

Dependencia con la temperatura de la longitud de coherencia de las fluctuaciones de orden del director en fases nemáticas termotrópicas

F. Vaca Chávez^{†*} y D. Pusiol[§]

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

En el presente trabajo se determina la evolución con la temperatura de la longitud de coherencia local de cristales líquidos termotrópicos en la fase nemática. Para ello, se mide la relación de dispersión con la frecuencia de Larmor del tiempo de relajación spin-red en el rango de frecuencia de $10^2 - 10^8$ Hz. Se discute el significado físico, y su comportamiento con la temperatura, del *plateau* observado a bajas frecuencias.

The temperature evolution of the nematic local coherent length is measured from the NMR Larmor frequency dispersion of the spin-lattice relaxation in $10^2 - 10^8$ Hz range. The physical significance of the commonly plateau at low Larmor frequencies, in liquid crystalline nematic mesophases, is discussed from the temperature behavior of the relaxometry profiles.

I. INTRODUCCIÓN

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

En la fase *nemática*, estos sistemas -al igual que los líquidos ideales- no presentan orden traslacional, pero poseen ordenamiento en la dirección del mayor eje molecular -ordenamiento nemático-.

Microscópicamente, la dinámica molecular lenta, es decir $\tau_c > 10^{-6}$ seg., se caracteriza por involucrar movimientos cooperativos que relacionan a cientos o miles de moléculas⁽¹⁾. Nos referimos a las conocidas "fluctuaciones de orden del director" (OFD). Esto es: el Director (vector unitario que representa la anisotropía orientacional local) sufre reorientaciones térmicamente activadas y que se describen por modos elásticos sobreamortiguados. Estas características dinámicas determinan, a su vez, propiedades macroscópicas útiles para las más variadas aplicaciones tecnológicas.

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 particular, en estos compuestos, la medición de $T_1(\nu)$ en un amplio rango permite, en los casos favorables,

separar efectos dinámicos, tales como rotaciones anisotrópicas y difusión traslacional.

En la escala de tiempos correspondientes a los movimientos lentos (es decir, $\nu \leq 10^6$ Hz) $T_1(\nu)$ es proporcional a $\nu^{-1,2}$, siendo las fluctuaciones del orden nemático local las que aportan el mecanismo para la relajación espín-red más efectivo^(3,4).

Por debajo de una cierta frecuencia de corte ν_c , cuyo vector de onda coincide con la longitud de coherencia de los modos hidrodinámicos reorientacionales o OFD, el perfil de $T_1(\nu)$ define un *plateau*. Se asigna este comportamiento a dos efectos:

i) el campo magnético local en el que se encuentran los protones resonantes da una cota inferior en la frecuencia de precesión, entonces cuando el campo Zeeman aplicado es menor que dicho campo local, este prevalece y en consecuencia el tiempo de relajación permanece fijo. De esta manera, T_1 es independiente del campo Zeeman aplicado, con lo cual dicho plateau aparece. Por lo tanto, la frecuencia de corte es una medida del campo local promedio;

ii) el sobreamortiguamiento de los modos permitidos para las fluctuaciones del orden local, el cual selecciona el T_1 efectivo cuyo vector de onda es menor que un cierto máximo.

Por debajo de la frecuencia de corte, la longitud de onda de los modos permitidos es mayor que una cierta longitud de coherencia, ξ , determinada por el sobreamortiguamiento de los modos hidrodinámicos reorientacionales.

[†]Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

^{*}Becario de CONICET.

[§] Investigador de CONICET.

Dentro de un volumen determinado por ξ , los movimientos moleculares se describen por una dinámica lenta cooperativa.

Esta longitud de coherencia se obtiene experimentalmente por la posición espectral del plateau a través de la relación⁽⁵⁾

$$\xi^2 = \frac{2\pi K}{\eta v_c} \quad (1)$$

donde K es la constante elástica efectiva y η es la viscosidad efectiva.

En las mediciones de $T_1(v)$, aproximándose a la transición de fase nemática-isotrópica, se pueden esperar dos comportamientos contradictorios de la frecuencia de corte:

i) si la hipótesis de que el campo local fija el valor de T_1 es válida, entonces el aumento de las fluctuaciones moleculares, producidas por el incremento de la temperatura, promedia el campo magnético local. De esta forma, la frecuencia de corte debería disminuir a medida que la temperatura aumenta.

ii) Por el contrario, si la frecuencia de corte es producida por el sobreamortiguamiento de los modos de OFD, uno puede esperar que v_c aumente -debido a que la longitud de coherencia disminuye- cuando la temperatura se incrementa.

En este trabajo se analiza el comportamiento con la temperatura de ξ para la fase nemática del butylciclohexano (4-PCH).

A medida que nos acercamos a la temperatura del punto claro (transición de fase nemática-isotrópica), se observa el corrimiento espectral de v_c hacia las frecuencias altas. Esto implica que a media que se desvanece el ordenamiento local nemático, al mismo tiempo se pierde longitud de coherencia.

