10^5	
$\xi_m = \lambda_C$ [cm]	8.5×10^{-5}	8.9×10^{-5}	5.8×10^{-5}
λ_H [cm]	6.8×10^{-6}	6.8×10^{-6}	
τ_1 [seg]	7×10^{-8}	9×10^{-8}	1.1×10^{-7}
τ_2 [seg]	3.3×10^{-6}	4×10^{-6}	4.2×10^{-6}

Tabla 1: Valores de los parámetros obtenidos en los ajustes de las curvas obtenidas.

En la misma fase N_C (TD2 y TD3 a 30 °C) λ_C decrece cuando aumenta la concentración de agua, lo cual es de esperar ya que, a medida que crece la cantidad de agua intermicelar las interacciones entre las micelas disminuye.

La frecuencia de corte alta se determinó para TD1 y TD2. A partir de esta, se encuentra que el valor de λ_H es del orden de algunas micelas ($\sim 600 \text{ \AA}$).

En el rango de alta frecuencia fueron asignados dos mecanismos de relajación con tiempos de correlación τ_1 y τ_2 .

El valor de τ_1 permanece prácticamente constante para las concentraciones de agua estudiadas. Este tiempo se asocia a la relajación producida por la reorientación mediada por difusión traslacional (RMTD) de las moléculas anfifílicas en la superficie micelar.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el tiempo de vida medio de las moléculas en las micelas es de $1 \mu\text{s}$ ⁽¹⁶⁾, τ_2 puede ser asociado al proceso de reorientación de las moléculas anfifílicas durante el intercambio entre la micela y el *bulk* (ME).

Referencias

- 1- P. G. de Gennes, J. Prost, *The physics of the liquid crystals*, Clarendon Press, Oxford, 2nd Edition (1993).
- 2- F. Noack, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, London (1998).
- 3- A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert and Y. Galerne, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3737 (1995).
- 4- R.-O. Seitter, R. Kimmich, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, London (1998).
- 5- W. Kühner, E. Rommel, F. Noack and P. Meier, *Z. Naturforsch.*, **42a**, 127 (1987).
- 6- R. Y. Dong, *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid crystals*, Heidelberg Springer 1994.
- 7- Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, L. Libert, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1851 (1987).
- 8- N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
- 9- A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
- 10- R. Blinc, M. Luzar, M. Vilfan, M. Burgar, *J. Phys. Chem.*, **63**, 3445 (1975).

- 11- R. Blinc, *NMR Basic Principles Progress*, **13**, 377 (1976).
- 12- B. Halle, P.-O. Quist, I. Furó, *Phys. Rev. A*, **45**, 3763 (1992).
- 13- J. Struppe, F. Noack, G. Klose, *Z. Naturforsch.*, **52a**, 681 (1997).
- 14- T. Kroin, A.J. Palangana and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A*, **39**, 5373 (1989).
- 15- P. R. Fernandes, A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E*, **56**, 6185 (1997).
- 16- J. N. Israelachvili, in *Intermolecular and Surface Forces*, Acad. Press, London (1992).