

# **Campos Locales en Cristales Líquidos Termotrópicos: su Influencia en Estudios por RMN**

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO ANTE LA  
FACULTAD DE MATEMATICA ASTRONOMIA Y FISICA  
PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR EN FISICA

Por  
Rodolfo Acosta

Director: Daniel J. Pusiol  
Abril 16, 2002

## Resumen

En esta Tesis se presenta un análisis de la influencia de las interacciones dipolares en la adiabaticidad del proceso de demagnetización en un experimento por ciclado de campo magnético. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para discernir los movimientos colectivos particularmente en fluidos complejos. Centramos nuestro enfoque al caso de los cristales líquidos termotrópicos, en los cuales se observan discrepancias en las mediciones para frecuencias de Larmor muy bajas en estudios presentados por distintos autores.

Encontramos que las condiciones de adiabaticidad en la demagnetización en general no pueden ser satisfechas en este tipo de compuestos. Proponemos la utilización de una secuencia multipulso para evaluar la intensidad de los acoples dipolares de una manera rápida.

Debido a las características de los electroimanes utilizados en espectrómetros de ciclado de campo magnético, éstos disipan una considerable potencia en cada ciclo, por ello se debe introducir un tiempo de espera para refrigerar al mismo. Compuestos como los cristales líquidos, que presentan una gran susceptibilidad magnética, se reorientan de modo rápido frente a cambios en la orientación de campos magnéticos externos. Evaluamos la influencia en el período en el cual se quita el campo Zeeman y encontramos que para las escalas de tiempo utilizadas no se presenta un desorden molecular. Proponemos un experimento novedoso para evaluar el desorden que las fluctuaciones térmicas introducen en un cristal líquido a campo cero.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Cristales Líquidos Termotrópicos</b>	<b>9</b>
2.1	Clasificación de Cristales Líquidos Termotrópicos . . . . .	9
2.2	Sistemas Estudiados . . . . .	11
2.3	Parámetro de Orden Nemático . . . . .	12
2.4	Influencia de la Interacción Dipolar en la Forma de Línea de RMN . . . . .	14
2.5	Orden Mesoscópico en la Fase SmA . . . . .	20
2.6	Energía Libre de Distorsión . . . . .	22
2.7	Movimientos Moleculares . . . . .	24
2.7.1	Fluctuaciones Orientacionales del Director Local . . . . .	25
2.7.2	Fluctuaciones del Director en la Fase SmA . . . . .	29
2.7.3	Movimientos Individuales . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Análisis de los Perfiles de Relajación</b>	<b>31</b>
3.1	Medición de $T_1(\nu)$ . . . . .	32
3.1.1	Condición de Adiabaticidad . . . . .	34
3.1.2	Influencia de Campos Transversales en la Evolución de la Magnetización . . . . .	36
3.1.3	Demagnetización Adiabática y Temperatura de Espín . . . . .	40
3.1.4	Influencia de los Campos Locales en la Evolución de la Magnetización . . . . .	44
3.1.5	Influencia de los Campos Locales en función del campo Zeeman . . . . .	45
3.2	Medición del Tiempo de Relajación en función de la Frecuencia de Larmor. . . . .	47
3.2.1	Fase Isotrópica . . . . .	47
3.2.2	Fase Nemática del 5CB . . . . .	48
3.2.3	Fase Nemática del 8CB . . . . .	53
3.3	Fluctuaciones Orientacionales en la Fase SmA . . . . .	54
3.3.1	Fase SmA del 11CB . . . . .	55
3.4	Comentarios . . . . .	56

<b>4</b>	<b>Influencia de Interacciones dipolares en Técnicas Multipulsos</b>	<b>58</b>
4.1	Teoría de Hamiltoniano Promedio . . . . .	59
4.2	Teoría de Floquet . . . . .	61
4.3	Propiedades de Equilibrio . . . . .	63
4.4	Aplicación al Experimento de Spin-Lock Pulsado . . . . .	65
4.5	Evolución del Sistema para el Spin-Lock Pulsado . . . . .	69
4.6	Decaimiento del Estado Cuasiestacionario . . . . .	71
4.7	Resultados . . . . .	74
4.7.1	Descripción de la Evolución del Estado Cuasiestacionario . . . . .	75
4.7.2	Condición de Resonancia . . . . .	76
4.7.3	Evolución del Estado Cuasiestacionario en Función de $\tau$ . . . . .	78
4.8	Comentarios . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Reorientación de Dominios Locales en la Fase Nemática</b>	<b>83</b>
5.1	Descripción del Experimento . . . . .	84
5.1.1	Condición de equilibrio . . . . .	86
5.2	Ecuaciones de Movimiento . . . . .	88
5.2.1	Simulación del Ordenamiento a Campo Magnético Constante . . . . .	91
5.2.2	Dependencia de la Forma de Línea con Tiempo de Ordenamiento . . . . .	92
5.2.3	Simulación del Proceso de Desordenamiento . . . . .	95
5.2.4	Simulación del Ordenamiento en Función del Campo Magnético . . . . .	96
5.3	Medición del Tiempo de Alineamiento y de Desordenamiento en función del Campo Magnético . . . . .	97
5.3.1	Consideraciones sobre el modelo Estocástico . . . . .	100
5.4	Dependencia con la Temperatura de los Procesos de Ordenamiento . . . . .	101
5.4.1	Ordenamiento Mediante un Campo Magnético . . . . .	101
5.4.2	Desordenamiento a Campo Cero . . . . .	103
5.5	Comentarios . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Instrumentación</b>	<b>106</b>
6.1	Descripción del Espectrómetro . . . . .	107
6.1.1	Fuente de Alimentación . . . . .	108
6.1.2	Etapa de Transmisión y Recepción . . . . .	109
6.1.3	Recepción de la Señal de RMN . . . . .	110
6.2	Compensación del Calentamiento del Imán en una secuencia para medir $T_1$ . . . . .	111
6.3	Compensación del Campo Terrestre . . . . .	114
6.4	Calibración del Campo Magnético . . . . .	116
6.5	Control de Temperatura . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Comentarios Finales</b>	<b>120</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Los Cristales Líquidos son compuestos que exhiben un estado de orden intermedio entre el sólido cristalino y el líquido isotrópico. En 1888 Reinitzer [1] realizó experimentos con benzoato colestérico bajo un microscopio con polarizador y observó una primera temperatura de transición en la cual el material pasaba a ser opaco pero completamente fluido. Recién a una temperatura muy superior se convertía en un líquido transparente. Posteriormente Lehmann [2] encontró que este fluido opaco es birrefringente y por lo tanto, ópticamente anisotrópico, fue él quien introdujo el término 'cristal líquido' para designar este estado de la materia. En líneas generales, los cristales líquidos pueden ser divididos en dos grandes categorías, la de los cristales líquidos termotrópicos y los liotrópicos. Los primeros están generalmente formados por un único componente, mientras que los segundos requieren un solvente además de un soluto que define las propiedades líquidas cristalinas, luego su diagrama de fase depende además de las concentraciones relativas de sus componentes.

Los cristales líquidos termotrópicos pueden ser distinguidos de otras fases condensadas por la presencia un ordenamiento orientacional entre las moléculas. Una de las características que hace particularmente interesante el estudio de la dinámica molecular de estos compuestos es que presentan simultáneamente características comunes a los líquidos isotrópicos y a los sólidos cristalinos. En la fase nemática las moléculas mantienen

su eje largo localmente orientado mientras que no existe correlación entre las posiciones de los centros de masa, asemejándose a un líquido tridimensional orientado. Las estructuras esmécticas presentan un mayor estado de ordenamiento ya que las moléculas se encuentran organizadas en estratos o capas, por lo cual es común referirse a estas fases como a un líquido bidimensional orientado. La fase esméctica de menor ordenamiento es conocida como esméctica A y se caracteriza por presentar el eje largo de las moléculas perpendicular a la normal de los planos. En la fase esméctica C las moléculas forman un ángulo con la normal a los planos esmécticos. A medida que se utilicen moléculas más complejas se pueden lograr estados de mayor ordenamiento. Se define un director local cuya orientación es paralela al promedio de las orientaciones del eje largo de las moléculas [3]. En cada fase las orientaciones de los directores locales son afectadas por fluctuaciones térmicas conocidas como Fluctuaciones Orientacionales del Director (FOD). Las FOD son movimientos colectivos que pueden ser representados por modos hidrodinámicos amortiguados, los cuales se expanden en tres dimensiones en el caso de la fase nemática [4-7] y en dos dimensiones en las fases esmécticas [7, 8]. Además las moléculas presentan movimientos individuales de rotación alrededor de su eje largo y de reorientación por autodifusión traslacional.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una herramienta muy poderosa para el estudio de la dinámica molecular. El tiempo de relajación espín-red ( $T_1$ ) en RMN es función de los parámetros que describen las interacciones de espín, la estructura molecular local y la dinámica del sistema bajo estudio. La dinámica de los cristales líquidos se compone por la superposición de distintos mecanismos no correlacionados, los cuales influyen de distinta manera en la relajación del sistema de espines. Los estudios del tiempo de relajación en función de la frecuencia de Larmor ( $T_1(\nu_L)$ ), también conocidos como 'relaxometría', brindan información acerca de estos procesos en una amplia escala de tiempos. La discriminación de los distintos mecanismos está basada en la identificación de distintas contribuciones en los perfiles de relajación. Las FOD producen una modulación en la orientación del vector internuclear de dos protones con respecto a la dirección del campo magnético externo y dan lugar a la ley de potencia  $T_1(\nu_L) \propto \nu_L^{1/2}$ ,

que es dominante en el intervalo de frecuencias de  $10^3 \cdot \nu_L \cdot 10^6$  en la fase nemática y  $T_1(\nu_L) \propto \nu_L^1$  en el intervalo  $10^3 \cdot \nu_L \cdot 10^5$  en la fase esméctica A. Por debajo de los  $10^3 - 10^4$  Hz los perfiles de relajación presentan un 'plateau de baja frecuencia', el cual es asignado a la máxima longitud de coherencia de las FOD [6, 7]. La autodifusión modula las interacciones dipolares por reorientaciones de las moléculas individualmente con respecto al campo externo, mientras éstas difunden traslacionalmente a través de los dominios orientados localmente [9]. El vector espín-espín puede además rotar junto con la molécula [10]. Estas contribuciones de movimientos individuales presentan tiempos de correlación muy cortos, típicamente de  $10^{-7} - 10^{-11}$  seg, y contribuyen significativamente para valores de frecuencia de Larmor mayores a  $10^6$  Hz en la fase nemática, y mayores que  $10^5$  Hz en la esméctica A.

Históricamente el mayor interés se ha centrado en el estudio de los movimientos colectivos, por lo cual se ha puesto un considerable esfuerzo en perfeccionar técnicas de medición confiables para frecuencias de resonancia en el rango de los KHz. En este aspecto la técnica de RMN por ciclado rápido de campo magnético ha cobrado un gran auge en las últimas décadas [11, 12]. La técnica consiste básicamente en ciclar el campo magnético en tres períodos de tiempo con distintos valores, entre los cuales se conmuta en forma adiabática. El primero es utilizado para lograr una polarización del sistema. En el segundo período se disminuye el campo magnético hasta un valor arbitrario deseado en el cual se permite que el sistema relaje debido a las interacciones espín-red. Por último, se aumenta el valor del campo externo de manera de detectar la señal nuclear con una relación señal/ruido conveniente. De esta manera se define una escala de tiempo para la relajación del sistema que puede ser variada desde los Hz, dependiendo de la exacta compensación del campo magnético terrestre, hasta el valor que permita las características del electroimán, generalmente alrededor de la decena de MHz. El primer espectrómetro con ciclado de campo magnético que utiliza transistores y reguladores de corriente fue implementado por Redfield en el laboratorio de la IBM en 1968 [13]. El concepto de 'relaxometría' fue introducido por Noack en su tesis doctoral en Stuttgart en la década del 60, y a partir de entonces gran cantidad de trabajos fueron realizados en esta área en

cristales líquidos termotrópicos [11, 15]-[29].

Debido al alto grado de acoplamiento espín-espín en los cristales líquidos termotrópicos, se tiene que los campos locales son del orden de 1Gauss, es decir que la frecuencia de precesión para protones es del orden de 5KHz. Cuando en los estudios por ciclado de campo magnético el campo de evolución se disminuye a valores cercanos al de los campos locales, satisfacer la condición de adiabaticidad en el ciclado del campo se torna un aspecto crítico, ya que puede dar lugar a falsos tiempos de relajación. Más aun, si el campo de evolución es mucho menor que los campos locales y la condición de adiabaticidad es satisfecha, la información que se obtiene ya no es el tiempo de relajación espín-red sino el tiempo de relajación dipolar,  $T_{1D}$ . Este hecho ha sido notado por distintos autores [11, 14] sin embargo, un estudio detallado en este rango de frecuencias, en nuestro conocimiento, aún no ha sido presentado. El hecho crucial en esta escala de tiempos es satisfacer la condición de adiabaticidad [12], de lo contrario falsas relaciones de dispersión pueden dar lugar a plateaus de baja frecuencia ficticios. Recientemente resultados preliminares han sido presentados analizando la validez de los perfiles de relajación en el rango de frecuencias por debajo de la escala de tiempo definida por los campos locales [30, 31].

Otro aspecto que debe ser tenido en cuenta en estudios por ciclaje de campo magnético, es que existe un período de tiempo en el cual el campo externo permanece apagado durante el cual podría modificarse el grado de ordenamiento molecular. La gran mayoría de los espectrómetros con ciclaje de campo utilizan imanes con núcleo de aire, los cuales disipan una considerable potencia en cada ciclado. A pesar de los sistemas de enfriamiento utilizados, la temperatura del imán puede pasar de los 20<sup>0</sup>C a los 60<sup>0</sup> en un ciclo. Por ello es necesario acotar el problema para cada espectrómetro y así determinar el tiempo de espera necesario para que el sistema de enfriamiento actúa adecuadamente antes del siguiente ciclo. El tiempo de espera depende tanto de las características del imán como del sistema de enfriamiento y puede variar entre uno y cinco segundos. Es un hecho ampliamente utilizado en la industria de los displays que los cristales líquidos se reorientan rápidamente en presencia de campos magnéticos o eléctricos [3, 33], sin embargo, el hecho de que la agitación térmica puede llevar a un estado de desorden en ausencia de campos

magnéticos no es generalmente tenida en cuenta, probablemente debido a que en las mediciones que implican realizar cambios en el alineamiento molecular con respecto a una dirección predefinida se utilizan campos magnéticos intensos. Este tipo de estudios están orientados principalmente a la medición de las constantes de viscosidad rotacionales y traslacionales, que son las que definen la dinámica de los procesos de reorientación. Se destacan tres tipos de experiencias en las cuales se miden las constantes de viscosidad de estos compuestos [34]. Una involucra una rotación brusca del portamuestras y la posterior medición de la evolución hacia el equilibrio con la orientación del campo externo [35, 36, 37, 38, 39] y otra que rota de forma permanente el protamuestras o el campo externo [40, 41, 42] produciendo una competencia entre el torque magnético y el torque viscoso, la cual da lugar a un ángulo de defasaje entre la orientación de los directores locales y la orientación del campo externo. De este ángulo es posible extraer información de la constante de viscosidad rotacional. Un tercer tipo de experiencia implica producir un alineamiento con un campo magnético y luego rotar las moléculas con la aplicación de un un campo eléctrico [43, 44, 45]. Experimentos de reorientación variando el ángulo de campo magnético fueron llevados a cabo utilizando un espectrómetro de ciclaje de campo magnético en el grupo de Noack [46]. Como mencionamos anteriormente, el desordenamiento producido por agitación térmica en ausencia de campos externos y el posterior alineamiento en el ciclado de campo no ha sido debidamente considerado.

Otra manera de definir una escala de tiempo variable es mediante el estudio del tiempo de relajación en el sistema rotante,  $T_{1\rho}$  [32]. Existe una gran analogía en el comportamiento de un sistema de espines sujetos a una irradiación externa con radiofrecuencia (RF) de manera continua a la que se producen cuando los campos son generados por secuencias de múltiples pulsos de radiofrecuencia. La secuencia  $90_y^0 - (\tau - \theta_x - \tau)_N$  conocida como la secuencia de Ostroff-Waugh [47] es el experimento multipluso más sencillo que puede ser descrito de manera satisfactoria mediante un modelo teórico. Esta secuencia produce un reenfocamiento de la magnetización transversal luego de cada pulso y por lo tanto, una persistencia de la misma para períodos mucho mayores que el tiempo de relajación espín-espín,  $T_2$ . Este tiempo de relajación efectivo, conocido como  $T_{2e}$  [48, 49],

depende fuertemente de las interacciones espín-espín definidas por el sistema de muchos cuerpos, y de los parámetros de la secuencia de pulsos, los cuales definen una condición de resonancia estroboscópica [49]. Variando la separación entre los pulsos de RF se pueden definir escalas de tiempo que van desde los 2KHz hasta los 500KHz para valores típicos de  $\tau$  entre los  $2\mu\text{s}$  y  $500\mu\text{s}$  para cristales líquidos termotrópicos. La secuencia de Ostroff-Waugh fue aplicada a la RMN del deuterio de diversos sistemas tales como cristales líquidos poliméricos [50, 51], membranas bicapas fosfolípidas [52] o en tejidos biológicos [53], para obtener información de la dinámica molecular del sistema.

Las secuencias multipulsos aplicadas a protones están orientadas principalmente al enangostamiento de la línea de RMN, sin embargo la dinámica del sistema de espines cuando es irradiado con la secuencia de Ostroff-Waugh fue estudiada en el  $\text{CaF}_2$  por Provotorov *et al.* [48, 49] y por distintos grupos de trabajo [55, 56]. En estos trabajos se observa que, luego de un período transitorio, se establecen dos estados de cuasiequilibrio definidos por el Hamiltoniano Zeeman y el Dipolar respectivamente, los cuales tienen distintas temperaturas. Estos estados cuasiestacionarios decaen lentamente al equilibrio, en el cual el sistema está descrito por una sola temperatura. Provotorov utiliza el formalismo del Hamiltoniano promedio [59] para evaluar el estado estacionario al que evoluciona el sistema durante la irradiación. Posteriormente Maricq extendió este formalismo mediante el uso de la teoría de Floquet para encontrar soluciones globales para la evolución del sistema en todo instante de tiempo [54, 57, 58]. Se encuentra teóricamente que el tiempo de relajación efectivo depende la separación entre los pulsos de la manera:  $T_{2e} \propto \tau^{-2}$  [54], encontrándose experimentalmente valores similares para sólidos cristalinos [48, 55]. La influencia de los campos locales en el establecimiento del estado de equilibrio fue sugerida por Provotorov [48] y restringe los valores de frecuencias efectivas en la teoría de Floquet [54]. Debido al gran orden orientacional, los cristales líquidos presentan interacciones dipolares residuales en la molécula, que hacen posible el estudio de las interacciones de espín aplicando secuencias multipulsos, aunque hasta el momento no se conocen trabajos en esta área en los mismos.

Una descripción del estado de un sistema de espines en presencia de un campo magnético

externo puede ser llevada a cabo correctamente mediante el formalismo de la temperatura de espín [62]. El comportamiento del sistema cuando la intensidad del campo externo es disminuída hasta cero ha sido tema de interés desde larga data [63]. La condición para que un sistema compuesto por muchos espines llegue al equilibrio térmico, luego de una perturbación externa es que el sistema sea ergódico. Esto mismo puede aplicarse a un sistema inicialmente en equilibrio cuando uno de sus parámetros es variado lentamente. Consideremos un sistema de espines de una sola especie en presencia de un campo intenso, el Hamiltoniano de este sistema es la suma del Hamiltoniano Zeeman más el dipolar,  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_D$ . Dado que  $\langle \mathcal{H}_0 \rangle$  es mucho mayor que  $\langle \mathcal{H}_D \rangle$  es lícito suponer que  $\mathcal{H}_0$  es la energía total del sistema y por lo tanto el sistema es ergódico. A medida que el campo externo es disminuído simultáneamente suceden dos cosas:  $\langle \mathcal{H}_0 \rangle$  es cada vez menor y ya no es tan correcto considerarlo como la energía total del sistema. Por otro lado el tiempo en el cual  $\mathcal{H}_0$  puede ser considerado una constante de movimiento es cada vez más corto y la velocidad en la cual  $\mathcal{H}_0$  y  $\mathcal{H}_D$  intercambian energía es cada vez mayor. Existe un valor crítico de campo,  $H_c$ , para el cual la velocidad de transferencia de energía entre los reservorios Zeeman y dipolar es grande comparada con la velocidad de la variación de la intensidad del campo. Si  $H_c$  es mayor que los campos locales prducidos por interacciones dipolares puede considerarse que el sistema es ergódico durante toda la demagnetización [63], es decir que la demagnetización es adiabática. Por lo tanto la adiabaticidad del ciclado del campo en al medición de un perfil de relajación depende tanto de la velocidad a la que se demagnetiza como del valor de las interacciones dipolares. Determinar estas cantidades y su influencia en las mediciones será el principal objetivo de esta Tesis.