II. EXPERIMENTAL

El compuesto utilizado (butylciclohexano) fue adquirido de Merk Co., recristalizado y purificado por fusión local en el estado sólido. Los portamuestras de vidrio de 10 mm de diámetro y 12 mm de longitud se llenaron con la muestra purificada y se sellaron al vacío.

Para cubrir la banda de frecuencias de Larmor de 10^2 a 10^8 Hz, se utilizaron las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear convencional (c-RMN) y con ciclaje rápido del campo magnético (cc-RMN)⁽⁶⁾. Por encima de los 10 MHz se usó un espectrómetro convencional pulsado de frecuencia variable, mientras que para frecuencias menores se utilizó un espectrómetro de ciclaje rápido de campo magnético. Con ambos espectrómetros, el error en la determinación de cada valor de T_1 es menor al 10 %. La temperatura de la muestra se obtuvo con un error de 0.2 °C.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Generalmente, T_1 en el rango de frecuencias bajas ($\nu \leq 10^6$ Hz) está dominado por las fluctuaciones de orden del director. Este comportamiento se describe en términos de la relación $T_1 \propto \nu^{1/2}$. En el rango de frecuencias

superior a 10^6 Hz, la relación de dispersión presenta movimientos moleculares, tales como rotaciones (Rot) y traslaciones (autodifusión, SD). El valor total de T_1^{-1} está originado por la superposición de estos tres procesos, lo cual puede expresarse de la forma:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1OFD}} + \frac{1}{T_{1Rot}} + \frac{1}{T_{1SD}} \quad (2)$$

Donde:

a) El término correspondiente a las fluctuaciones de orden local es⁽⁷⁾

$$\frac{1}{T_{1OFD}} = A [1 - G(\nu, v_c)] \nu^{1/2}$$

con $A =$ constante y

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

$$x = \frac{\nu}{v_c} \quad \Theta(z) = \begin{cases} 1 & \text{si } z \geq 0 \\ 0 & \text{si } z < 0 \end{cases}$$

b) El término correspondiente a la rotación⁽⁸⁾

$$\frac{1}{T_{1Rot}} = \frac{3}{2} B \tau_{\perp} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{p^2}{1 + (p\pi\nu\tau_{\perp})^2}$$

con $B =$ constante y τ_{\perp} : tiempo de reorientación alrededor del eje molecular corto.

c) El término correspondiente a la autodifusión es⁽⁹⁾

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

con $C =$ constante y

$$F(y) = \left(\frac{y}{2} - \frac{1}{y} \right) \operatorname{sen} y, \quad H(y) = \left(\frac{y}{2} + \frac{1}{y} + 2 \right) \cos y$$

$$y \equiv \sqrt{p 12 \pi \nu \tau_D}$$

Las mediciones en el 4-PCH fueron obtenidas por encima y por debajo de la temperatura de transición de fase nemática-isotrópica.

En la Figura 1 se muestra en comportamiento de T_1 con la temperatura en el compuesto estudiado. En ésta se observa un aumento de la frecuencia de corte con la temperatura.

TABLA I

T [°C]	A [seg ^{3/2}]	v_c [kHz]	B [seg ^{3/2}]	τ_{\perp} [seg]	C [seg ^{-3/2}]	τ_D [seg]
29	9.0×10^3	6.5	1.0×10^9	3.8×10^{-9}	1.7×10^{10}	3.5×10^{-10}
31	9.0×10^3	8.0	1.1×10^9	3.3×10^{-9}	1.3×10^{10}	3.5×10^{-10}
38	1.0×10^4	300	9.1×10^9	4.0×10^{-9}	1.8×10^{10}	1.8×10^{-10}
39	8.1×10^3	500	7.7×10^9	7.5×10^{-9}	7.5×10^9	4.0×10^{-10}
41	1.2×10^4	8000	7.2×10^8	7.6×10^{-9}	7.2×10^9	4.0×10^{-10}
59	-	-	1.3×10^9	4.0×10^{-9}	8.0×10^9	3.0×10^{-10}

Tabla 1: Valores de los parámetros obtenidos en los ajustes, según la eq. (2), de las curvas de la Fig. 1.

Esto significa que la longitud de coherencia disminuye con el incremento de la temperatura, o sea que desaparece el ordenamiento local nemático.

En la Fig. 2 se observa la relación de dispersión para el 4-PCH en la fase nemática a 31 °C y las correspondientes contribuciones individuales de los tres procesos involucrados en la relajación, de acuerdo con la eq. (2). En la Tabla I están los valores de los parámetros obtenidos de los ajustes correspondientes para cada curva de $T_1(\nu)$ mostradas en la Fig. 1.

Las longitudes de coherencia de los modos colectivos fueron estimadas utilizando la eq. (1). Los valores obtenidos para el 4-PCH están listados en la Tabla II. Para este compuesto, $K = 8.0 \times 10^{-12} \text{ N}^{(10)}$, $\eta = 14 \times 10^{-3} \text{ Pa. s.}^{(11)}$ y la temperatura de transición de fase nemática-isotrópica es, aproximadamente, 41 °C.