En el Capítulo 2 se describen los compuestos utilizados en esta Tesis y se definen los parámetros más relevantes en los estudios por RMN. El concepto de parámetro de orden mesoscópico se introduce para describir el estado de la fase esméctica cuando se encuentra en presencia de campos magnéticos que no son lo suficientemente intensos para definir un director macroscópico. Finalmente se describen los modelos utilizados en la literatura para describir los movimientos colectivos (FOD) y los individuales compuestos por rotaciones alrededor del eje largo de la molécula y por autodifusión.

En el Capítulo 3 se analizan las condiciones de adiabaticidad en el ciclado del campo magnético. Se utiliza para ello un sistema compuesto por una mezcla de agua con sulfato de cobre en presencia del campo magnético terrestre. Luego se resume el formalismo de temperatura de espín que describe al cristal líquido cuando el campo Zeeman es del orden de los campos locales. Se muestra como la falta de adiabaticidad en el ciclado del campo influye en los perfiles de relajación de las fases nemática y esméctica A.

En el Capítulo 4 se muestra la descripción del formalismo del Hamiltoniano promedio aplicado a la secuencia de Ostroff-Waugh permite describir el estado de equilibrio del sistema de espines. Posteriormente se muestra como la extensión de este formalismo es llevada a cabo con la teoría de Floquet para describir la dinámica del sistema. Se presentan resultados para la evolución de los estados cuasiestacionarios para las fases nemática y esméctica A y la influencia de los campos locales en la misma.

En el Capítulo 5 se presenta una descripción estocástica de la dinámica del desordenamiento mesoscópico cuando la intensidad del campo magnético es variada. Se muestran distintos experimentos que confirman que el ordenamiento molecular del sistema no se ve alterado por agitación térmica durante la medición de un perfil de relajación y se propone un nuevo experimento para obtener información de la dinámica de realineamiento en cristales líquidos a campo cero.

## Capítulo 2

# Cristales Líquidos Termotrópicos

Los cristales líquidos termotrópicos son compuestos cuyas propiedades tales como cambios de fase, orden orientacional, viscosidad, etc. dependen principalmente de la temperatura. Están compuestos comúnmente por un único tipo de molécula que puede ser alargada o discótica. En este capítulo se describen los cristales líquidos estudiados en este trabajo y sus características principales. Se detalla cómo inciden los campos magnéticos en el orden mesoscópico del sistema, los cuales se estudian a través de la forma de línea de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y por último se muestra cómo los estudios por ciclaje de campo magnético brindan información de los movimientos moleculares en un amplio intervalo de escalas de tiempo.

### 2.1 Clasificación de Cristales Líquidos Termotrópicos

Para crear un cristal líquido es necesario utilizar moléculas anisotrópicas, por ejemplo alargadas. En la mesofase nemática los centros de masa de las moléculas están descorrelacionados asemejándose a un líquido tridimensional, mientras que la dirección de su eje de simetría,  $\mathbf{a}$ , tiende a ser paralela a un eje común, al cual llamaremos director local,  $\mathbf{n}$ . En todos los casos conocidos los cristales líquidos nemáticos tienen simetría rotacional alrededor del director y los estados  $\mathbf{n}$  y  $-\mathbf{n}$  son indistinguibles. La dirección de  $\mathbf{n}$  es arbi-

traría en el espacio y en la práctica está dada por las condiciones de contorno, las cuales generan una fuerza muy débil, o por la acción de campos magnéticos y/o eléctricos. Los efectos de borde pueden ser mayores o menores dependiendo del tratamiento a que sea sujeto el portamuestras y al volumen de cristal líquido que este contenga. En todos los casos que se estudian en este trabajo las condiciones de borde serán despreciables. En la Fig.2.1.a) se esquematiza esta fase en presencia de un campo magnético que fija la orientación del director.

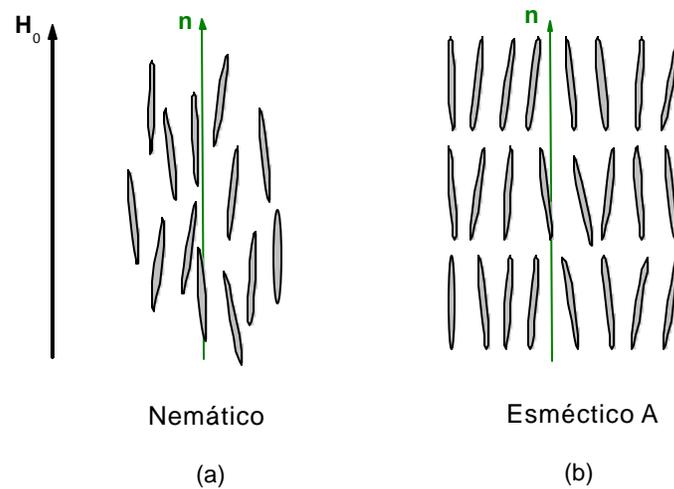


Figura 2.1: Representación de la fase nemática y esméctica A en presencia de un campo magnético.

Las estructuras esmécticas muestran un grado de orden mayor ya que las moléculas están ordenadas en capas, es decir que se asemejan a un líquido bidimensional. En la Fig.2.1.b) se esquematiza una fase esméctica A (SmA) en presencia de un campo magnético externo. En la fase SmA las moléculas se organizan de manera perpendicular a los planos esmécticos. Al igual que en la fase nemática presentan simetría rotacional alrededor de  $\mathbf{n}$  y las direcciones  $\mathbf{n}$  y  $-\mathbf{n}$  son equivalentes.

## 2.2 Sistemas Estudiados

A continuación se describen los cristales líquidos utilizados en este trabajo. Ellos corresponden a la familia de los cianobifenilos y fueron elegidos por las fases que éstos presentan. Todos ellos presentan una fase isotrópica en la cual las correlaciones de los movimientos moleculares son de corto alcance asemejándose a un líquido isotrópico. Las muestras fueron adquiridas de Merck Co. y envasadas al vacío sin previa purificación. Los volúmenes utilizados fueron de  $1\text{cm}^3$ . El 4-ciano-4'-pentil-alkuilbifenil (5CB) tiene una sola fase de cristal líquido tipo nemática, mientras que el 4-ciano-4'-octil-alkuilbifenil (8CB) presenta tanto la fase nemática como una esméctica A. Por último se estudió el 4-ciano-4'-oncedecil-alkuilbifenil (11CB) el cual sólo presenta una fase SmA.

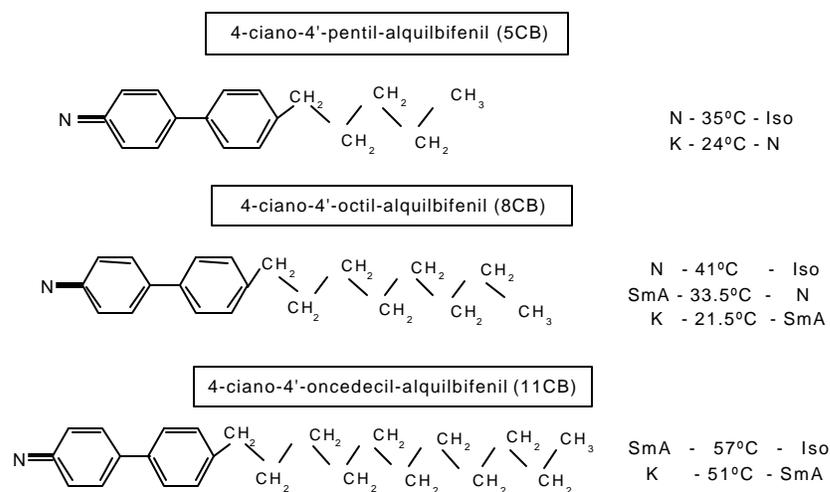


Figura 2.2: Diagrama de los cristales líquidos estudiados y sus temperaturas de transición.

En la Fig.2.2 se esquematizan los compuestos juntos con las temperaturas de transición, las cuales corresponden a los cambios observados en la señal de RMN y que están de acuerdo con los valores reportados.

## 2.3 Parámetro de Orden Nemático

Para hablar de un mayor o menor ordenamiento de una manera cuantificada es necesario definir un parámetro de orden que sea cero para una fase totalmente desordenada, es decir isotrópica, y no nulo para la fase nemática.

El sistema más simple para formar una fase nemática se compone de moléculas idealmente simétricas alrededor de su eje largo, las cuales pueden ser vistas como bastones. Identificaremos al eje de este bastón con el vector unitario  $\mathbf{a}$  y tomaremos simetría cilíndrica alrededor de  $\mathbf{a}$ . Supondremos que el director nemático  $\mathbf{n}$  se encuentra en el eje  $z$  del sistema laboratorio, entonces es natural definir a  $\mathbf{a}$  por sus ángulos polares:

$$a_x = \text{sen } \theta \cos \phi,$$

$$a_y = \text{sen } \theta \text{sen } \phi,$$

y

$$a_z = \cos \theta.$$

El estado de alineamiento de las moléculas puede ser descrito por una función  $f(\theta, \phi)d-$ , la cual da la probabilidad de encontrar una molécula en un diferencial de ángulo sólido  $d- = \text{sen } \theta d\theta d\phi$  alrededor de la dirección  $(\theta, \phi)$ .

Hemos dicho que la fase nemática tiene simetría cilíndrica alrededor de  $\mathbf{n}$ , por lo tanto  $f(\theta, \phi)$  será independiente de  $\phi$ . Además las direcciones  $\mathbf{n}$ ,  $-\mathbf{n}$  son equivalentes, por lo que  $f(\theta) = f(\theta - \pi)$ . En la Fig.2.3 se muestra la función distribución obtenida por dispersión de RX para el *p, p'*-dioctyloxyazoxybenzene a 120 °C en presencia de un campo magnético [60]. Se observa que es más probable encontrar a las moléculas alineadas paralelas a  $\mathbf{n}$ , mientras que la probabilidad de que éstas estén perpendiculares a  $\mathbf{n}$  es muy baja.

Es conveniente caracterizar al estado de alineamiento a través de un parámetro escalar en lugar de la función distribución. La primera elección sería utilizar el promedio  $\langle \mathbf{a} \cdot \mathbf{n} \rangle$ ,

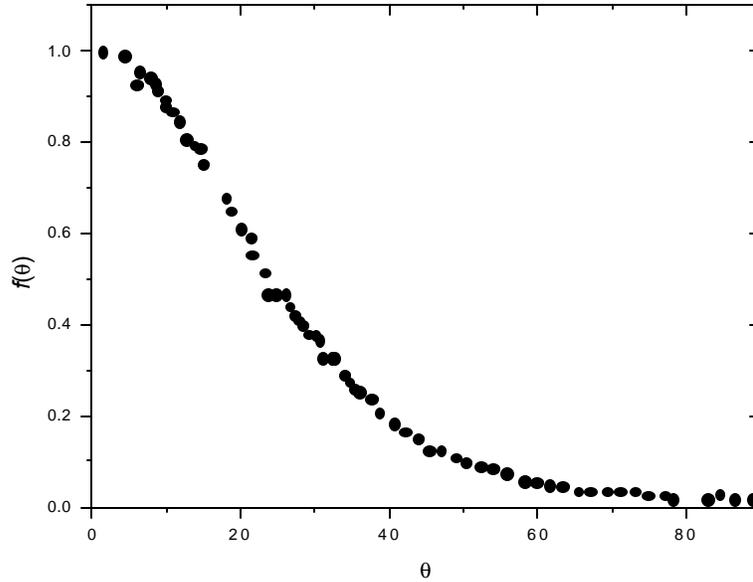


Figura 2.3: Función distribución angular  $f(\theta)$  para el  $p, p'$ -dioctyloxyazoxybenzene a  $120^{\circ}\text{C}$  en presencia de un campo magnético medido por dispersión de RX (extraídos de: [61]).

sin embargo, debido a la paridad de  $f$  este término es nulo. El primer multipolo no nulo es el cuadrupolar, por lo tanto el parámetro de orden,  $S$  se define como:

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

Analicemos cómo  $S$  da una medida precisa del orden del sistema, en el caso de un alineamiento perfecto con  $\mathbf{n}$  se tiene que  $\cos \theta = \pm 1$  entonces  $S=1$ . Por otro lado si la distribución fuese alrededor de  $\theta = \pi/2$ , es decir un situación poco real en la que las moléculas esten todas alineadas perpendiculares a  $\mathbf{n}$ , se tiene que  $S=-1/2$ . Por último notemos que si la distribución es enteramente aleatoria, es decir un sistema isotrópico,  $f(\theta)$  es independiente de  $\theta$  y  $S=0$ . En la Fig.2.4 se muestra la dependencia del parámetro de orden con el ángulo entre  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{n}$ . Hay que notar que existe otra situación en la que  $S=0$  que corresponde a todas las moléculas orientadas según el ángulo mágico,  $\theta = 54.7^{\circ}$ .

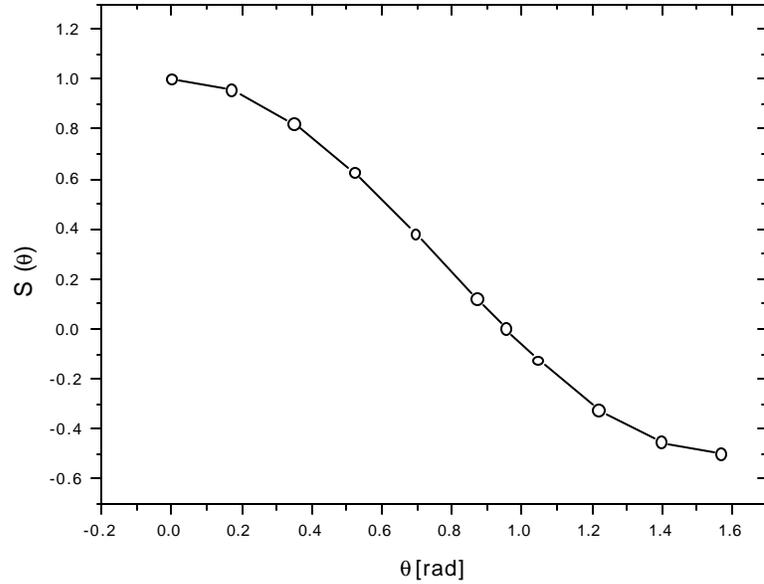


Figura 2.4: Simulación del Parámetro de Orden en función del ángulo del eje largo molecular,  $\mathbf{a}$ , con respecto al director  $\mathbf{n}$ . Se integró la Ec.2.1 utilizando la delta de Kroneker en el ángulo deseado,  $f(\theta) = \delta(\theta)$ .

## 2.4 Influencia de la Interacción Dipolar en la Forma de Línea de RMN

Veremos a continuación cómo la cantidad  $S$  puede ser extraída del espectro de Resonancia Magnética Nuclear. Consideremos como ejemplo simplificado que cada molécula tiene dos protones de espín  $\mathbf{I}_1$  y  $\mathbf{I}_2$  ( $I_1 = I_2 = 1/2$ ). Si se aplica un campo magnético externo  $\mathbf{H}$  las moléculas tienden a alinearse con éste, como veremos en el Capítulo 4, 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 [63]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{12} = -\hbar\gamma\mathbf{H}(I_{1z} + I_{2z}) - \frac{(\hbar\gamma)^2}{d^3} [3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{a})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{a}) - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2], \quad (2.2)$$

donde  $\hbar$  es la constante de planck sobre  $2\pi$ ,  $\gamma$  es la razón giromagnética del proton,  $\hbar\gamma\mathbf{I}_1$

y  $\hbar\gamma\mathbf{I}_2$  son los momentos magnéticos asociados a los espines  $\mathbf{I}_1$  y  $\mathbf{I}_2$  y  $d$  es la distancia entre los protones y  $\mathcal{H}_{12}$  es la interacción dipolar, la cual tiene unidades de frecuencia y  $\mathcal{H}_0$  es el Hamiltoniano Zeeman.

En coordenadas polares la interacción dipolar puede ser reescrita utilizando la notación de Van Vleck como [62, 63]:

$$\mathcal{H}_{12} = \frac{\hbar\gamma^2}{d^3}(A + B + C + D + E + F),$$

donde

$$\begin{aligned} A &= I_{1z}I_{2z}(1 - 3 \cos^2 \theta) \\ B &= -1/4(1 - 3 \cos^2 \theta)(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}) = 1/2(1 - 3 \cos^2 \theta)I_{1z}I_{2z} - (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \\ C &= -3/2 \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}(I_{1z}I_{2+} + I_{1+}I_{2z}) \\ D &= -3/2 \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}(I_{1z}I_{2-} + I_{1-}I_{2z}) \\ E &= -3/4 \sin^2 \theta e^{-2i\phi}(I_{1+}I_{2+}) \\ F &= -3/4 \sin^2 \theta e^{2i\phi}(I_{1-}I_{2-}) \end{aligned}$$

La razón para esta separación de  $\mathcal{H}_{12}$  en varios términos es que cada uno afecta de modo diferente un estado que es simultáneamente un autoestado de  $I_{1z}$  y  $I_{2z}$ . La acción en un estado  $|m_1, m_2\rangle$  caracterizado por autovalores  $I_{1z} = m_1$  y  $I_{2z} = m_2$  es una transformación en el estado  $|m_1 + (\Delta m_1), m_2 + (\Delta m_2)\rangle$ . Las variaciones  $\Delta m_1$  y  $\Delta m_2$  son:

$$\begin{aligned} A : \Delta m_1 = 0 \quad \Delta m_2 = 0 \quad \Delta(m_1 + m_2) = 0 \\ B : \Delta m_1 = \pm 1 \quad \Delta m_2 = \mp 1 \quad \Delta(m_1 + m_2) = 0 \\ C : \Delta m_1 = 0, 1 \quad \Delta m_2 = 1, 0 \quad \Delta(m_1 + m_2) = 1 \\ D : \Delta m_1 = 0, -1 \quad \Delta m_2 = -1, 0 \quad \Delta(m_1 + m_2) = -1 \\ E : \Delta m_1 = 1 \quad \Delta m_2 = 1 \quad \Delta(m_1 + m_2) = 2 \\ F : \Delta m_1 = -1 \quad \Delta m_2 = -1 \quad \Delta(m_1 + m_2) = -2 \end{aligned}$$

Consideremos un nivel de energía  $\hbar\omega_0$  del hamiltoniano (2.2). Este nivel es altamente

degenerado ya que existen muchas maneras en las cuales los valores individuales de  $I_{iz}$  pueden ser sumados para dar un valor particular  $M$ . El nivel  $\hbar\omega_0$  corresponde entonces a un conjunto de estados  $|M\rangle$ . La degeneración puede ser levantada parcialmente perturbando al Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{12}$  el cual desdobra al nivel  $\hbar\omega_0$  en varios subniveles. De acuerdo a la teoría perturbativa a primer orden, solo aquellas partes del Hamiltoniano que, actuando en el estado  $|M\rangle$ , no produzca un cambio en el valor  $M$ , contribuye a primer orden en el desdoblamiento del nivel  $\hbar\omega_0$ . Una inspección del conjunto de ecuaciones anteriores muestra que sólo las partes  $A$  y  $B$  satisfacen esta condición. El término  $A$  conserva  $m_1$  y  $m_2$  por separado, este no es el caso del término  $B$ , el cual corresponde al proceso conservativo denominado usualmente 'flip-flop', el cual conserva  $(m_1 + m_2)$  y corresponde a efectos de resonancia en los campos dipolares o locales. El Hamiltoniano truncado  $\mathcal{H}'_{12} = \frac{\hbar\gamma^2}{d^3}(A + B)$  es comunmente llamado el Hamiltoniano secular.

Consideremos los autoestados de dos espines  $1/2$ , estos son:  $|++\rangle, |--\rangle, |+-\rangle$  y  $|-+\rangle$ , siendo los dos últimos degenerados con autovalor 0. Esta degeneración se levanta con con la interacción dipolar secular. El término flip-flop tiene elementos de matriz entre los estados  $|+-\rangle$  y  $|-+\rangle$ , siendo los autoestados de  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_{12}$  una combinación lineal de éstos:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \quad \text{y} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle).$$

La forma más simple para encontrar los autovalores de  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_{12}$  es escribiendo  $\mathcal{H}'_{12}$  de la siguiente manera:

$$\mathcal{H}'_{12} = \frac{\gamma^2\hbar}{2d^3}(1 - 3\cos^2\theta)(3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2).$$

El término  $I_{1z}I_{2z}$  tiene los mismos autoestados que la interacción Zeeman, con autovalores:

$$\langle ++ | I_{1z}I_{2z} | ++ \rangle = \langle -- | I_{1z}I_{2z} | -- \rangle = 1/4$$

$$\langle +- | I_{1z}I_{2z} | +- \rangle = \langle -+ | I_{1z}I_{2z} | -+ \rangle = -1/4$$

En cuanto al producto escalar  $\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$ , éste conmuta con

$$\mathbf{I}^2 = (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2,$$

cuyos autovalores tienen un estado triplete con subestados:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |++\rangle \\ |0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |-1\rangle &= |--\rangle, \end{aligned}$$

y un estado singlete

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle).$$

Finalmente los autoestados del Hamiltoniano  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_{12}$  son:

$$\begin{aligned} \langle 1|\mathcal{H}|1\rangle &= -\gamma\hbar\omega_0 + \frac{1}{4}(\gamma^2\hbar/d^3)(1 - 3\cos^2\theta), \\ \langle 0|\mathcal{H}|0\rangle &= \frac{1}{4}(\gamma^2\hbar/d^3)(1 - 3\cos^2\theta), \\ \langle -1|\mathcal{H}|-1\rangle &= -\gamma\hbar\omega_0 + \frac{1}{4}(\gamma^2\hbar/d^3)(1 - 3\cos^2\theta), \\ \langle s|\mathcal{H}|s\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Es evidente que el estado triplete es simétrico y el singlete antisimétrico respecto al intercambio de dos espines. Cualquier interacción simétrica respecto de dos espines, tal como las interacciones Zeeman o dipolar, no podrá tener elementos de matriz entre estados singletes y tripletes. Por lo tanto sólo el estado triplete debe ser considerado en experimentos de RMN. Un campo de radiofrecuencia puede inducir dos transiciones:

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{3}{4}(\gamma^2\hbar/d^3)(1 - 3\cos^2\theta). \quad (2.3)$$

En la práctica en un cristal líquido termotrópico no se tiene un par de espines aislados, sin embargo, dado que la interacción dipolar entre pares de espines vecinos es mucho

más grande que que la interacción con cualquier otro espín de la molécula, los pares están prácticamente aislados y el espectro consistente de dos líneas predicho por (2.3) es observado. El efecto de las interacciones con los espines del resto de la molécula es el de ensanchar la línea de RMN. Dado que la orientación de las moléculas en la fase nemática tiene una distribución alrededor de la dirección del campo magnético es necesario tomar el valor medio de (2.3):

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{3}{4}(\gamma^2 \hbar / d^3) \langle (1 - 3 \cos^2 \theta) \rangle.$$

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{3}{2}(\gamma^2 \hbar / d^3) S, \quad (2.4)$$

donde  $S$  es el parámetro de orden nemático. Es común referirse a  $\omega_d = (\gamma^2 \hbar / d^3) S$ , como a la interacción dipolar en la fase nemática. Un estudio teórico detallado de las interacciones espín-espín en la molécula del 5CB puede ser encontrado en [65] y los mismos valores obtenidos experimentalmente en [66]. En estos trabajos se encuentra que el acoplamiento dipolar para un par de espines es el anillo bencénico es de  $\omega_d = 24.5\text{KHz}$ , lo cual equivale a una frecuencia de nutación de  $\nu_d = 3.9\text{KHz}$ .

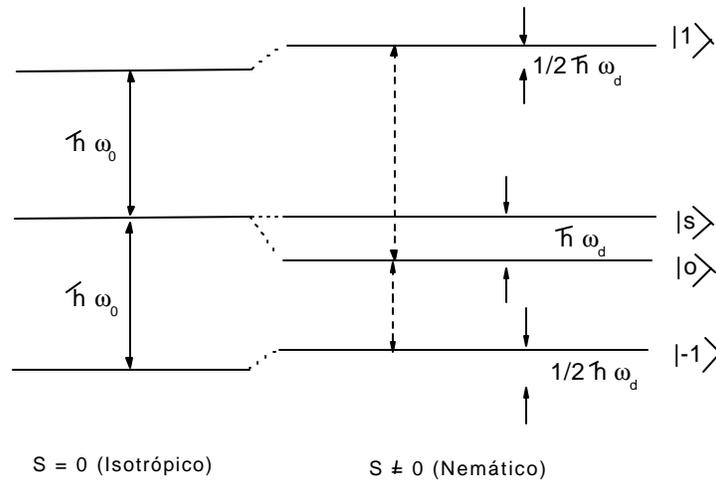


Figura 2.5: Niveles de energía para una muestra en la fase isotrópica y nemática. El desdoblamiento en la línea nemática es directamente proporcional al parámetro de orden.

Pasando de la fase isotrópica ( $S=0$ ) a la fase nemática ( $S \neq 0$ ), la línea de resonancia se desdobra en una cantidad  $\Delta\omega = 3\omega_d$ , tal como se esquematiza en la Fig. 2.5.

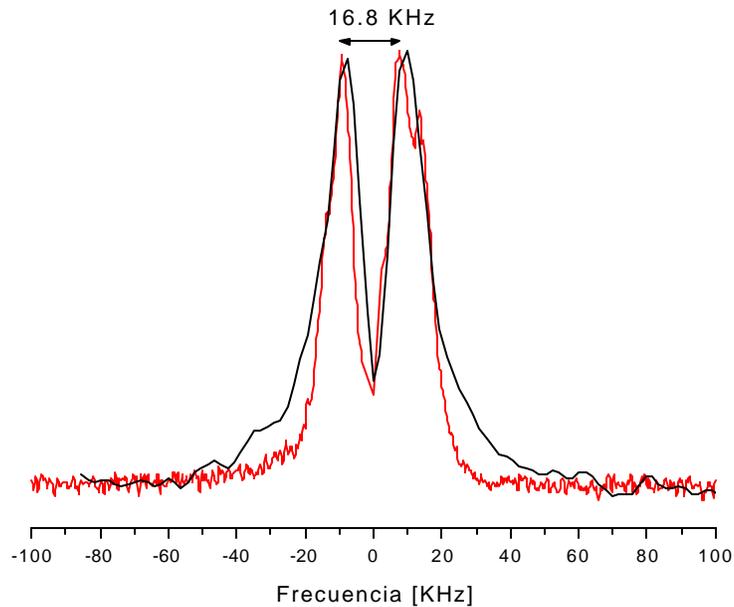


Figura 2.6: Formas de línea del 5CB en su fase nemática a  $30^{\circ}\text{C}$  obtenidas con el Espectrómetro de Ciclaje de Campo Magnético (16.6MHz) y con el Bruker MSL300 (300MHz).

En la Fig.2.6 se muestra la forma de línea del 5CB en su fase nemática a  $30^{\circ}\text{C}$ , obtenida como resultado de una adquisición en el espectrómetro de ciclaje de campo magnético a 16.6MHz y una correspondiente a una adquisición en el Bruker MSL300, el cual tiene un campo magnético correspondiente a 300MHz. Si bien se observa una resolución mayor en el espectro obtenido a 300MHz, la separación del doblete es la misma, ya que el parámetro de orden es una cantidad microscópica la cual no es alterada por la magnitud del campo magnético en el cual se encuentra la muestra. El parámetro de orden de 5CB fue medido en detalle en función de la temperatura mediante  $C - 13 \text{ RMN}$  [67], el valor reportado para  $30^{\circ}\text{C}$  es  $S = 0.48$ . Con este valor y el desdoblamiento mostrado en la figura se calcula un valor para la frecuencia de nutación de los campos locales de  $\nu_d = 5.6\text{KHz}$ . Que este valor no coincida con el obtenido para el acoplamiento entre protones del anillo bencénico no es sorprendente ya que la distribución de dobletes impide una correcta interpretación

del resultado.

## 2.5 Orden Mesoscópico en la Fase SmA

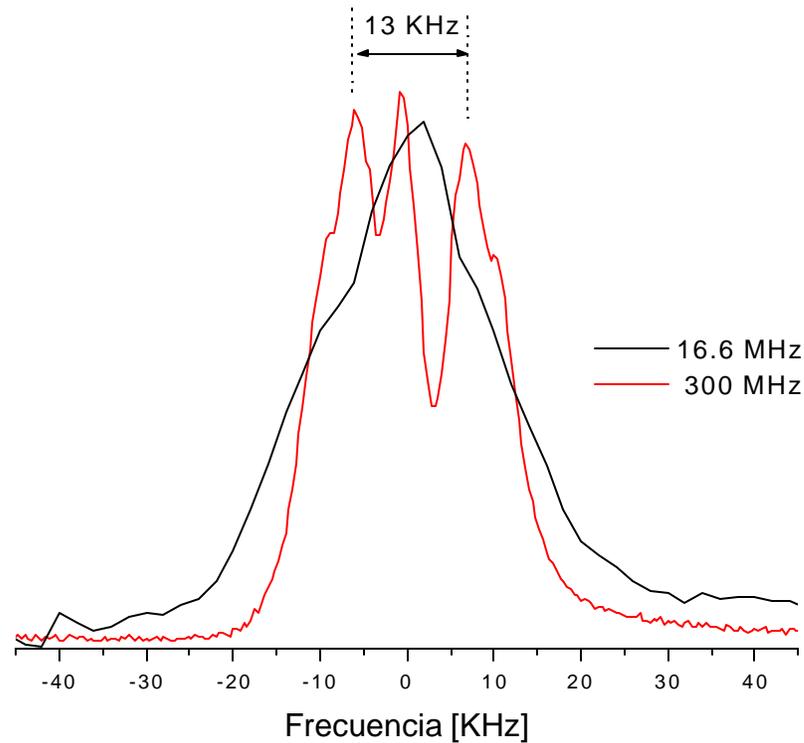


Figura 2.7: Formas de línea del 8CB en su fase esméctica A a 26 °C obtenidas con el Espectrómetro de Ciclaje de Campo Magnético (16.6MHz) y con el Bruker MSL300 (300MHz).

Justo por encima de la transición SmA-N pueden observarse pequeños dominios con una organización esméctica [3]. Estos dominios son llamados clusters *cibotácticos* y fueron medidos por primera vez utilizando dispersión de RX [71]. Al enfriar el compuesto por debajo de la temperatura de transición éstos clusters se organizan de manera de formar la fase esméctica. Se ha reportado que si la transición N-SmA se produce en un campo magnético intenso es posible conformar un monodominio esméctico, es decir que se tiene un gran longitud de coherencia para la estructura de planos [37]. Este es el caso del

8CB a 26<sup>0</sup>C cuando la transición se produce en el campo de 7.05T. En la Fig.2.7 se muestra la forma de línea obtenida. El desdoblamiento en la línea está relacionado con el parámetro de orden esméctico, el cual es una cantidad compleja que no será discutida en esta tesis [3]. El pico en el centro del espectro es adjudicado a los protones de la cola, en los cuales la interacción dipolar se promedia. En la misma figura puede observarse el espectro obtenido en un campo de 0.4T, el cual es pulsado durante la transición. Se observa que se ha perdido la estructura de doblete. En este caso los distintos clusters se organizan por separado y se tiene una distribución orientacional mesoscópica, tal como se esquematiza en la Fig.2.8.

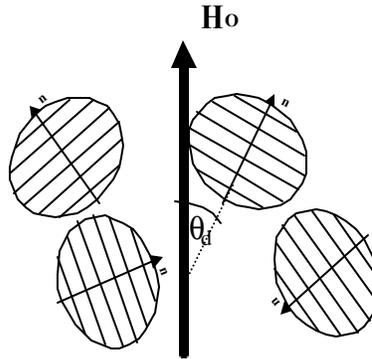


Figura 2.8: Distribución de orientaciones de los dominios esmécticos.

Por lo tanto es posible definir un parámetro de orden mesoscópico que refleje el alineamiento de los distintos dominios respecto de la dirección del campo magnético procediendo de manera análoga a la definición del parámetro de orden microscópico en la fase nemática. Proponemos la cantidad

$$S_{mes} = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta_d - 1) \rangle = \int F(\theta_d) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_d - 1) d\theta_d . \quad (2.5)$$

donde  $\theta_d$  es el ángulo que forma el director local de un dominio con respecto al campo

magnético y  $F(\theta_d)$  es la función distribución de los dominios. En la medida que el campo magnético externo sea mayor, los directores locales estarán distribuidos alrededor de  $\theta = 0$ . Al disminuir el campo se producirá una distribución en las orientaciones de los directores locales que va desde  $\theta_d = 0$  hasta algún valor máximo,  $\theta_d^m$ , que dependerá de la intensidad del campo externo. En la Fig.2.9 se muestra el parámetro de orden mesoscópico en función del ángulo de máximo apartamiento respecto del campo externo. Se observa que cuando el ángulo de máximo apartamiento es de  $90^\circ$  el parámetro de orden mesoscópico es cero y por lo tanto se pierde la estructura de doblete.

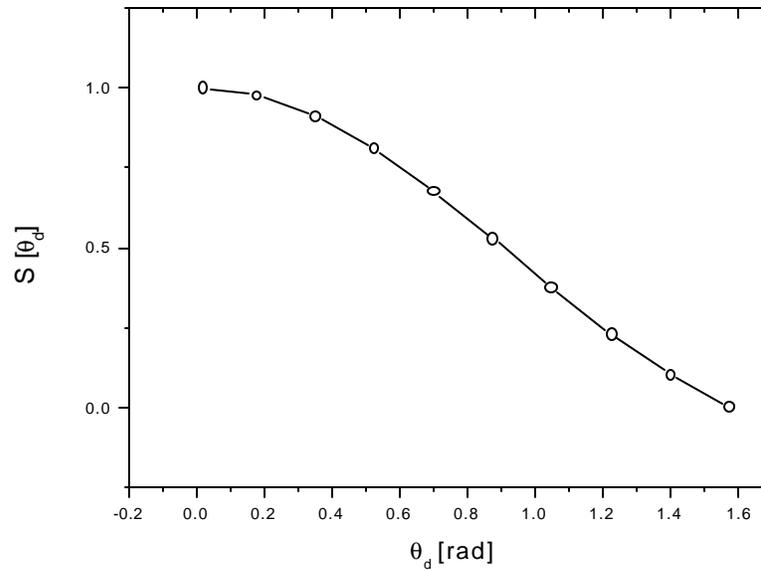


Figura 2.9: Simulación del Parámetro de orden mesoscópico en función del ángulo que forman los directores de los dominios esmécticos respecto del campo magnético externo. Se utilizó una distribución  $F(\theta_d) = \Theta(\theta_d - \theta_d^m)$  en (2.5).

## 2.6 Energía Libre de Distorsión

En muchas circunstancias prácticas los cristales líquidos son sujetos a ligaduras, tales como condiciones de borde o torques debidos a campos eléctricos o magnéticos externos.

Generalmente dichas ligaduras dan lugar a variaciones de la orientación a través de la muestra. Estas distorsiones tienen lugar sobre volúmenes macroscópicos y a menudo pueden ser observadas por métodos ópticos. Por otro lado, el parámetro de orden no será afectado por estas variaciones lentas, por lo tanto es frecuente asumir que el cristal líquido puede ser descrito por un tensor de segundo orden,  $\mathbf{N}(\mathbf{r})$ .

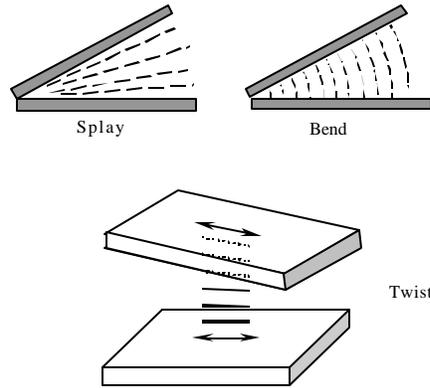


Figura 2.10: Las distorsiones tipo splay, twist y bend forman una base sobre la cual puede ser descrita cualquier deformación. Las constantes elásticas de Frank  $K_i$  corresponden a:  $K_1$  splay,  $K_2$  twist y  $K_3$  bend.

La *teoría del continuo* es una teoría fenomenológica macroscópica que describe los cambios lentos de  $\mathbf{N}(\mathbf{r})$ . Las distorsiones traen como resultado la aparición de fuerzas restauradoras que se oponen al cambio, Frank [70] asume una relación lineal entre ellas y las tensiones por deformación, suponiendo que estas últimas sean lo suficientemente pequeñas. Expandiendo la densidad de energía libre alrededor de un estado de alineamiento paralelo y teniendo en cuenta consideraciones de simetría [3], la energía libre de Frank por unidad de volumen se expresa como:

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2, \quad (2.6)$$

donde  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  es el director local, y  $K_i$  son llamadas las constantes elásticas de Frank para deformaciones tipo splay, twist y bend, las cuales se muestran en la Fig.2.10 Para garantizar la estabilidad observada experimentalmente las constantes elásticas deben ser positivas y tienen valores del orden de  $10^{-11}$  Newtons.

## 2.7 Movimientos Moleculares

En los estudios de relaxometría por RMN se superponen distintos mecanismos de relajación de los espines nucleares, los cuales están dados por distintos tipos de movimientos moleculares. Como los distintos procesos ocurren a escalas de tiempo muy diferentes se asume que son estadísticamente independientes y el acoplamiento entre ellos es despreciado. El régimen de relajación para todas las fases en la escala de los MHz está gobernado por movimientos rápidos de las moléculas, tales como rotaciones individuales (Rot) y autodifusión (AD). La diferencia más notable entre un cristal líquido se presenta en el intervalo de frecuencias de Larmor de los KHz. Reorientaciones moleculares colectivas, conocidas como fluctuaciones del director (FD) producen una dependencia peculiar del tiempo de relajación espín-red ( $T_1$ ) con la frecuencia de Larmor.

Como se dijo anteriormente, si se asume que los mecanismos de relajación son estadísticamente independientes, el tiempo de relajación medido puede ser expresado como la suma de tres contribuciones:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1FD}} + \frac{1}{T_{1Rot}} + \frac{1}{T_{1AD}},$$

A continuación se presentan los modelos utilizados para el ajuste de los datos experimentales.

### 2.7.1 Fluctuaciones Orientacionales del Director Local

El tiempo de relajación espín-red para dos núcleos con espín  $I = 1/2$  con una distancia internuclear constante puede ser expresado como [64]

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

donde  $r$  es la separación internuclear y  $J_s(S\nu)$  son las densidades espectrales de movimiento a la frecuencia  $\nu$ . Se ha demostrado que  $J_2(2\nu)$  es despreciable en los cristales líquido termotrópicos [64].

El director local,  $\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$  y consecuentemente las moléculas fluctúan térmicamente [4], desviándose de la orientación preferencial  $\mathbf{n}_0$  establecida por el campo magnético externo. Entonces, la expresión

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

describe la fluctuación de orden orientacional en un tiempo  $t$  en la posición  $\mathbf{r}$  en el cristal líquido nemático.  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, t) = (\delta n_x, \delta n_y, 0)$  representa la fluctuación en el director que describe la orientación local de las moléculas normal a  $\mathbf{n}_0$ . La densidad espectral es

$$J_1(\nu) = S^2r^{-6} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, t), \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, 0) \rangle e^{i2\pi\nu t} dt, \quad (2.7)$$

Desenamos obtener  $\langle \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}, t) \rangle$ , para ello reescribimos la energía libre de deformación (2.6) escrita como:

$$F = \frac{1}{2} \int dV \left[ K_1 \left( \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + K_2 \left( \frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + K_3 \left[ \left( \frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right] \right]$$

Introduciendo componentes de Fourier

$$\delta \mathbf{n}_x(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} n_x e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}$$

$$\delta \mathbf{n}_y(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} n_y e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}.$$

pasamos a tener:

$$F_d = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left[ K_1 |n_x(\mathbf{q})q_x + n_y(\mathbf{q})q_y|^2 + K_2 |n_x(\mathbf{q})q_y + n_y(\mathbf{q})q_x|^2 + K_3 q_z^2 (|n_x(\mathbf{q})|^2 + |n_y(\mathbf{q})|^2) \right] \quad (2.8)$$

A fines de tener una interpretación más clara se puede reescribir la energía libre de forma cuadrática:

$$F_d = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^2 |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 (K_3 q_z^2 + K_{\alpha} q_{\perp}^2), \quad (2.9)$$

donde  $q_{\perp}^2 = q_x^2 + q_y^2$  y donde se ha realizado una transformación lineal del sistema de laboratorio  $(x, y)$  al sistema  $(1, 2)$  de manera tal de diagonalizar (2.8) a (2.9).  $n_1(\mathbf{q})$  es la componente de  $n(\mathbf{q})$  en la dirección de la proyección de  $\mathbf{q}$  en el plano  $x - y$  y  $n_2(\mathbf{q})$  es perpendicular a  $n_1(\mathbf{q})$  y también está en el plano  $x - y$ .

El valor medio de la fluctuación de la orientación del director se obtiene de (2.9) mediante el teorema de equipartición de la energía y se obtiene:

$$\langle |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{kT}{(K_3 q_z^2 + K_{\alpha} q_{\perp}^2)}$$

y el tiempo de relajación de estos modos al equilibrio se extrae de las ecuaciones de Eriksen-Leslie-Parodi que describen el flujo y las reorientaciones moleculares [3]:

$$\tau_\alpha^{-1}(\mathbf{q}) = \frac{K_\alpha q_\perp^2 - K_3 q_z^2}{\eta_\alpha} \quad \alpha = 1, 2.$$

donde  $\eta_\alpha$  son componentes del tensor viscosidad.