TABLA 2

Temp. [°C]	ν_c [Hz]	ξ [Å]
29	6.5×10^3	7430
31	8.0×10^3	6700
38	3.0×10^5	1090
39	5.0×10^5	847
41	8.0×10^6	212

Tabla II: Variación de la longitudes de coherencia con la temperatura para el 4-PCH.

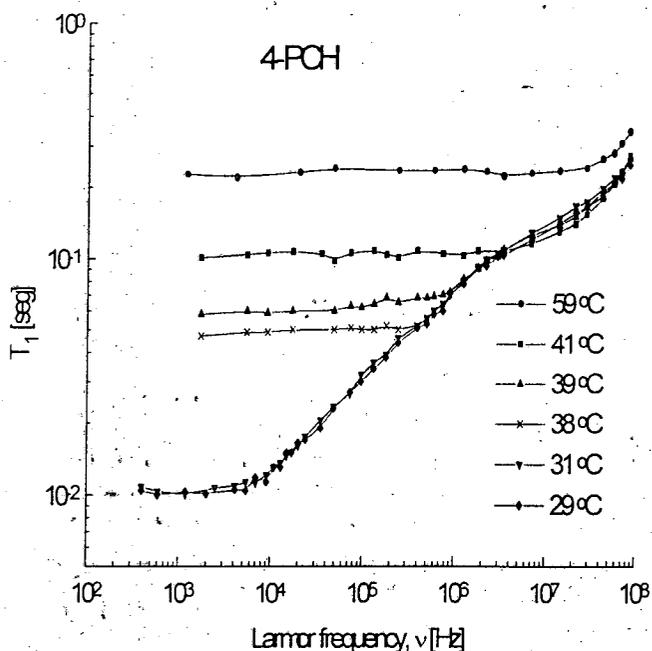


Figura 1. Comportamiento con la temperatura de la relación de dispersión con la frecuencia de Larmor del tiempo de relajación spin-red en el 4-PCH.

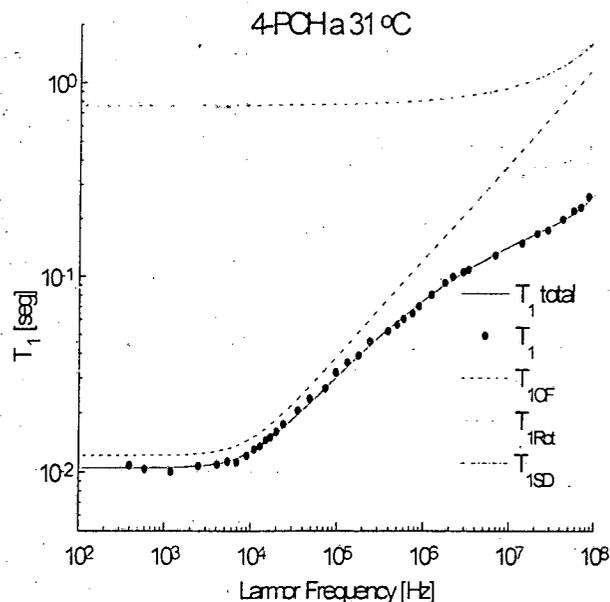


Figura 2: Relación de dispersión para el 4-PCH en la fase nemática a 31 °C con las contribuciones individuales de los tres procesos involucrados en la relajación.

IV. CONCLUSION

De los resultados obtenidos, observamos que la frecuencia de corte aumenta a medida que la temperatura se incrementa. A partir de esto podemos concluir que en el cristal líquido 4-PCH, el plateau, en la relación de dispersión con la frecuencia de Larmor del tiempo de relajación spin-red, está producido por una selección de vectores de onda permitidos en las OFD, en lugar de estar causado por el campo magnético local.

Referencias

- 1- P. G. De Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1974).
- 2- R. Kimmich, *Bull. Magn. Res.*, **1**, 195 (1980); F. Noack, *Prog. NMR Spectrosc.*, **18**, 171 (1986).
- 3- P. Piñcus, *Solid State Commun.*, **7**, 415 (1969).
- 4- R. Blinc, D. Hagenboom, D. E. O'Reilly, and E. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 969 (1969).
- 5- V. Graf, F. Noack, M. Stohrer, *Z. Naturf. (a)*, **32**, 61 (1986); R. Blinc, M. Vilfan, M. Luzar, J. Seliger, V. Zagar, *J. Chem. Phys.*, **68**, 303 (1978).
- 6- Anardo E. and Pusiol D., *Phys. Rev. Lett.*, **76** (21), 3983 (1996).
- 7- Blinc R., Hadenboom D., O'Reilly D. and Petersen E., *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 969 (1969).
- 8- Dong R., *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, Heidelberg, Springer (1994).
- 9- Vilfan M. and Zumer S., *Phys. Rev. A*, **17**, 424 (1986).
- 10- N. Schad, G. Baur, and G. Meier, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2770 (1986).
- 11- J. Parneix, and A. Chapoton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **78**, 115 (1981).