Finalmente expresamos la densidad espectral (2.7) como:

$$J_s(s\nu) = S^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-is2\pi\nu t} dt \sum_q \sum_{\alpha=1}^2 \langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle e^{-t/\tau_\alpha(\mathbf{q})}, \quad (2.10)$$

en donde se suma sobre todos los estados posibles del espacio recíproco. El parámetro de orden,  $S$ , introducido por Doane *et al.* [5], da la dependencia con la temperatura. El hecho de que las ondas elásticas sean sobreamortiguadas por defectos puede entenderse como una restricción en las longitudes de ondas existentes. Blinc *al.* [8, 6] introdujeron los llamados "cut-offs", o frecuencias de corte, que se expresan como una restricción en el espacio de las fases, es decir que la integración se lleva a cabo sobre un cilindro finito con límites  $q_z = \pi/a$  y  $q_z = \pi/l$ , donde  $a$  y  $l$  son los anchos y largos moleculares respectivamente. Finalmente podemos reescribir (2.10) como:

$$J_1(\nu) = \frac{9}{76\pi^2} kTS^2 \sum_\alpha \eta_\alpha \int_0^{q_z^c} dq_z \int_0^{q_\perp^c} dq_\perp \frac{q_\perp}{(K_3 q_z^2 + K_\alpha q_z^2)^2 + 4\pi^2 \eta_\alpha^2 \nu^2} \quad \alpha = 1, 2. \quad (2.11)$$

El límite inferior de la integración es tomado como cero, esto implica que el límite para frecuencias altas es tomado como infinito, esta aproximación es razonable ya que el tamaño de las moléculas de los cristales líquidos termotrópicos da una frecuencia de corte del orden de los GHz. Realizando la doble integración se obtiene:

$$\begin{aligned}
 J_1(\nu) = & \sum_{\alpha=1}^2 S^2 \frac{kT}{(2\pi)^2 K_\alpha} \frac{1}{2\pi\nu} \frac{1}{B_\alpha} \left( 2B_\alpha \tan^{-1}(A_\alpha^2 + B_\alpha^2) \right. \\
 & - \frac{1}{\sqrt{2A_\alpha^2(\sqrt{1+A_\alpha^{-4}}-1)}} \ln \frac{B_\alpha^2 - B_\alpha \sqrt{2A_\alpha^2(\sqrt{1+A_\alpha^{-4}}-1)} + A_\alpha^2 \sqrt{1-A_\alpha^{-4}}}{B_\alpha^2 + B_\alpha \sqrt{2A_\alpha^2(\sqrt{1+A_\alpha^{-4}}-1)} + A_\alpha^2 \sqrt{1-A_\alpha^{-4}}} \\
 & - \frac{1}{\sqrt{2A_\alpha^2(\sqrt{1+A_\alpha^{-4}}-1)}} \left( \tan^{-1} \frac{2B_\alpha + \sqrt{2A_\alpha^2(\sqrt{1+A_\alpha^{-4}}-1)}}{\sqrt{2A_\alpha^2(\sqrt{1+A_\alpha^{-4}}+1)}} \right. \\
 & \left. + \tan^{-1} \frac{2B_\alpha - \sqrt{2A_\alpha^2(\sqrt{1+A_\alpha^{-4}}-1)}}{\sqrt{2A_\alpha^2(\sqrt{1+A_\alpha^{-4}}+1)}} \right) \\
 & \left. - 2B_\alpha \tan^{-1} A_\alpha^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \ln \frac{B_\alpha^2 + \sqrt{2}B_\alpha + 1}{B_\alpha^2 - \sqrt{2}B_\alpha + 1} + \sqrt{2} \left[ \tan^{-1} \frac{\sqrt{2}B_\alpha}{1 - B_\alpha^2} + \pi \Theta(B_\alpha - 1) \right] \right),
 \end{aligned}$$

donde  $\Theta$  es la función de Heaveside y

$$\begin{aligned}
 A_\alpha^2 &= \frac{K_\alpha q_{\perp c}^2}{2\pi\nu\eta_\alpha} = \frac{\nu_{\perp\alpha c}}{\nu} \\
 B_\alpha^2 &= \frac{K_\alpha q_{zc}^2}{2\pi\nu\eta_\alpha} = \frac{\nu_{z\alpha c}}{\nu}
 \end{aligned}$$

donde  $\nu_{zc}$  y  $\nu_{c\perp}$  son las frecuencias de corte. En un trabajo posterior Vold y Vold [7] proponen que los límites de integración correspondan a una esfera, de esta manera se puede tender al límite isotrópico. El resultado que obtienen varía en la expresión de las frecuencias de corte sin embargo no altera la dependencia en la frecuencia. En el ajuste de datos experimentales se toma usualmente  $K_1 = K_2 = K_3 = K$  y  $\nu_{zc} = \nu_{c\perp} = \nu_c$ , con estas aproximaciones se utilizó la siguiente función como la contribución de las fluctuaciones de orden nemáticas en el ajuste de los datos experimentales:

$$\frac{1}{T_{1OFD}} = A \nu^{-1/2} \left[ 1 - \frac{1}{\pi} \left[ \left[ \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{2\nu/\nu_c}}{\nu/\nu_c - 1} \right) + \tanh^{-1} \left( \frac{\sqrt{2\nu/\nu_c}}{\nu/\nu_c + 1} \right) \right] - \Theta(\nu/\nu_c - 1) \right] \right] \quad (2.12)$$

## 2.7.2 Fluctuaciones del Director en la Fase SmA

En la fase SmA, las fluctuaciones colectivas son básicamente ondulaciones de los planos esmécticos conocidas como *undulation waves*. Son mucho menos efectivas que las fluctuaciones nemáticas ya que el tiempo de relajación espín-red es un orden de magnitud mayor que el de la fase nemática en el rango de los KHz, tal como se muestra en el siguiente capítulo. Si se desprecia la compresibilidad de los planos, dichas ondulaciones preservan el espaciamiento y la orientación de las moléculas con respecto a la normal al plano. Las ondulaciones están restringidas a vectores de onda en el plano, es decir que son ondas bidimensionales. Tomando  $q_z = 0$  en (2.11) y realizando la integración en  $q_\perp$  se obtiene una dependencia lineal del tiempo de relajación espín-red en función de la frecuencia:

$$T_{1FD}^{SmA} \propto \nu^1 \quad (2.13)$$

## 2.7.3 Movimientos Individuales

### 2.7.3.1 Autodifusión Traslacional

En el caso de la contribución de la autodifusión molecular en la fase nemática, el modelo utilizado en los ajustes es el de Torrey [73], el cual es válido para líquidos pero que describe bastante bien los movimientos de fluidos anisotrópicos. Este modelo supone fluctuaciones en las interacciones de espines de diferentes moléculas, es decir, este es un mecanismo de relajación intermolecular. El movimiento de las moléculas puede ser descrito mediante una ecuación de difusión anisotrópica para la densidad de probabilidad. La dependencia son la frecuencia de Larmor es

$$\frac{1}{T_{1Dif}} = C \tau_D \sum_{p=1}^2 p^2 \left[ \frac{x}{2} - \frac{1}{x} + [F(x) + H(x)]e^{-x} \right] \frac{1}{x^4}, \quad (2.14)$$

con

$$F(x) = \left( \frac{x}{2} - \frac{1}{x} \right) \text{sen } x,$$

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

$x = \sqrt{12\pi p\nu_L \tau_D}$ , C=es una constante y  $\tau_D$  es el tiempo de correlación correspondiente a la reorientación.

### 2.7.3.2 Rotaciones

Las moléculas pueden rotar tanto alrededor del eje largo como del eje molecular corto, el cual es perpendicular al eje de simetra. En consecuencia, las correspondientes funciones de correlación tienen en cuenta los correspondientes tiempos caractersticos de estos movimientos  $\tau_{\parallel}$  y  $\tau_{\perp}$ , respectivamente.

En los procesos de relajación espín-red, debido a las interacciones dipolares, solo participan las rotaciones perpendiculares, ya que las otras contribuciones se pueden ser despreciadas.

En el modelo propuesto por Huntress [10] la dinámica puede describirse mediante una ecuación de difusión rotacional anisotrópica y en consecuencia, la contribucion a  $T_1$  se escribe como:

$$\frac{1}{T_{1Rot}} = B \tau_1 \sum_{p=1}^2 \frac{p^2}{1 + (p\pi\nu\tau_1/3)^2} \quad (2.15)$$

donde B= es una constante y  $\tau_1$  el tiempo de reorientación.

## Capítulo 3

# Análisis de los Perfiles de Relajación

Como se expresó en el Cap. 2 los cristales líquidos presentan diferentes mesofases con distintos grados de ordenamiento molecular local. En términos de la relajación espín-red, cada uno de ellos se caracterizan por presentar distintas leyes de potencia en los perfiles de dispersión de los tiempos de relajación respecto de la frecuencia de Larmor. El principal objetivo de los experimentos con ciclaje de campo magnético es caracterizar la dinámica molecular del sistema a través de la densidad espectral en el mayor intervalo de frecuencias que sea posible.

En los cristales líquidos termotrópicos que aquí se estudian, generalmente se observa la influencia de movimientos moleculares individuales por encima de los  $10^6\text{Hz}$ , mientras que las fluctuaciones de orden influyen en el rango  $10^4\text{Hz} - \nu - 10^6\text{Hz}$ . Los modos hidrodinámicos que describen estas fluctuaciones son sobreamortiguados, por lo tanto se tiene una longitud de coherencia para estos modos, la cual se traduce en un plateau de baja frecuencia en los perfiles de relajación, generalmente por debajo de los  $10^4\text{Hz}$ .

En este capítulo se describe el método de medición mediante ciclaje de campo magnético y se estudia en detalle la performance de la técnica para valores de frecuencia muy bajos. Se mostrará cual es el límite inferior en la frecuencia de Larmor asequible con ésta técnica tanto en la fase nemática como en la esméctica. También se mostrará la presencia de orden nemático en la fase esméctica, detectado en la vecindad de la transición N-SmA.

### 3.1 Medición de $T_1(\nu)$

La medición de tiempos de relajación en función de la frecuencia mediante la técnica de ciclaje de campo magnético supone tener la muestra en distintos campos Zeeman en diferentes intervalos de tiempo. Esto implica que el campo externo debe ser modulado periódicamente de una forma rápida y predefinida. Mientras que los espectrómetros usuales de RMN polarizan y detectan la señal de inducción libre (FID) en un campo constante, en la técnica de ciclaje de campo se inserta un período de evolución entre la polarización y la detección. Durante este período de evolución la intensidad del campo magnético se disminuye hasta el valor deseado, que puede ser variado desde cero hasta la intensidad que permita el imán disponible. El límite inferior depende de la exacta compensación del campo terrestre. Cabe destacar que debido a que la detección se realiza a campo constante no se debe resintonizar la malla de acople por lo cual se puede variar la frecuencia de medición de una forma extremadamente rápida. Un ciclo típico de una medición del tiempo de relajación espín-red en función de la frecuencia se muestra en la Fig.3.1 El diagrama define las tres etapas generalmente utilizadas en un ciclo, es decir, el período de polarización P, el de evolución E y el de detección D. En nuestro espectrómetro la magnitud del campo de polarización,  $B_P$ , es igual a la de detección y tiene una intensidad de 0.4T. En una medición de  $T_1$  se repite el ciclo completo, de duración  $T$ , variando el tiempo  $t_E$  sistemáticamente y detectando la señal nuclear mediante un pulso de radiofrecuencia de  $\pi/2$  como se esquematiza en la Fig.3.1, la magnetización que será muestreada responde a la ecuación:

$$M(t_E) = M_P - (M_P - M_E^{eq}) \left[ 1 - e^{-\frac{t_E}{T_{1E}}} \right], \quad (3.1)$$

donde  $M_P$ , es la magnetización creada al finalizar el período de polarización. La duración de este período,  $t_P$ , debe ser lo suficientemente prolongada como para generar una magnetización lo más grande posible, generalmente se intenta tener un valor del orden de 5 veces el tiempo de relajación,  $T_{1P}$ , correspondiente al campo de polarización  $B_P$ . Cuando

el campo decrece al valor  $B_E$ ,  $M(t)$  evolucionará hacia un nuevo estado de equilibrio  $M_E^{eq}$  con una constante de tiempo  $T_{1E}$ .

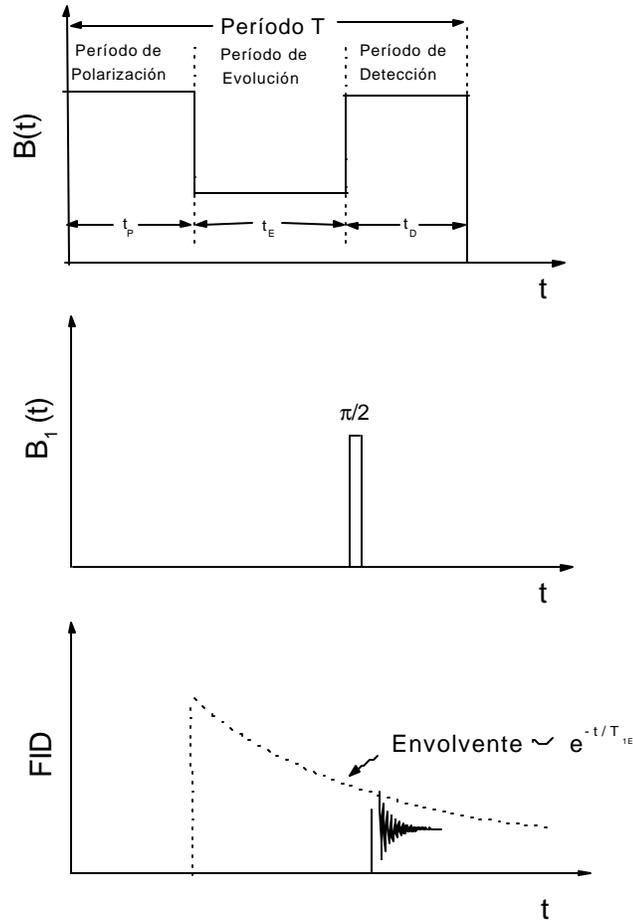


Figura 3.1: En la figura superior se muestra el ciclaje de campo magnético para una medición de  $T_1$  destacándose los períodos involucrados. La figura del centro esquematiza el momento en que se aplica el pulso de radiofrecuencia de  $\pi/2$ . La figura inferior esquematiza la detección de la FID y la medición directa de  $T_{1E}$  mediante la construcción de la envolvente.

Finalmente se lleva el campo magnético nuevamente a  $B_P$  ( $B_D = B_P$ ) donde se aplica un pulso de radiofrecuencia de  $\pi/2$  para detectar la señal nuclear. De esta manera la envolvente de la amplitud de las FIDs acumuladas da una medición directa del tiempo de relajación  $T_{1E}$ . Variando sistemáticamente  $B_E$  se puede medir el tiempo de relajación espín-red para 4 órdenes de magnitud de  $\nu_L$ , formando así lo que se conoce como "el perfil

de relajación espín-red”.

### 3.1.1 Condición de Adiabaticidad

La descripción realizada en la sección anterior responde a un ciclaje de campo ideal. Una versión más realista se esquematiza en la Fig.3.2, en donde se destacan los transitorios que se producen tanto en la bajada como en la subida de la intensidad del campo Zeeman. En particular debe analizarse la respuesta de la magnetización frente a estos transitorios. La presencia de un campo magnético variable en el tiempo hace que la medición de tiempos de relajación se torne un tanto compleja, por lo cual el objetivo, históricamente, ha sido [11] eliminarlo por completo. Aunque una primera impresión sugiere que el transitorio sea lo más rápido posible, esto generalmente no es correcto [11, 12], la condición óptima es la de reversibilidad, dicho en otras palabras, que en el límite de  $t_E \rightarrow 0$  la señal al final del período de polarización coincida con la señal al comienzo del período de recepción.

Si asumimos que el orden magnético está descrito por una magnetización completamente paralela al campo magnético, entonces ésta estará dada por la conocida ecuación de Bloch [32]

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{1}{T_1(\mathbf{B}_i)} [\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}^{eq}(B_i)], \quad (3.2)$$

donde el subíndice  $i$  representa a los estados de polarización, detección y evolución. La ecuación (3.2) implica que durante estos estados la magnetización se aproxima exponencialmente a los valores de equilibrio  $M_P^{eq}$ ,  $M_E^{eq}$  y  $M_D^{eq}$  con constantes de tiempo  $T_{1P}$ ,  $T_{1E}$  y  $T_{1D}$  respectivamente. Sin embargo, durante los transitorios, tanto el campo magnético como el tiempo de relajación son dependientes del tiempo y generalmente  $T_1(\mathbf{B}(t))$  no es una función conocida. Por lo tanto la condición de reversibilidad será tratada de la siguiente manera, el transitorio será lo suficientemente rápido de manera tal que cualquier proceso de relajación con la red pueda ser despreciado cuando se utiliza el menor campo de evolución, i.e.:

$$t_{OFF} + t_{ON} \ll T_1(\mathbf{B}_0)_{min}, \quad (3.3)$$

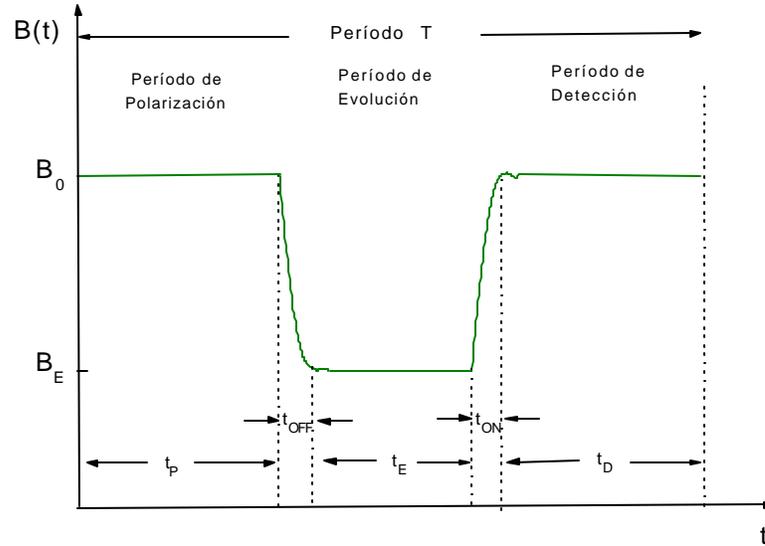


Figura 3.2: Ciclaje de campo magnético en el cual se destacan los tiempos del transitorio en la bajada y en la subida de la intensidad del mismo.

y lo suficientemente lento comparado con la frecuencia de Larmor tal que el ángulo formado entre  $\mathbf{M}(t)$  y  $B_0(t)$  sea constante. Esta última condición es comúnmente llamada de *adiabaticidad* [11, 63, 68] y restringe la derivada,  $d\mathbf{B}_0/dt$ , si la dirección es perpendicular a  $B_0$ . De esta manera ni la amplitud ni la orientación de la magnetización cambiarán desde un sistema de referencia fijo con  $B_0(t)$ :

$$\left| \mathbf{B}_0 \times \frac{d\mathbf{B}_0}{dt} \right| / B_0^2 \ll \gamma B_0 = \omega_L. \quad (3.4)$$

Este ciclo al cual nos referiremos como idealmente rápido y adiabático elimina de la ecuación (3.2) los efectos indeseados del transitorio.

A continuación se utilizará un sistema simple compuesto por una solución de agua con sulfato de cobre. La disolución de ésta sal paramagnética disminuye el tiempo de

relajación de los protones del agua. Para mostrar como la falta de adiabaticidad en la demagnetización influye en la medición de la evolución de la magnetización en un experimento por ciclaje de campo. Más adelante, en este capítulo, se mostrará la similitud con el comportamiento cuando el campo de relajación es del orden de los campos locales en las distintas fases de cristales líquidos termotrópicos.

### 3.1.2 Influencia de Campos Transversales en la Evolución de la Magnetización

Como primer medida analizaremos la respuesta de la evolución de la magnetización para una sistema compuesto por agua con sulfato de cobre cuando  $B_E \sim 0$  sin compensación del campo magnético terrestre, el cual es transversal al imán [92]. En esta situación, al producirse la demagnetización en el transitorio entre  $B_P$  y  $B_E$  pasamos de tener un campo magnético orientado según el eje  $z$ , a tener un campo magnético efectivo  $B_{ef}$  el cual formará un cierto ángulo con el anterior. Si no se satisface la condición de adiabaticidad la magnetización precesará alrededor de  $B_{ef}$  a la vez que se orienta en la dirección del mismo. Si se varía  $t_E$  a partir de 0, luego de aplicar el pulso de  $\pi/2$ , se obtendrá la proyección de la componente  $z$  de la magnetización para cada tiempo, es decir que la evolución estará modulada por una oscilación con la frecuencia de precesión alrededor del campo efectivo.

En la Fig.3.3 se muestra la evolución de la magnetización en esta condición para una muestra de agua con sulfato de cobre con un  $T_1$  de 65ms. Si bien el tiempo de muestreo utilizado no permite observar dichas oscilaciones, la traza compuesta por círculos abiertos muestra un decaimiento pronunciado de la magnetización después de los primeros 10ms. Los campos transversales pueden ser cancelados mediante la utilización de un par de bobinas en una configuración Helmholtz tal como se describe en el Capítulo 6. En este caso se obtiene la traza compuesta por círculos cerrados, la cual muestra un comportamiento puramente monoexponencial. Se observa que hasta un tiempo de alrededor de 10ms las gráficas coinciden, es decir que hasta ese momento la magnetización relaja con  $T_{1E}$  en

ambos casos, en donde por  $T_{1E}$  se entiende que la magnetización relaja en el campo  $B_E$ , el cual está en el eje  $z$ .

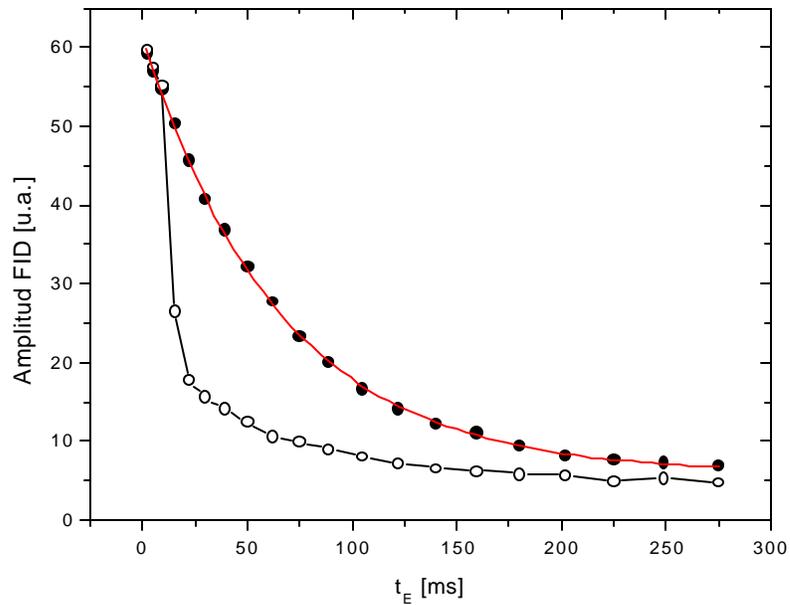


Figura 3.3: Evolución de la magnetización en una muestra de agua con sulfato de cobre con un tiempo de relajación  $T_1 = 65$ ms. Los círculos rellenos muestran la evolución cuando se compensan los campos transversales mientras que la línea sólida es el ajuste por una exponencial. Los círculos abiertos muestran la evolución cuando los campos transversales no son anulados.

Esto se puede ver más claramente si utilizamos compuestos con distintos tiempos de relajación. La Fig.3.4a) muestra las evoluciones para dos concentraciones de sulfato de cobre que dan lugar a tiempos de relajación de 20ms y 860ms, en el caso en que el campo de compensación está encendido y apagado. Se puede apreciar que hasta los 10ms las curvas compensadas y sin compensar coinciden independientemente del tiempo de relajación. Luego de un período transitorio las curvas evolucionan de la misma manera. Este experimento fue repetido para diversas concentraciones de  $CuSO_4$  dando el mismo resultado como se muestra en la Fig.3.4b). Aquí sólo se muestran las evoluciones cuando no se compensan los campos transversales, las diferencias en la intensidad de la magnetización inicial se debe a la distinta cantidad de muestra en cada experimento. Puede apreciarse

que el tiempo en que la magnetización cae de un modo apreciable es independiente del  $T_1$  de la muestra. Esto es razonable si se tiene en cuenta que la señal observada es la componente en el eje  $z$  en el momento de subir el campo y que el apartamiento de la dirección del mismo está dado por la velocidad de precesión alrededor de los campos transversales, los cuales son constantes en este experimento.

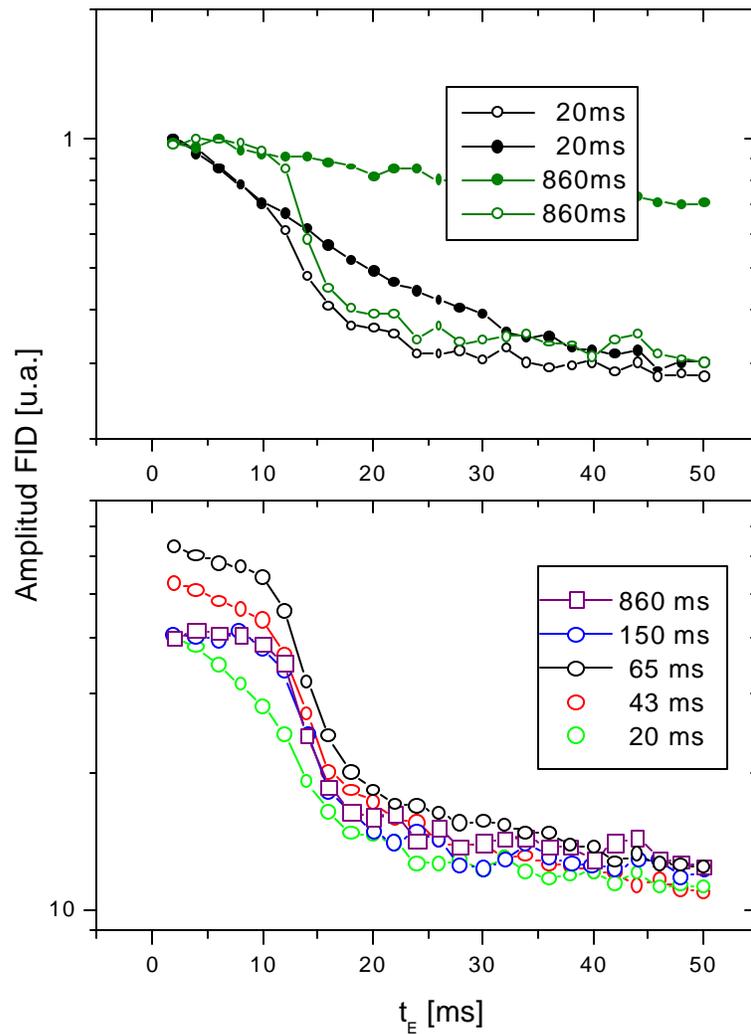


Figura 3.4: a) Evolución de la magnetización para dos muestras con distintos  $T_1$ , los círculos rellenos indican la evolución cuando se anulan los campos transversales. b) evolución para varias muestras de diferente concentración de  $CuSO_4$  donde sólo se muestran las evoluciones sin compensar los campos transversales. Puede observarse que el tiempo en que se destruye la magnetización es independiente de  $T_1$ .

Por último analizamos si el tiempo de bajada del campo, *slew rate*, se encuentra dentro de los límite impuestos por las ecuaciones (3.3) y (3.4). El tiempo mínimo, es decir, el máximo *slew rate*, está determinado básicamente por la inductancia del imán, en el caso del espectrómetro utilizado el tiempo para pasar de 16.6MHz a 10KHz es de 1.3ms. La Fig.3.5 muestra la evolución de la magnetización para varios valores de *slew rate* para un sistema de agua con sulfato de cobre con un tiempo de relajación de 65ms en dos situaciones, con el campo terrestre compensado, trazas en azul, y sin compensar. Se observa que ninguna de las evoluciones cuando no se compensa el campo transversal ha sido adiabática. A medida que se aumenta el tiempo en que el campo magnético disminuye se observa una pérdida de la intensidad inicial, lo cual indica que el sistema relaja con la red en esta escala de tiempo.

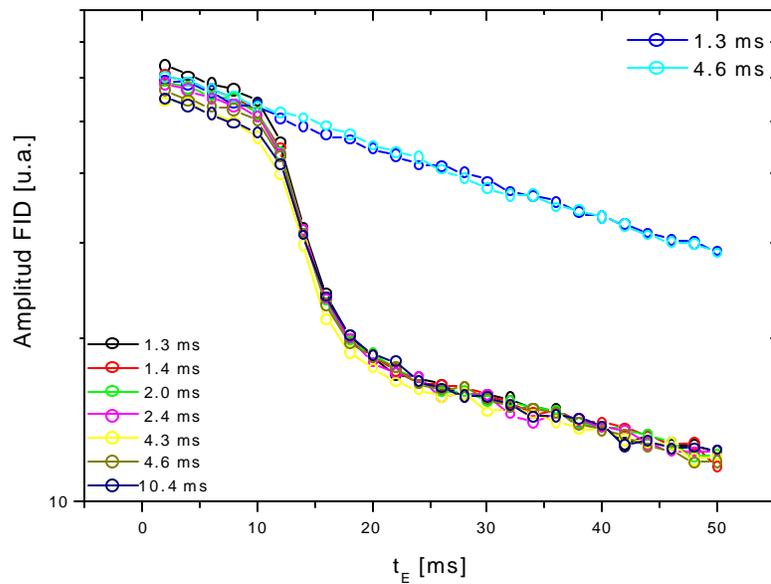


Figura 3.5: Evolución de la magnetización en una muestra de agua con sulfato de cobre con un tiempo de relajación  $T_1 = 65$ ms para distintos valores de tiempo de bajada del campo Zeeman. Las trazas en azul muestran la evolución cuando se compensan los campos transversales.

La presencia de campos locales en muestras cristalinas o en cristales líquidos tendrá localmente el mismo efecto que un campo transversal, es decir que se puede suponer que

localmente la magnetización microscópica precesará alrededor de los campos locales. En este caso el apartamiento de la ley exponencial en la evolución de la magnetización es útil para inferir cuando los campos locales influyen en la determinación de  $T_{1E}$ , al cual de aquí en adelante llamaremos simplemente  $T_1$ . A continuación se describe el formalismo adecuado para describir al sistema cuando el campo Zeeman es del orden de los campos locales y más adelante se muestran las similitudes con los experimentos descritos en esta sección.

### 3.1.3 Demagnetización Adiabática y Temperatura de Espín

La ecuación (3.4) considera que la condición de adiabaticidad se satisface siempre y cuando se mantenga la dirección del campo magnético, aun para una frecuencia de Larmor igual a cero. Esta conclusión en general no es correcta ya que el campo externo no es el único campo que influye en el sistema de espines, sino que, dependiendo de la muestra, la presencia de los campos locales debe ser considerada, es decir que las ecuaciones precedentes deben ser modificadas para incluir el intervalo  $B_0 < B_{loc}$ . En esta condición la magnetización ya no describe la situación del sistema. Esto puede ser considerado de la siguiente manera, al producirse la demagnetización adiabática los espines individualmente se orientan a lo largo de los campos locales que, debido a la aleatoriedad de sus orientaciones, da como resultado una magnetización neta igual a cero. El parámetro que describe al sistema en esta condición es la temperatura de espín [32, 63, 69], la cual se define como:

$$P_n/P_m = \exp[-(E_n - E_m)/k\theta_s] \quad (3.5)$$

donde  $P_n$  y  $P_m$  son las poblaciones del n-ésimo y m-ésimo nivel de energía, con energías  $E_n$  y  $E_m$ ,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $\theta_s$  es la temperatura de espín. La relación entre la temperatura de espín y la magnetización, para campo alto, está dada por la ley de Curie:

$$\mathbf{M} = C\mathbf{H}/\theta_s,$$

donde  $C$  es la constante de Curie.

Cuando se realiza un trabajo sobre el sistema de espines mediante la variación del campo magnético, los cambios resultantes en la temperatura de espín, energía interna y magnetización pueden ser calculados utilizando relaciones termodinámicas suponiendo que el sistema se encuentra en semiequilibrio [63, 69]. El trabajo que se realiza sobre el sistema cuando se varía el campo externo una cantidad  $d\mathbf{H}$  está dado por

$$dW = -\mathbf{M} \cdot d\mathbf{H},$$

donde tomamos  $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$ . Si tomamos a la magnetización como positiva cuando está alineada con  $\mathbf{H}$ , la primera ley de la termodinámica nos dice que

$$dQ = dE - dW = dE + MdH.$$

Además para un proceso reversible tenemos

$$TdS = dQ = c_v dT - T(\partial P/\partial T)_v dV. \quad (3.6)$$

Reemplazando  $\theta$  por  $T$ ,  $-M$  por  $P$  y  $H$  por  $V$  podemos reescribir (3.6) como:

$$\theta dS = c_H d\theta + \theta(\partial M/\partial\theta)_H dH, \quad (3.7)$$

donde  $c_H$  es la capacidad calorífica a campo constante y  $(\partial M/\partial\theta)_H$  puede ser obtenido derivando la ley de Curie. Reemplazando en (3.7) se obtiene

$$\theta dS = \frac{C(H^2 + H_{loc}^2)}{\theta^2} d\theta - \frac{CH}{\theta} dH$$

Para un ciclo adiabático, es decir, a entropía constante (3.7) puede ser utilizada tomando  $dS = 0$ , con lo cual se obtiene

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{HdH}{H^2 + H_{loc}^2} = \frac{1}{2} \frac{d(H^2 + H_{loc}^2)}{H^2 + H_{loc}^2}.$$

Si consideramos que el ciclado de campo se realiza desde  $H_P$  hasta  $H_E$  obtenemos

$$\frac{\theta_E}{\theta_P} = \frac{(H_E^2 + H_{loc}^2)^{1/2}}{(H_P^2 + H_{loc}^2)^{1/2}} \quad (3.8)$$

Utilizando la ley de Curie podemos tener el cociente de la magnetización como;

$$\frac{M_E}{M_P} = \frac{\theta_E H_P}{\theta_P H_E} = \frac{H_E (H_P^2 + H_{loc}^2)^{1/2}}{H_P (H_E^2 + H_{loc}^2)^{1/2}} \quad (3.9)$$

En un ciclo de medición el campo de polarización será mayor que los campos locales en todos los casos. Si el campo de evolución también es mayor que los mismos las ecuaciones (3.8) y (3.9) se pueden escribir como:

$$\theta_E/\theta_P \sim H_E/H_P$$

$$M_E/M_P \sim 1,$$

es decir que a campos mayores que los locales una demagnetización adiabática no cambia la magnetización, lo cual se debe a que no hay intercambio de energía con la red. La disminución del campo enfría al sistema de espines manteniendo M constante mientras la energía interna disminuye linealmente con el campo.

Si el campo de evolución es mucho menor que los campos locales, (3.8) y (3.9) pasan a ser:

$$\theta_E/\theta_P \sim H_{loc}/H_P = cte,$$

$$M_E/M_P \sim H_E/H_P.$$

Lo cual nos dice que cuando  $H_E \ll H_{loc}$  la temperatura de espín no depende del campo magnético mientras que la magnetización tiende a cero, esto está de acuerdo con el concepto de que los espines se reorientan con los campos locales dando como resultado una magnetización neta igual a cero, mientras el orden es conservado por la temperatura de espín. Ambas situaciones se esquematizan en la Fig.3.6.

A partir de la ley de Curie, y tomando el flujo del campo magnético como  $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{loc}$  se puede generalizar (3.2) a la temperatura de espín de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{\theta_s} \right] = -\frac{1}{T_1(\mathbf{B})} \left[ \frac{1}{\theta_s(t)} - \frac{1}{\theta_{eq}} \right], \quad (3.10)$$

mientras que la condición de no relajación (3.3) se convierte en

$$t_{OFF} + t_{ON} \ll T_1(\mathbf{B})_{min}, \quad (3.11)$$

la condición de adiabaticidad queda expresada como

$$\left| \mathbf{B} \times \frac{d\mathbf{B}}{dt} \right| / B^2 \ll \gamma B = \omega_{Leff}. \quad (3.12)$$

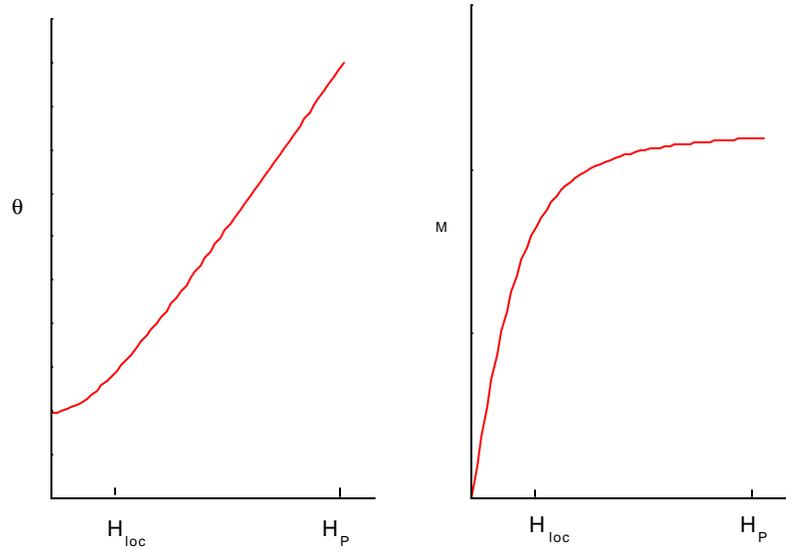


Figura 3.6: Izquierda: Temperatura de espín para una demagnetización adiabática, se observa que  $\theta_s$  es lineal con el campo magnético hasta cerca del valor de los campos locales. Para valores de  $H_E < H_{loc}$  es constante. Derecha: Magnetización en el mismo proceso, se mantiene constante hasta llegar al valor de  $H_{loc}$ , luego decae a cero.

La ecuación (3.10) determina que, sobre los distintos ciclos de  $\mathbf{B}_0$ , la inversa de la temperatura de espín evoluciona hacia su valor de equilibrio,  $1/\theta_{eq}$ , de la misma manera que la magnetización, es decir que para un valor de campo constante lo hace exponencialmente con una constante de tiempo  $T_1(\mathbf{B})$ . Es de destacar que el valor de equilibrio de la temperatura de espín,  $\theta_{eq}$ , a diferencia de lo que sucede con la magnetización  $M_{eq}$ , ya no depende de  $\mathbf{B}_0$  sino que es igual a la temperatura de la muestra.

El hecho crucial en este análisis es que la constante de tiempo  $T_1(\mathbf{B})$  tendrá un significado distinto para los casos  $B_0 > B_{loc}$  y  $B_0 < B_{loc}$ . En el primero tenemos el tiempo de relajación longitudinal mientras que en el segundo se tiene el tiempo de relajación dipolar. El resultado de un valor de campo intermedio no tiene un significado claro, a priori y merece un estudio detallado.

### 3.1.4 Influencia de los Campos Locales en la Evolución de la Magnetización

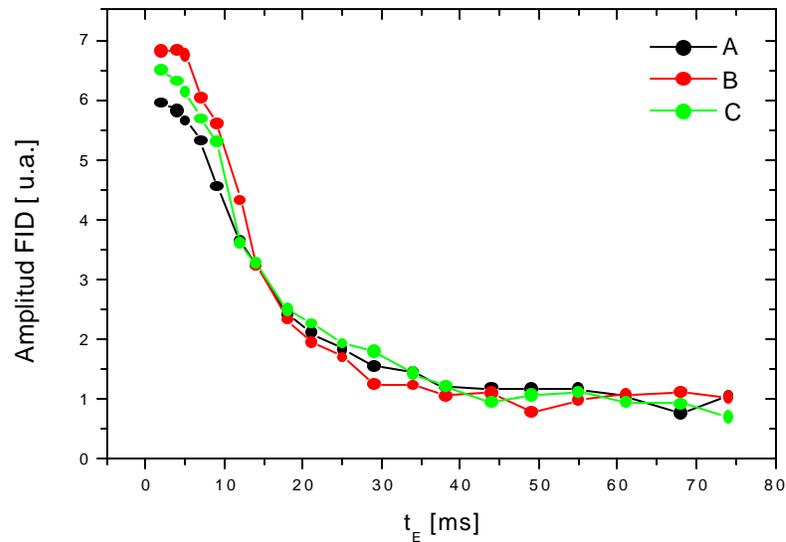


Figura 3.7: Evolución de la magnetización del 5CB a  $30^{\circ}\text{C}$  para una frecuencia de Larmor de 8KHz para distintos tiempos de bajada del campo magnético, A) 1.3ms, B) 3.4ms C) 7.4ms.

En la Fig.3.7 se muestra la evolución de la magnetización cuando el campo de relajación es del orden del campo local, en este caso se utilizó un campo correspondiente a una frecuencia de Larmor de 7KHz para el 5CB en la fase nemática a  $30^{\circ}\text{C}$ . El apartamiento de una exponencial denota la falta de adiabaticidad en esta transición, tomando un valor de campo local de 6KHz la Ec. 3.12 da un valor del tiempo en que el campo debe ser disminuído de 25ms. En el caso de los cristales líquidos termotrópicos los tiempos de relajación alrededor de los 10KHz son del orden de los 10ms, por lo tanto es prácticamente

imposible realizar mediciones satisfaciendo la condición de adiabaticidad para estos compuestos por debajo de dicha frecuencia, debido a que el sistema comienza a relajarse con la red. Esto puede ser visto en la Fig.3.8, a medida que el slew rate aumenta la magnetización inicial también lo hace, sin embargo al continuar incrementando el slew rate la magnetización inicial comienza a disminuir tal como lo predice la Ec. 3.11.

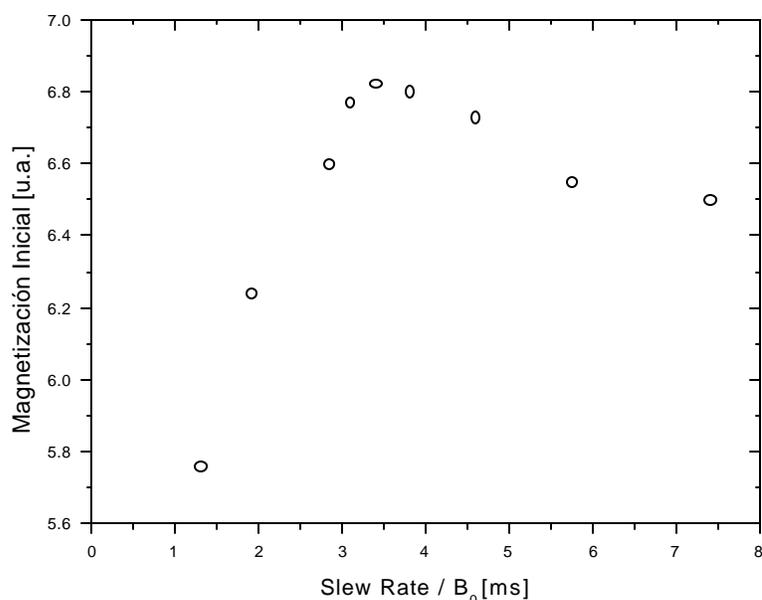


Figura 3.8: Amplitud de la magnetización en función del slew rate.

### 3.1.5 Influencia de los Campos Locales en función del campo Zeeman

Analicemos por último la influencia de los campos locales cuando se varía el campo Zeeman. En la Fig.3.9 se muestra la evolución de la magnetización para el 5CB a 30<sup>0</sup>C a diversas frecuencias de Larmor. El menor valor de frecuencia corresponde a la situación en que se corta totalmente la corriente del imán, a medida que se aumenta la corriente se observa que el efecto del campo Zeeman es despreciable frente al de los campos locales, ya que los datos correspondientes a 2KHz son iguales a los primeros, dentro del error

experimental. Entre los 2 y 8KHz existe una competencia entre el campo Zeeman y los campos locales. Para valores por encima de los 15KHz la evolución es monoexponencial. La magnetización comienza a aumentar para la frecuencia de 8KHz, a medida que la condición de adiabaticidad está más cerca de ser satisfecha la magnetización irá en aumento tal como se mostró en la Fig.3.8. La influencia en las distintas evoluciones está de acuerdo con el valor de frecuencia de precesión de los campos locales de alrededor de 10KHz obtenida en el Capítulo 2.

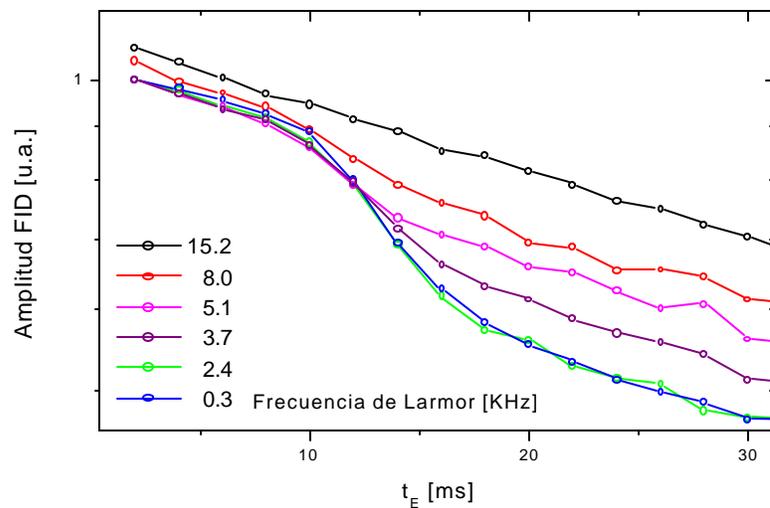


Figura 3.9: Evolución de la magnetización para el 5CB en la fase nemática a  $30^{\circ}\text{C}$  para varias frecuencias de Larmor. Puede observarse que por debajo de los 3KHz predomina la influencia de los campos locales mientras que por encima de los 8KHz la contribución del campo Zeeman es mayor. Esto no acota el valor de la frecuencia de precesión de los protones en los campos locales a un valor comprendido entre estas frecuencias.

En la Fig. 3.10 se muestra el mismo análisis para la fase esméctica A del 8CB. Se observa el mismo comportamiento que el descrito anteriormente a una frecuencia mayor, aunque el cambio de régimen de un comportamiento no exponencial a uno monoexponencial es aún más claro en esta fase. En la figura se observa que hasta un valor de frecuencia de Larmor de 5.5KHz los campos locales son mucho mayores que el campo Zeeman, en

contraste con el valor de 2.4KHz obtenido en la fase nemática. Esto es razonable ya que el mayor ordenamiento de la fase esméctica produce que la interacción dipolar esté menos promediada que en la fase nemática.

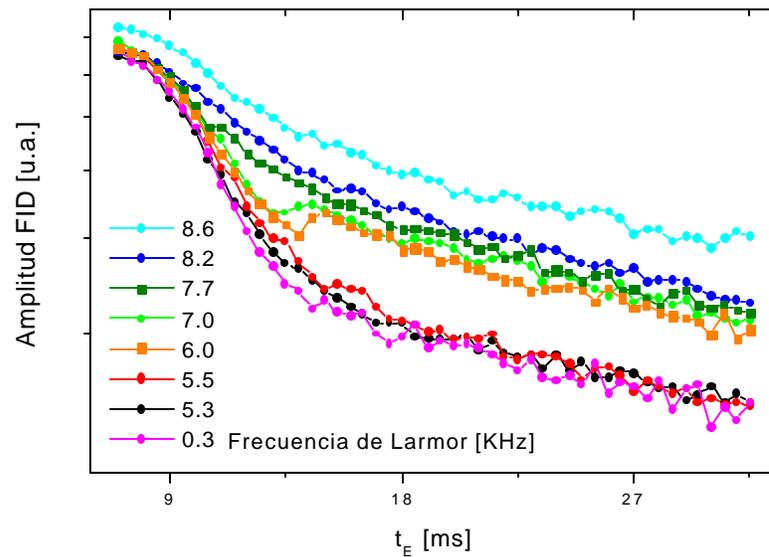


Figura 3.10: Evolución de la magnetización para el 8CB en la fase nemática a  $33^{\circ}\text{C}$  para varias frecuencias de Larmor. Puede observarse que por debajo de los 6KHz predomina la influencia de los campos locales mientras que por encima de los 7KHz la contribución del campo Zeeman es mayor.

## 3.2 Medición del Tiempo de Relajación en función de la Frecuencia de Larmor.

### 3.2.1 Fase Isotrópica

De manera de ejemplificar como en un sistema más complejo que el agua se observa el comportamiento descrito anteriormente se realizaron mediciones en la fase isotrópica de todas las muestras estudiadas con el fin de corroborar la exacta compensación de los campos transversales. La Fig.3.11 muestra la medición del tiempo de relajación espín-red

en función de la frecuencia de Larmor del 5CB a  $37^{\circ}\text{C}$  en su fase isotrópica. La línea sólida muestra el ajuste utilizando una única rotación alrededor del eje largo de la molécula tal como lo describe la Ec.(2.15) [10]. El tiempo característico de este movimiento es de  $\tau_{Rot} = 2.6 \times 10^{-8}\text{seg}$ .

Tal como es de esperarse no se detecta la presencia de campos transversales en la evolución de la magnetización al momento de medir hasta valores de frecuencia menores de 1KHz. Además de comprobar la compensación, indica el hecho de que los campos locales son promediados debido a los movimientos individuales de las moléculas.

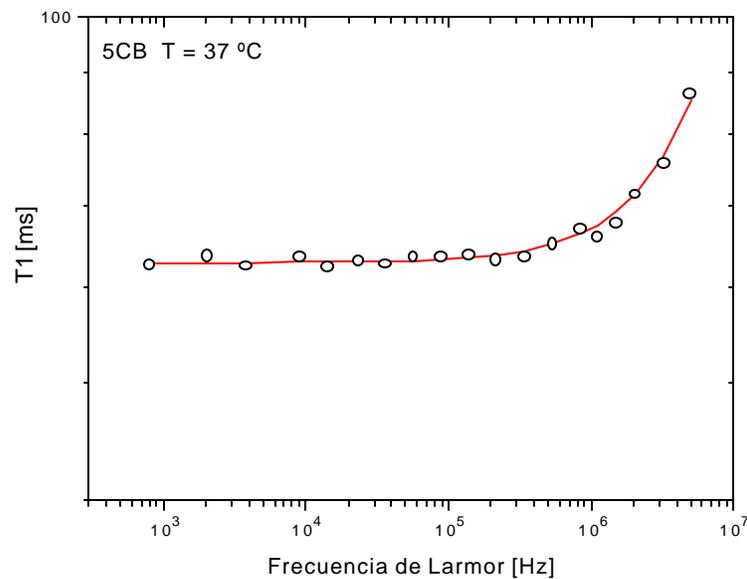


Figura 3.11: Dependencia con la frecuencia del tiempo de relajación del 5CB en la fase isotrópica ( $T=37^{\circ}\text{C}$ ). El comportamiento es explicado con una rotación de las moléculas alrededor de su eje largo, con un tiempo caractístico  $\tau_{Rot} = 2.6 \times 10^{-8}\text{seg}$ .

### 3.2.2 Fase Nemática del 5CB

Previo a realizar mediciones en la fase nemática del 5CB se calienta la muestra hasta que ésta se encuentra totalmente en la fase isotrópica, luego se desciende la temperatura a

una velocidad promedio de 3°C por minuto y se espera treinta minutos para asegurarse de que toda la muestra esté a la misma temperatura. Se repitieron las mediciones de esta sección con un intervalo de tiempo de seis meses obteniéndose los mismos resultados dentro del 5% del error experimental.

La Fig.3.12 muestra los resultados obtenidos en un intervalo de frecuencia que va de 10<sup>3</sup>Hz a 5 × 10<sup>6</sup>Hz cuando se baja el campo magnético en un tiempo de 1.3ms. Se muestran también dos curvas de la evolución de la magnetización con los correspondientes ajustes. Se observa que a una frecuencia de Larmor de 8KHz los efectos debidos a campos locales predichos en la sección anterior influyen en la evolución, mientras que a 10KHz los datos se ajustan con una única exponencial. El tiempo de relajación es calculado a partir del ajuste eliminando los primeros puntos de la evolución que se apartan de la ley exponencial.

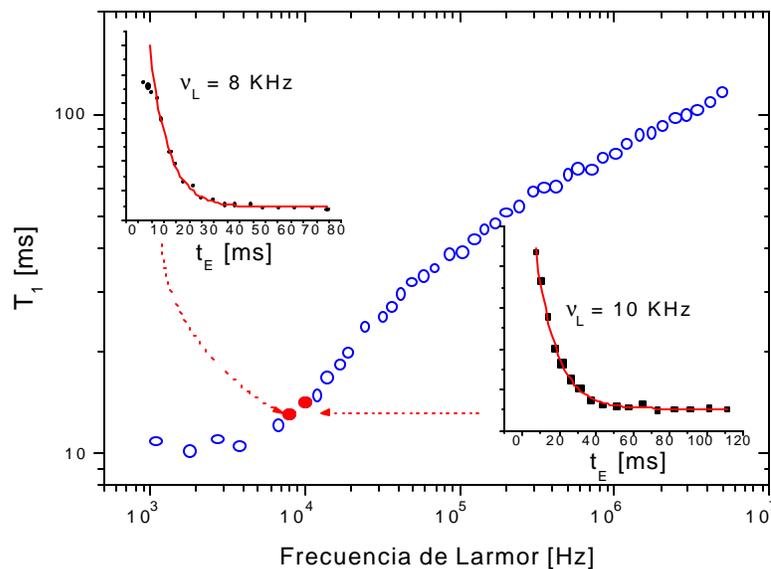


Figura 3.12: Medición del 5CB a 30°C en función de la frecuencia de Larmor. Los insertos muestran que por debajo de 10KHz los campos locales influyen en la evolución de la magnetización.

En la Fig.3.13 se muestran los mismos datos superpuestos con la medición utilizando un

tiempo de 3.4ms en bajar el campo magnético. Se observa que por encima de los 1.3KHz, en la región marcada como III, los datos coinciden dentro del error experimental. En la zona II, que abarca desde los  $6 \times 10^3$ Hz hasta los  $13 \times 10^4$ Hz, se observa como la velocidad de la transición entre los campo magnéticos influye en el valor del tiempo de relajación obtenido. La presencia de campos locales comienza a influir en la medición y el resultado de ésta depende de cuanto se aparte el experimento de la condición de adiabaticidad. En la región marcada como I el resultado es constante para ambos experimentos siendo el valor obtenido distinto, esto concuerda con la observación anterior de que  $B_E \ll B_{loc}$  por debajo de  $5 \times 10^3$ Hz. El hecho de que el valor obtenido sea distinto depende exclusivamente del slew rate utilizado y de la manera en que se ajustan los datos, es decir que los resultados son artificiales y no describen la dinámica del sistema.

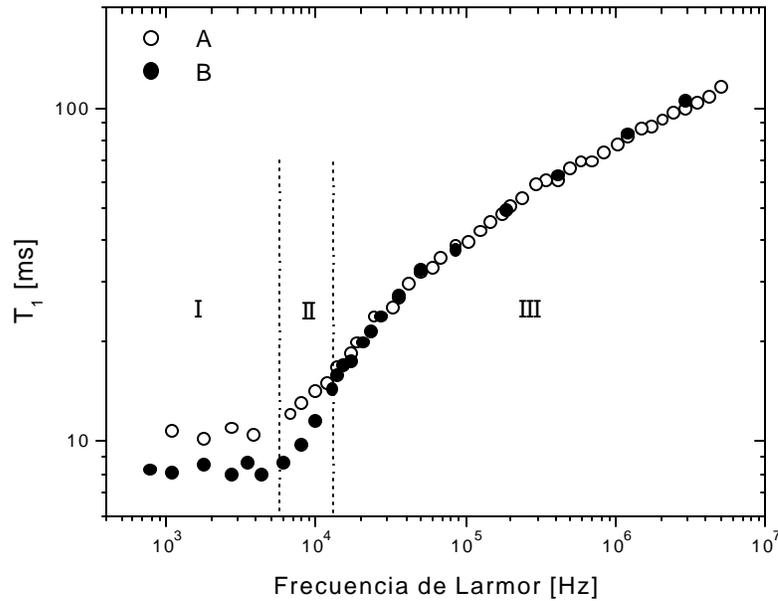


Figura 3.13: Medición de  $T_1$  en función de la frecuencia para distintos valores del tiempo en que se baja el campo magnético: A) 1.3ms, B) 3.4ms. Se observan tres regímenes: I)  $B_E \ll B_{loc}$  II)  $B_E \sim B_{loc}$  III)  $B_E \gg B_{loc}$

El hecho de que para valores de frecuencia de Larmor menores a la de los campos locales se pierda el eje de cuantización y el tiempo de relajación obtenido no es pura-

mente  $T_{1Z}$ , sino que está influenciado por interacciones dipolares ha sido mencionado por varios autores [11, 14], sin embargo un estudio detallado no ha sido presentado hasta este momento. Todos los trabajos que presentan mediciones por ciclaje de campo magnético le asignan a los modelos, los cuales suponen relajación solamente con la red, el rango completo de frecuencias. En particular el cut-off de baja frecuencia discutido en la ec. (2.12), del cual se han presentado considerable cantidad de resultados para cristales líquidos termotrópicos, no puede ser calculado mediante mediciones por ciclaje de campo magnético si éste no supera el valor de frecuencia de los campos locales, generalmente de 10KHz en este tipo de compuestos.

En la Fig.3.14 se muestra el ajuste como es usualmente llevado a cabo, es decir con un cut-off de baja frecuencia de 3KHz. La diferencia de los datos con el ajuste es notoria en el rango de  $4 \times 10^3$  a  $2 \times 10^4$ Hz. Para valores de frecuencia menores que  $6 \times 10^5$ Hz las fluctuaciones de orden del director dominan la relajación, mientras que para valores mayores son los movimientos individuales los que más contribuyen.

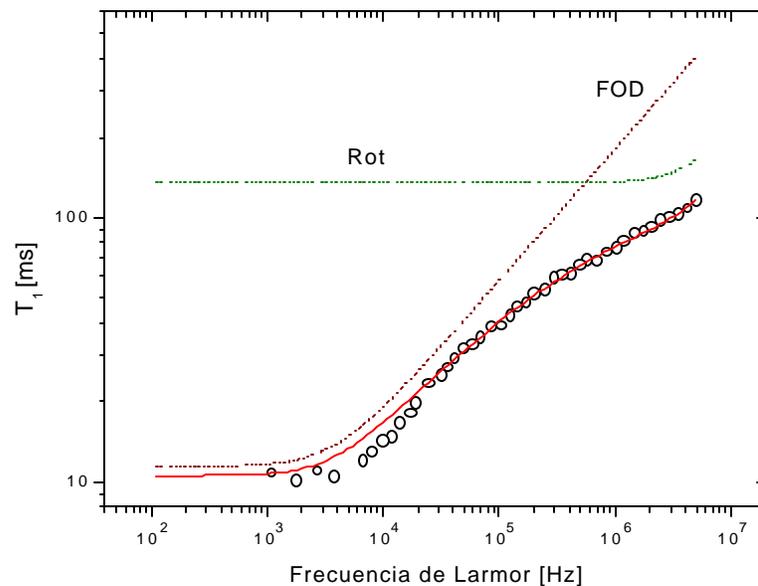


Figura 3.14: Medición de  $T_1$  en función de la frecuencia con el correspondiente ajuste utilizando los cut-offs de baja frecuencia, en el 5CB a  $37^0$ C.

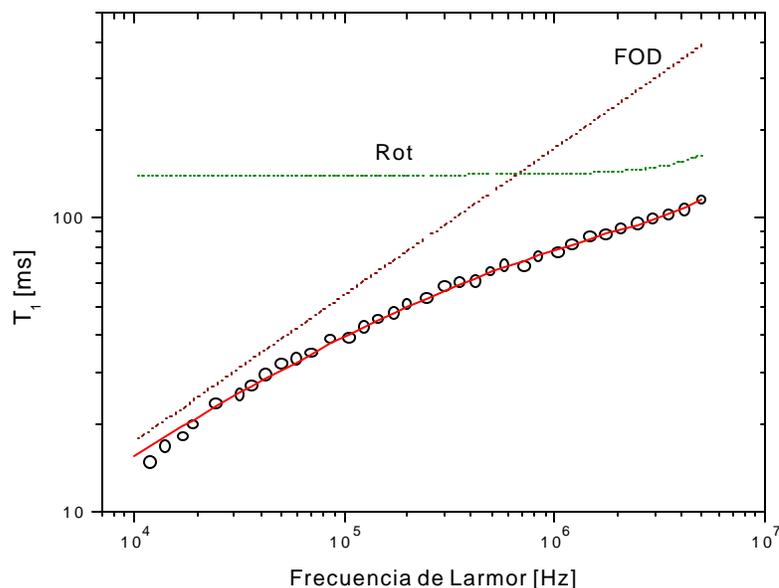


Figura 3.15: Medición del 5CB a  $30^{\circ}\text{C}$  en función de la frecuencia de Larmor en el rango de frecuencias en que se satisface la condición de adiabaticidad. La línea sólida corresponde al ajuste utilizando la ec. (2.12) ( $A=0.173$ ) en donde se ha eliminado el término correspondiente a la frecuencia de corte, y a una rotación alrededor del eje de la molécula, ec. (2.15) con  $\tau_R = 4.9 \times 10^{-8}$  seg.

En la Fig.3.15 se muestran los datos en el rango de frecuencias donde se satisface la condición de adiabaticidad (3.12) junto con el ajuste y las funciones que lo componen. Por debajo de los  $1.3 \times 10^4 \text{Hz}$  se observa que los tiempos de relajación son menores que los predichos por la ley de potencia  $\nu_L \propto \nu_L^{0.5}$ . Esto se atribuye a una contribución de interacciones dipolares que hacen más efectiva la relajación, y que no puede ser detectada en el apartamiento de la exponencial en la evolución de la magnetización para estos valores. Esta es una característica que se repite para una gran variedad de compuestos presentados por varios autores.

### 3.2.3 Fase Nemática del 8CB

Se estudió la fase nemática del 8CB de manera de corroborar los resultados obtenidos anteriormente. Se observó el mismo efecto debido a los campos locales en el mismo valor de frecuencia que el error experimental permite. En la Fig.3.16 se muestran los datos obtenidos por encima de  $10^4$ Hz. De la misma manera que en el 5CB, el mejor ajuste en todo el rango de frecuencias medido se obtiene cuando los puntos entre  $10^4$ Hz y  $2 \times 10^4$ Hz son menores al ajuste, indicando que la influencia de los campos locales no puede ser despreciada en este intervalo de frecuencia.

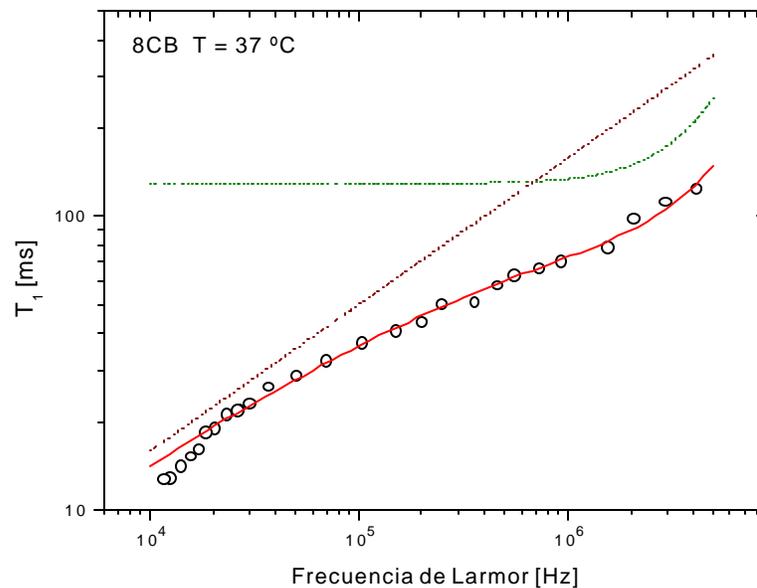


Figura 3.16: Medición del 8CB a  $37^{\circ}\text{C}$  en función de la frecuencia de Larmor en el rango de frecuencias en que se satisface la condición de adiabaticidad. La línea sólida corresponde al ajuste utilizando la ec. (2.12) en donde se ha eliminado el término correspondiente a la frecuencia de corte, y a una rotación alrededor del eje de la molécula, ec. (2.15) con  $\tau_R = 1.2 \times 10^{-7}$  seg.

### 3.3 Fluctuaciones Orientacionales en la Fase SmA

Como se mencionó en el Capítulo 2, las fluctuaciones orientacionales en la fase SmA son básicamente ondulaciones de las capas esmécticas. Estas fluctuaciones son menos efectivas que las fluctuaciones orientacionales nemáticas ya que el tiempo de relajación espín-red es mayor en casi un orden de magnitud en el rango de los KHz. En la Fig.3.17 se muestran los perfiles de relajación del 8CB en la fase nemática y en la fase SmA. Se observa también que para ambas fases la falta de adiabaticidad en los transitorios de campo magnético producen un plateau de baja frecuencia artificial.

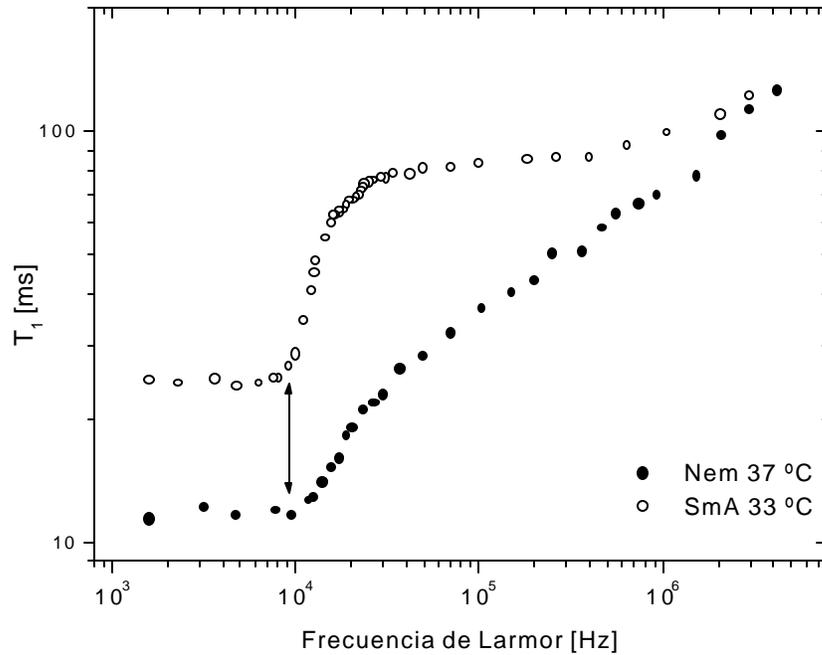


Figura 3.17: Medición del tiempo de relajación en función de la frecuencia de Larmor del 8CB en la fase esméctica A a 33<sup>0</sup>C y en la fase nemática a 37<sup>0</sup>C.

El régimen de relajación para ondulaciones de los planos esmécticos debe ser  $T_1 \propto \nu_L^{-1}$  (2.13), debido al carácter bidimensional de este tipo de fluctuaciones [8]. A pesar del marco teórico conciso para estas fluctuaciones, aún no se ha establecido experimental-

mente de manera inequívoca cual es el régimen en el rango de los KHz. A continuación presentaremos dos ejemplos de fases SmA que se distinguen por el hecho de que uno de los compuestos no presenta una fase nemática.

### 3.3.1 Fase SmA del 11CB

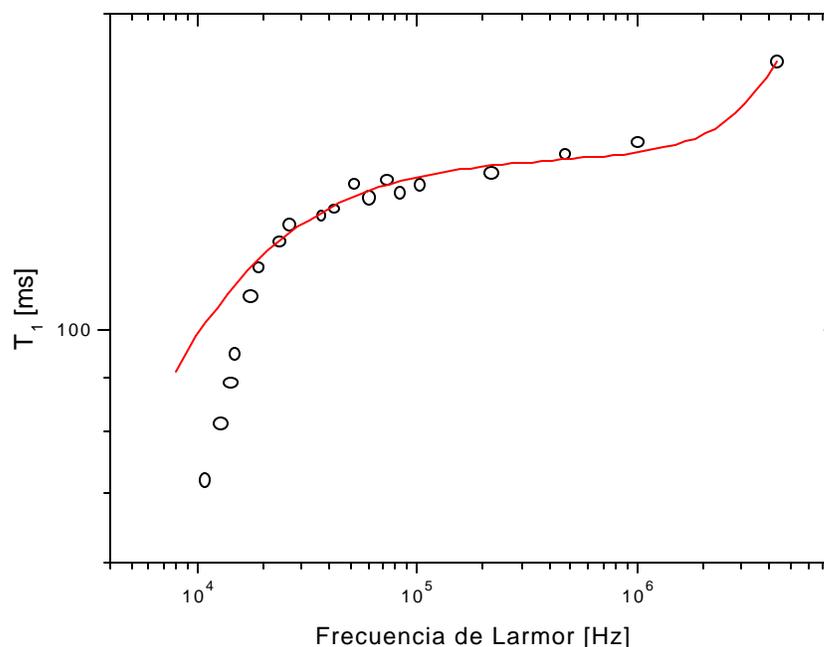


Figura 3.18: Medición del tiempo de relajación en función de la frecuencia de Larmor del 11CB en la fase esméctica A a 52°C. La línea sólida muestra el ajuste sumando las contribuciones de las fluctuaciones orientacionales ( $T_1 = A\nu_L^{-1}$ ) del director de una rotación alrededor del eje largo de la molécula con un  $\tau_R = 7 \times 10^{-8}$ seg.

En el Cap. 2 se describe la estructura molecular del 11CB. Este compuesto presenta una fase isotrópica por encima de los 57°C, mientras que entre esta temperatura y los 52°C se encuentra una fase esméctica A. Previo a realizar las mediciones se calentó la muestra hasta los 60°C, donde se la mantuvo por espacio de 15 minutos. La temperatura se descende a una velocidad de 3°C por minuto. Se esperaron 30 minutos antes de realizar

las mediciones. Se utilizó un tiempo de 1.3ms para la transición del del campo magnético del valor de polarización al de evolución. El pulso de  $\pi/2$  utilizado fue de  $3\mu s$ .

En la Fig.3.18 se muestra el perfil de relajación para este compuesto a  $52^{\circ}C$  para valores de frecuencia de Larmor superiores a 10KHz. La línea sólida corresponde al ajuste realizado suamando las contribuciones de las fluctuaciones de orden esmécticas ( $T_1 \propto \nu_L^{-1}$ ) y de una rotación alrededor del eje largo de la molécula con un tiempo característico  $\tau_R = 7 \times 10^{-8}$ seg.

Por debajo de los 20KHz puede observarse que los tiempos de relajación son menores a los valores correspondientes al ajuste, tal como sucede con las fases nemáticas.

### 3.4 Comentarios

En este capítulo se presenta un estudio detallado de la influencia de las interacciones dipolares en los perfiles del tiempo de relajación en función de la frecuencia de Larmor. Se concluye que la falta de adiabaticidad en la transición del campo magnético del valor de polarización al de evolución cuando este último es comparable con el valor de los campos locales genera una dispersión artificial. Se encontró que para valores de frecuencia de Larmor por debajo de los 10KHz no es posible determinar el tiempo de relajación espín-red en los cristales líquidos termotrópicos estudiados.

En el intervalo de frecuencias de 10KHz a 15KHz no se observan efectos de falta de adiabaticidad en la evolución de la magnetización, sin embargo la comparación de los perfiles de relajación realizados con distintos valores de slew rate demuestran que la influencia de los campos locales no es despreciable. En el Capítulo 2 se describió la naturaleza de las interacciones dipolares, en particular se mencionó que las transiciones flip-flop conservan la energía Zeeman. Este proceso se produce independientemente de los procesos de relajación del sistema Zeeman con la red. A medida que se disminuye el valor del campo magnético, la frecuencia de Larmor irá haciéndose comparable con las interac-

ciones dipolares  $\omega_d$ . Recordemos que el acoplamiento dipolar produce un desdoblamiento en los niveles de energía Zeeman correspondientes a  $\Delta\omega = \omega_L \pm 3/2\omega_d$ . Para un valor de  $\omega_L$  tal que:

$$\omega_L - \frac{3}{2}\omega_d \sim \omega_d,$$

puede producirse que transiciones que no conserven la energía Zeeman transfieran energía al sistema dipolar, causando un canal extra de relajación. Este fenómeno de relajación cruzada puede hacer que los tiempos de relajación medidos en este rango pueden ser menores a los que determinan las fluctuaciones de orden. El valor de frecuencia para este proceso puede estimarse en:  $\nu_L \sim 2.5\nu_d \sim 10\text{KHz}$ , donde hemos utilizado el valor de  $\nu_d = 3.9\text{KHz}$  correspondiente al par de protones del anillo bencénico. Tomando el ancho del desdoblamiento mostrado en el Cap. 2 se obtiene  $\nu_L \sim 14\text{KHz}$ . Por lo tanto el límite inferior de frecuencias de Larmor asequibles con la técnica de ciclado de campo magnético depende tanto el cumplimiento de las condiciones de adiabaticidad en el ciclado como del valor de las interacciones dipolares del sistema bajo estudio.

Se mostró que los campos locales en la fase esméctica son mayores que los de la fase nemática. Este hecho se adjudica a que, debido al mayor ordenamiento molecular de esta fase, las interacciones dipolares son promediadas de una manera menos efectiva. Debido a que las fluctuaciones esmécticas son menos efectivas que las nemáticas, éstas influyen en una menor medida en el perfil de relajación. Dicha influencia comienza a ser considerable por debajo de los  $100\text{KHz}$  siendo posible realizar mediciones adecuadas por encima de los  $20\text{KHz}$ . Este corto intervalo de frecuencias no permite un discernimiento adecuado del comportamiento  $T_1 \propto \nu_L^{-1}$  predicho por la teoría. Una revisión detallada de los experimentos presentados hasta el momento es necesaria a la luz de la nueva evidencia experimental presentada en este capítulo.

## Capítulo 4

# Influencia de Interacciones dipolares en Técnicas Multipulsos

Las técnicas multipulsos son una herramienta muy importante en los estudios de espectroscopía de RMN ya que suprimen interacciones dipolares en sistemas fuertemente acoplados las cuales dan origen a un ensanchamiento de la línea [63, 74, 75, 76]. La clarificación del espectro es un fenómeno que involucra la evolución de el sistema de espines en tiempos relativamente cortos, para lo cual la teoría del Hamiltoniano promedio es frecuentemente utilizada para extraer la información estroboscópicamente del sistema. Esta teoría describe la evolución del sistema para tiempos cortos de una manera correcta, sin embargo no describe la evolución para tiempos largos.

Dado un Hamiltoniano periódico con período  $\tau$ , se reemplaza a éste por un Hamiltoniano promedio,  $H_p$ , el cual es tomado de un desarrollo en serie. Las propiedades de este nuevo Hamiltoniano son tales que, a intervalos  $n\tau$ , la evolución del sistema coincide con la evolución del sistema real. La hipótesis de temperatura de espín [62] aplicada para modelar el sistema predice que este evoluciona a un estado descrito por  $\rho_{eq} = 1 - \beta_{eq}H_p$  en el límite de alta temperatura. Consecuentemente después de un período transitorio el sistema evoluciona al equilibrio.

Esta predicción está en contraste con observaciones en experimentos de espín-lock

pulsado tanto en RMN [55, 56, 77] como en Resonancia Cuadruplar Nuclear [78]. En estos trabajos se observa que el sistema llega a un estado de cuasiequilibrio correspondiente al estado de equilibrio descrito por el modelo, y que luego decae lentamente a un nuevo estado de equilibrio. Dado que en el modelo del sistema derivado con la teoría del Hamiltoniano promedio es conservativo, el decaimiento no debe producirse. Esta situación es conocida como la paradoja de Magnus [54]

La secuencia de espín-lock pulsado fue introducida por Ostroff y Waugh en 1966 [47] y consiste en:  $90_x^0 - \tau - (\theta_y - 2\tau - )_N$ , la cual cuando  $\theta \rightarrow 0$  y  $\tau \rightarrow 0$  tiende al conocido caso de *spin-lock* por onda continua. En este capítulo se analizarán las condiciones en las cuales se realizan los experimentos en muestras sólidas y se mostrará que éstas condiciones son satisfechas por los cristales líquidos termotrópicos. Se mostrará un nuevo experimento en el cual se analiza la influencia de las interacciones dipolares en la relajación bajo la acción de un tren de pulsos de radiofrecuencia. En este experimento se analiza la dependencia de la relajación en función de la separación entre los pulsos de RF, lo cual implica la variación de la escala de tiempos en la cual se realizan los distintos experimentos. Se analizan los resultados obtenidos para la fase nemática del 5CB y las fases nemática y esméctica A del 8CB.

## 4.1 Teoría de Hamiltoniano Promedio

La Teoría del Hamiltoniano Promedio (THP) desarrollada por Haeberlen y Waugh [75] facilita el análisis de la acción de secuencias multipulsos cuando el campo  $B_1$ , promediado en la duración de la secuencia, es mayor que los campos locales. En una representación interacción que a la acción de los pulsos se puede visualizar el efecto de los campos locales a primer orden como un promedio.

La derivación usual del hamiltoniano promedio se basa en que la evolución de un operador para un sistema independiente del tiempo tiene la forma de un operador exponencial [57]. Por lo tanto, se asume que aún para el caso dependiente del tiempo, la ecuación de

Schroedinger

$$\frac{dU(t)}{dt} = -i\mathcal{H}(t)U(t), \quad (4.1)$$

con la condición inicial  $U(0) = 1$ , tiene una solución dada por:

$$U(t) = e^{-iH(t)},$$

donde  $H(t)$  es una función continua en el tiempo. El análisis prosigue con una expansión en serie

$$H(t) = H^{(0)}(t) + H^{(1)}(t) + H^{(2)}(t) + \dots \quad (4.2)$$

Varios métodos han sido desarrollados para resolver  $H^{(n)}(t)$ , primero por Magnus [79] y más tarde por Haeberlen [81]. A modo de ejemplo, mostramos los dos primeros términos del desarrollo:

$$\begin{aligned} H^{(0)}(t) &= \int_0^t \mathcal{H}(t_1) dt_1, \\ H^{(1)}(t) &= \frac{-i}{2} \int_0^t \int_0^{t_2} [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)] dt_1 dt_2. \end{aligned} \quad (4.3)$$

En adelante restringimos (4.1) al caso en que el Hamiltoniano sea periódico, es decir,  $\mathcal{H}(t + \tau) = \mathcal{H}(t)$ . Luego la integración (4.3) en el intervalo  $[0, \tau]$  es la misma que en  $[n\tau, (n + 1)\tau]$  De esta manera, una vez obtenida una solución para un ciclo, esta puede ser extendida a tiempos  $N\tau$  ( $N = 1, 2, \dots$ ) simplemente con

$$U(N\tau) = \left( e^{-H(\tau)} \right)^N.$$

En la literatura,  $H(\tau)$  es dividido por  $\tau$  para proveer un Hamiltoniano efectivo independiente del tiempo. El término de orden cero:

$$\overline{H}^{(0)} = (1/\tau)H^{(0)}(\tau), \quad (4.4)$$

el cual es llamado el Hamiltoniano Promedio, mientras que

$$\overline{H}^{(1)} = (1/\tau)H^{(1)}(\tau),$$

es la corrección a primer orden. A pesar que el enfoque del Hamiltoniano promedio prevea una simplificación considerable en el cálculo, tiene la restricción de que el sistema debe ser observado una vez cada ciclo, es decir, solo para  $t = N\tau$ .

Los argumentos mostrados tienen dos aspectos que pueden hacer que la THP falle en describir la evolución del sistema. Por un lado se ha asumido que  $H(t)$  existe para todo  $t$ . En su trabajo original Magnus [79] muestra que a pesar que  $H(t)$  existe siempre para  $t$  lo suficientemente cerca de cero, la expansión (4.2) no necesariamente es global. Para la correcta aplicación de THP es necesario que  $H(t)$  esté bien definido para todo tiempo. Un segundo aspecto tiene que ver con las propiedades de convergencia de la expansión en serie (4.2) de  $H(t)$ . Ha sido demostrado que bajo ciertas condiciones la convergencia no puede ser asegurada [57].

## 4.2 Teoría de Floquet

En la sección anterior dijimos que el problema con la solución de Magnus es que trata de imponer una estructura al operador evolución que es demasiado restrictiva. Además la THP hace uso de esta solución para el caso especial de Hamiltonianos promedio para tiempos que satisfacen  $t = N\tau$ . Mostraremos a continuación los delineamientos de la Teoría de Floquet, con la cual se encuentra una solución a estas restricciones.

Dado un Hamiltoniano periódico con un período  $\tau$ , un grupo de operadores simétricos  $\mathcal{P}_{N\tau}$  puede ser definido, el cual conmute con  $\mathcal{H}(t)$  y tenga la propiedad de transformar la

solución a un tiempo  $t$ , a aquellas a un tiempo  $t + \tau$ , es decir,  $\mathcal{P}_{N\tau} : U(t) \rightarrow U(t + \tau)$ . Por lo tanto  $U(t)$  y  $U(t + \tau)$  son soluciones de (4.1) con las mismas condiciones iniciales, por lo tanto están relacionadas por una transformación unitaria que no depende del tiempo:

$$U(t + \tau) = U(t)e^{-i\hat{H}\tau}. \quad (4.5)$$

$\hat{H}$  distingue al Hamiltoniano de Floquet del Hamiltoniano promedio,  $\overline{H}$ , obtenido por la expansión de Magnus. De esta ecuación se puede escribir al operador evolución como [57]

$$U(t) = P(t)e^{-i\hat{H}\tau}$$

con  $P(t) = U(t)e^{i\hat{H}\tau}$ . Es fácil ver que  $P(t)$  es periódico con período  $\tau$ . Tal como se propone en la teoría del Hamiltoniano promedio, cuando se realiza una observación estroboscópica el sistema evoluciona con un Hamiltoniano independiente del tiempo.

Continuando con el análisis se reemplaza (4.5) en la ecuación de Schroedinger

$$\frac{dP(t)}{dt} = -i\mathcal{H}(t)P(t) + iP(t)\hat{H}, \quad (4.6)$$

con  $P(0) = 1$ . Expandiendo los operadores en series independientes:

$$\begin{aligned} P(t) &= \sum_n P_n(t), \\ \hat{H} &= \sum_n \hat{H}_n, \end{aligned} \quad (4.7)$$

con la condición  $\hat{H}_0 = 0$ , se pueden obtener las relaciones de recurrencia:

$$P_n(t) = -i \int_0^t \left[ \mathcal{H}(t')P_{n-1}(t') - \sum_{k=1}^{n-1} P_k(t')\hat{H}_{n-k} - \hat{H}_n \right] dt'$$

$$\hat{H}_n = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left[ \mathcal{H}(t') P_{n-1}(t') - \sum_{k=1}^{n-1} P_k(t') \hat{H}_{n-k} \right] dt' \quad (4.8)$$

Consideremos el caso  $n = 1$ . Sólo el término de orden más bajo está involucrado ( $P_0 = 1$ ), por lo tanto (4.8) da como resultado:

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{H}(t') dt'. \quad (4.9)$$

Este término es idéntico al término de orden cero del Hamiltoniano promedio (4.4)  $\overline{H}^{(0)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{H}(t_1) dt_1$ . Maricq [57] demostró la relación:

$$\hat{H}_n = \overline{H}^{(n-1)}$$

para todo  $n$ . Por lo tanto, como la solución de Floquet (4.5) es global, la existencia de un Hamiltoniano promedio queda probada. El punto más importante es que la expansión  $P(t)$  puede ser utilizada para seguir la evolución del sistema durante cada ciclo. Es decir que la restricción de observación estroboscópica con el período de un ciclo necesaria para la expansión de Magnus ya no es necesaria.

### 4.3 Propiedades de Equilibrio

A continuación mostraremos cómo se deriva la expresión para la magnetización de un sistema de espines en un sólido sujetos a una irradiación periódica. Un conjunto macroscópico de espines en una muestra sólida obedece la propiedad de mezcla, esto es, si se introduce localmente una población de estados de no equilibrio, tal que solo una porción de la muestra se vea afectada, la difusión de espín asegura que, después de un tiempo lo suficientemente grande, el estado de no equilibrio se propagará uniformemente por toda la muestra. Un sistema dinámico que obzeca la propiedad de mezcla es ergódico. En el caso de que el Hamiltoniano sea conservativo, esto asegura que el promedio en el tiempo sea igual al promedio en el ensamble, el cual está dado por:

$$M_{eq}^x = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T \text{Tr} I_x \rho(t) dt.$$

donde  $\rho(t)$  es la matriz densidad con condición inicial  $\rho(0) = 1 - \beta_i Q$ .  $Q$  es un operador hermitiano de traza nula y  $\beta_i$  es la inversa de la temperatura inicial del sistema. Utilizando el operador evolución derivado en la teoría de Floquet se obtiene:

$$M_{eq}^x = \lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) \int_0^T \text{Tr} [I_x P(t) e^{-i\bar{H}t} \rho(0) e^{i\bar{H}t} P^\dagger(t)] dt \quad (4.10)$$

Intercambiando el orden de  $P^\dagger(t)$  dentro de la traza quedan dos términos que contribuyen a la magnetización,  $\xi(t) = e^{-i\bar{H}t} \rho(0) e^{i\bar{H}t}$  y  $P^\dagger(t) I_x P(t)$ . En el límite cuando  $T \rightarrow \infty$  la integral en (4.10) será no nulo solo si el integrando tiene una componente constante. Esto a su vez depende de las componentes de Fourier de  $P^\dagger(t) I_x P(t)$  y  $\xi(t)$ . Dado que  $P(t)$  tiene un período  $\tau$  podemos escribir:

$$P^\dagger(t) I_x P(t) = \sum_k B_k e^{ik2\pi t/\tau}, \quad (4.11)$$

es decir que el espectro es discreto. Para que una componente particular contribuya al promedio temporal, el operador  $\xi(t)$  deberá tener una componente oscilando con una frecuencia  $-k2\pi t/\tau$ . Expandiendo  $\bar{H}$  en sus componentes espectrales

$$\xi(t) = \int \int d\lambda d\lambda' e^{-i(\lambda-\lambda')t} |\lambda\rangle \langle \lambda| \rho(0) |\lambda'\rangle \langle \lambda'| \quad (4.12)$$

se observa que el rango de frecuencias está dado por la diferencia entre los autoestados de  $\bar{H}$ . Sólo la componente de orden cero del producto de estos dos operadores contribuye al promedio temporal en el límite  $T \rightarrow \infty$ . En general la componente cero proviene del producto de la componente  $B_k$  de (4.11) con la frecuencia  $\lambda - \lambda' = k2\pi/\tau$  de (4.12). Si el rango de frecuencias de los autovalores de  $\bar{H}$  está comprendido entre  $[-\pi/\tau, \pi/\tau]$ , entonces sólo el término  $k = 0$  contribuye al promedio temporal:

$$M_{eq}^x = \int d\lambda \langle \lambda | [P^\dagger I_x P]_{prom} | \lambda \rangle \langle \lambda | \rho(0) | \lambda \rangle, \quad (4.13)$$

donde  $B_0$  ha sido reemplazado por el promedio sobre un ciclo de  $[P^\dagger I_x P]_{prom}$ . Suponiendo que el sistema es conservativo y si la energía es la única constante de movimiento podemos destacar dos propiedades. En primer lugar cualquier operador que conmute con el Hamiltoniano puede ser expresado como una función de éste y en segundo lugar, el sistema es ergódico. Con estas dos propiedades se puede tomar la matriz densidad de equilibrio como los elementos de la diagonal de  $\rho(0)$  [58]:

$$\rho_{eq} = 1 - \beta_i \frac{\text{Tr} \overline{H} Q}{\text{Tr} \overline{H}^2} \lambda. \quad (4.14)$$

Introduciendo (4.14) en (4.13) se obtiene:

$$M_{eq}^x = \int d\lambda \langle \lambda | [P^\dagger I_x P]_{prom} | \lambda \rangle \left[ 1 - \beta_i \frac{\text{Tr} \overline{H} Q}{\text{Tr} \overline{H}^2} \lambda \right],$$

la cual puede ser reescrita como:

$$M_{eq}^x = -\beta_i \frac{(\text{Tr} \overline{H} Q)(\text{Tr} [P^\dagger I_x P]_{prom} \overline{H})}{\text{Tr} \overline{H}^2}. \quad (4.15)$$

## 4.4 Aplicación al Experimento de Spin-Lock Pulsado

Las ideas precedentes se utilizan para evaluar la magnetización de equilibrio para una secuencia de espín-lock pulsado. El análisis presentado por Maricq [58] muestra que la elección del representación interacción depende del ángulo  $\theta$ . A continuación se muestran los delineamientos del cálculo para ángulos grandes.

El Hamiltoniano para un experimento de spin-lock pulsado en el sistema rotante es [58]:

$$\mathcal{H}(t) = -\omega(t)I_x + \Delta I_z + H_{20}^d, \quad (4.16)$$

donde  $\Delta$  es el apartamiento, u *offset*, de la frecuencia de Larmor de los protones,  $H_{20}^d$  es la parte secular de la interacción dipolar y

$$\omega(t) = \theta \sum_{k=1}^{\infty} \delta(t - (2k - 1)\tau)$$

representa la secuencia de pulsos. Los pulsos están en la fase  $y$  con un ángulo de nutación  $\theta$  separados por un tiempo  $2\tau$ .

Debido a la intensidad del campo de RF durante los pulsos, la aplicación directa de la serie de Magnus a (4.16) no converge [54]. Maricq considera el offset de la resonancia más la secuencia de pulsos como el Hamiltoniano y el acoplamiento dipolar como una perturbación [57, 54]. El offset y el pulso son combinados, en un período  $2\tau$ , como una rotación efectiva dada por un ángulo  $\omega_e 2\tau$  alrededor de un eje efectivo  $\hat{\mathbf{n}}$ , donde tanto  $\omega_e$  como  $\hat{\mathbf{n}}$  son funciones de  $\theta$  y  $\Delta$ . Por lo tanto se transforma al problema a través del operador unitario

$$U_0(2\tau) = \exp(-i2\tau\omega_e\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{I}),$$

a un sistema que llamaremos *toggling*.  $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$  es el vector de los momentos angulares de espín. Teniendo en cuenta que la evolución del sistema está dada por:

$$U_0(2\tau) = \exp(-i\Delta I_z \tau) \exp(i\theta I_x) \exp(-i\Delta I_z \tau)$$

e igualando las dos formas de  $U_0$  se obtiene como resultado:

$$\cos(\omega_e \tau) = \cos(\Delta \tau) \cos(\theta/2) \quad (4.17)$$

y

$$n_1 = \frac{-\operatorname{sen}(\theta/2)}{\operatorname{sen}(\omega_e \tau)}, \quad n_2 = 0 \quad n_3 = \frac{\cos(\theta/2) \operatorname{sen}(\Delta \tau)}{\operatorname{sen}(\omega_e \tau)} \quad (4.18)$$

para la frecuencia y orientación del eje efectivo [58, 48].

Esta transformación produce una representación interacción en la cual, en general, el Hamiltoniano no es periódico. Sin embargo una periodicidad puede ser lograda si

$$\omega_e = n\pi/m\tau. \quad (4.19)$$

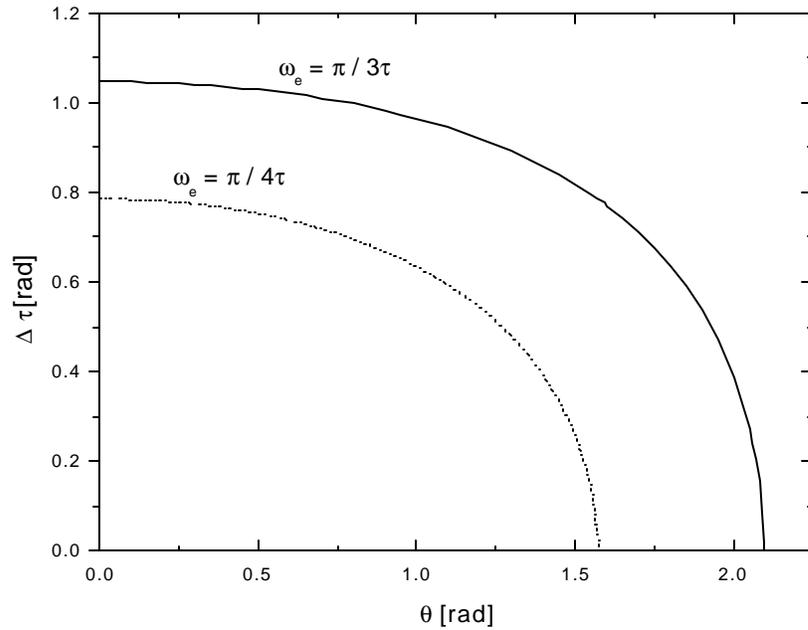


Figura 4.1: Condición de resonancia descrita por (4.17) para los casos  $m = 3$  y  $m = 4$  en la Ec. 4.19.

Esta condición dice que  $n$  rotaciones completas serán llevadas a cabo en  $m$  ciclos de  $2\tau$ . El tiempo que dura un ciclo en la representación interacción es  $\tau_I = m2\tau$ . Esta condición es comunmente llamada la *condición de resonancia* [58, 48, 49]. Reemplazando (4.19) en (4.17) se obtiene una relación entre el offset de la frecuencia de irradiación y el ángulo de

mutación del pulso para que el Hamiltoniano en la representación interacción sea periódico. Existen dos casos triviales para esta condición, cuando  $m = 1$ ,  $\theta$  debe ser múltiplo de  $2\pi$  de manera de evitar la divergencia de (4.18). Para  $m = 2$  se requieren dos pulsos para lograr un ciclo completo, es decir  $\omega_e = \pi/2\tau$ . Esto implica que  $\Delta\tau = \pi/2$  con lo cual  $\theta$  puede tomar cualquier valor, o  $\theta = \pi$  con lo que  $\Delta\tau$  puede corresponder a cualquier offset de irradiación. En la Fig.4.1 se muestran las curvas de resonancia para los primeros dos casos no triviales,  $m = 3$  y  $m = 4$ .

Mostraremos como se aplica este formalismo para el caso particular  $m = 3$ . Puede procederse ahora a encontrar el Hamiltoniano independiente del tiempo en la representación interacción aplicando las relaciones de recurrencia para encontrar el Hamiltoniano efectivo. La transformación a la representación interacción se lleva a cabo en forma separada para los intervalos  $(0, \tau)$ , inserción de un pulso, para el intervalo  $(\tau, 3\tau)$ , inserción del pulso siguiente, etc. En cada región el operador transformación  $U_0(t)$  es el producto de rotaciones en  $\Delta\tau$  alrededor del eje  $z$ , y de  $-\theta$  alrededor del eje  $x$  en el sistema rotante. El Hamiltoniano promedio se obtiene integrando por partes al Hamiltoniano en la representación interacción. Finalmente, el sistema de la representación interacción es rotado en un ángulo  $\alpha$  alrededor del eje  $y$ :

$$\tan(\alpha) = -\frac{\tan(\theta/2)}{\sin(\Delta\tau)},$$

de manera de alinear el eje efectivo de rotación  $\hat{\mathbf{n}}$  con el eje  $z$ .

El resultado del cálculo anterior es [57]

$$\widetilde{\widetilde{H}}^{(1)} = \left[ \frac{1 + 2\cos\theta}{3} \right] \delta I_z + (\cos\theta) H_{20}^d, \quad (4.20)$$

el cual es diagonal en el sistema rotado por  $\alpha$ . Los tildes son utilizados para distinguir los operadores en el sistema interacción girado de los del sistema rotante. El factor

$$\delta = \Delta - \Delta_R \quad (4.21)$$

es la desviación de la condición de resonancia dada por (4.17) y  $\omega_e = \pi/3\tau$ .

La propiedad cíclica del Hamiltoniano en el sistema toggling admite la evolución de un operador con la forma (4.5). La ventaja que posee este sistema es que al remover los términos del campo producido por los pulsos, se ha reducido el rango de los autovalores al punto en que la mayoría satisface la condición  $|\lambda - \lambda'| \cdot 2\pi/\tau$  si los campos locales satisfacen  $H_L \ll \omega_e$ , de manera de poder utilizar la expansión de Magnus.

## 4.5 Evolución del Sistema para el Spin-Lock Pulsado

A fines de aplicar el desarrollo de la sección 4.3 a la secuencia de Spin-Lock pulsado en necesario reescribir  $P(t)$  en el sistema toggling. Esto es llevado a cabo a primer orden y el resultado,  $\widetilde{P}(t)$ , puede ser encontrado en [57]. Si asumimos que  $\widetilde{H}^{(1)}$  es la única constante de movimiento, se tiene que  $I_z$  conmuta con  $\widetilde{H}^{(1)}$  y por lo tanto el sistema evoluciona, después de un tiempo de algunos  $T_2$ , a un estado de cuasiequilibrio dado por:

$$\tilde{\rho}_{ce} = 1 - \beta_{ce}\delta I_z - \alpha_{ce}H_{20}, \quad (4.22)$$

caracterizado por dos temperaturas. El término *cuasi* se introduce ya que este estado no persiste, sino que decae lentamente a un nuevo estado de equilibrio. La razón de este decaimiento simple,  $\widetilde{H}^{(1)}$  no es el Hamiltoniano efectivo sino una aproximación. Las correcciones de segundo orden, o más altos, no permitirán que este estado se conserve, es decir que aunque  $I_z$  commute con  $\widetilde{H}^{(1)}$ , no lo hace con  $\widetilde{H}^{(2)}$  [57, 54]. La consecuencia es que los baños térmicos se mezclarán bajo la acción de  $\widetilde{H}^{(2)}$  hasta alcanzar el equilibrio en un nuevo estado descrito por una única temperatura.

El nuevo estado de equilibrio puede ser encontrado mediante (4.15) reemplazando  $\widetilde{H}^{(1)}$

por  $\widetilde{H}^{(1)} + \widetilde{H}^{(2)}$ . La relación de recurrencia (4.9) provee una expresión simple para  $\widetilde{H}^{(2)}$  en función de  $\widetilde{P}^{(1)}$ :

$$\widetilde{H}^{(2)} = -\frac{1}{2} \widetilde{P}^{(1)}, 3\widetilde{H}^{(1)} - e^{i\alpha I_y} (\delta I_z + H_{20}^d) e^{-i\alpha I_y} \Big].$$

El estado de equilibrio respecto de un estado inicial,  $\widetilde{I}_x = \cos \alpha I_x + \sin \alpha I_z$ , obtenido rotando la componente  $x$  del operador momento angular al sistema rotado en  $\alpha$  es:

$$\frac{M_{eq}^x}{M_i^x} = \frac{\text{Tr} \widetilde{I}_x \widetilde{H} (\text{Tr} \widetilde{I}_x \widetilde{H} + \text{Tr} [\widetilde{I}_x, \widetilde{P}] \widetilde{H})}{\text{Tr} \widetilde{H}^2 \text{Tr} \widetilde{I}_x^2} \quad (4.23)$$

donde:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \widetilde{I}_x (\widetilde{H}^{(1)} + \widetilde{H}^{(2)}) &= -\frac{2}{3} \text{sen}(\theta/2) (1 + 2 \cos \theta)^{1/2} \delta \\ &\quad + (2\tau/3) \text{sen}(\theta/2) \cos \theta [\delta^2 + 3(\cos \theta) H_L^2], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Tr} [\widetilde{I}_x, \widetilde{P}] (\widetilde{H}^{(1)} + \widetilde{H}^{(2)}) &= \frac{-2\tau}{9} \text{sen}(\theta/2) (1 + 2 \cos \theta) [\delta^2 + 3(\cos \theta) H_L^2] \\ &\quad - \frac{4\tau^2}{9} \text{sen}^3(\theta/2) (1 + 2 \cos \theta)^{1/2} [\delta^3 + 3(1 + 2 \cos \theta) \delta H_L^2] \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \text{Tr} (\widetilde{H}^{(1)} + \widetilde{H}^{(2)})^2 &= \frac{\delta^2}{3} [(1 + 2 \cos \theta)^{1/2} + \frac{2}{3} \tau \delta \text{sen}^2(\theta/2)]^2 + \frac{4}{27} \tau^2 \delta^4 \text{sen}^2(\theta/2) (1 + 2 \cos \theta) \\ &\quad + [\cos \theta + \frac{4}{3} \tau \delta \text{sen}^2(\theta/2) \cos \theta [(1 + 2 \cos \theta)^{1/2} + \frac{2}{3} \tau \delta \text{sen}^2(\theta/2)]] H_L^2 \\ &\quad + \frac{4}{9} \tau^2 \delta^2 \text{sen}^2(\theta/2) (7 \cos^2 \theta + 8 \cos \theta + 3) H_L^2 \\ &\quad + \frac{2}{27} \tau^2 H_L^4 \text{sen}^2(\theta/2) (62 \cos^3 \theta + 42 \cos^2 \theta + 27 \cos \theta + 31). \end{aligned}$$

donde  $H_L = [\text{Tr}(H_{20}^d)^2 / \text{Tr}I_x^2]^{1/2}$  es el valor de los campos locales expresado en unidades de frecuencia de nutación. La Ec. 4.23 predice que el valor de la magnetización de equilibrio será menor cuando la condición de resonancia estroboscópica es satisfecha. Provotorov explica este fenómeno aduciendo que cuando el sistema no está en el toggling frame el sistema dipolar absorbe energía del reservorio Zeeman haciendo que el decaimiento del estado cuasiestacionario sea más lento [48].

## 4.6 Decaimiento del Estado Cuasiestacionario

Describimos brevemente el proceso de decaimiento del estado de cuasiequilibrio descrito por (4.22). En la sección 5.5 se dijo que el decaimiento se produce debido a que los estados de energía no conmutan con algunas componentes de  $\widetilde{H}^{(2)}$ . La dinámica de este proceso puede ser descrita aplicando la teoría de saturación de Provotorov [54] al Hamiltoniano efectivo. Esta teoría es adecuada debido a que el acoplamiento entre los reservorios Zeeman y dipolar es débil.

En el contexto de la teoría perturbativa, escribimos el Hamiltoniano efectivo como:

$$\overline{H} = H_0 + V,$$

donde  $H_0$  determina la evolución del estado cuasiestacionario y  $V$  representa al término que produce la mezcla de los estados. Para la secuencia de spin-lock pulsado tenemos:

$$H_0 = \widetilde{H}^{(1)} + \widetilde{H}^{(2)} - \widetilde{H}^{(2*)} = \widetilde{H}_A + \widetilde{H}_B,$$

donde  $V = \widetilde{H}^{(2*)}$  son las componentes del término de segundo orden que no conmutan con  $I_z$  ni  $H_{20}^d$ .  $\widetilde{H}_A$  y  $\widetilde{H}_B$  representan a las partes de la energía que son individualmente conservadas en ausencia de la perturbación. Examinemos la dependencia temporal del decaimiento del valor de expectación

$$\langle A(t) \rangle = \text{Tr}[A\rho(t)], \quad (4.24)$$

para aquellos observables,  $A$ , que se conservan bajo una evolución con  $H_0$ . De aquí deduciremos las expresiones para el decaimiento de las temperaturas cuasiestacionarias.

Escribimos la matriz densidad para el estado cuasientacionario como:

$$\rho_{ce}(t) = 1 - \beta_{ce}\widetilde{H}_B - \alpha_{ce}\widetilde{H}_A, \quad (4.25)$$

donde las temperaturas son funciones que varían lentamente en el tiempo. Esto significa que para tiempos del orden de  $T_2$  las temperaturas cuasiestacionarias permanecen constantes. La acción del termino de mezcla puede ser evaluada con el propagador:

$$U(n\tau) = e^{-H_0 n\tau} T_D \exp \left[ -i \int_0^{n\tau} dt' e^{iH_0 t'} V e^{-iH_0 t'} \right], \quad (4.26)$$

donde  $T_D$  es el operador de ordenamiento temporal de Dyson. El primer término en (4.26) no tiene efecto en la traza de (4.24) [54]. Dado que  $V$  representa una perturbación, el segundo término puede ser expandido en serie a segundo orden:

$$\langle A(t) \rangle = \text{Tr} A \rho_{ce}(0) - i \text{Tr} \left[ A \int_0^t dt' [V(t'), \rho_{ce}(0)] \right] - \text{Tr} \left[ A \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [V(t'), [V(t''), \rho_{ce}(0)]] \right] \quad (4.27)$$

con la definición

$$V(t') = e^{iH_0 t'} V e^{-iH_0 t'}.$$

Dado que  $A$  y  $\rho_{ce}(0)$  conmutan con  $H_0$ , se puede mostrar que el primer término es cero [54]. Una integración puede ser llevada a cabo dando como resultado:

$$\text{Tr}[A[\rho_{ce}(t) - \rho_{ce}(0)]] = -\text{Tr} \int_0^t dt' (t-t')[V(t'), [V, \rho_{ce}]]. \quad (4.28)$$

En un tiempo del orden de  $T_2$  los términos fuera de la diagonal de  $V(t)$  decaen a cero, por lo tanto, el límite superior de la integración puede ser extendido a  $t \rightarrow \infty$  y la aproximación  $t-t' \sim t$ . Por otro lado, en un tiempo  $T_2$  las temperaturas prácticamente no han cambiado, por lo tanto (4.28) representa el cambio de  $\text{Tr}A\rho_{ce}(t)$  de un estado inicial  $t = 0$  a un tiempo "corto" posterior, con lo cual aproximamos:

$$\frac{d}{dt}\text{Tr}(A\rho_{ce}) = -\int_0^\infty dt' \text{Tr}[[A, V(t')][V, \rho_{ce}]]. \quad (4.29)$$

Para encontrar la evolución de las temperaturas cuasiestacionarias es necesario sustituir (4.25) en la expresión anterior. El resultado depende de dos incógnitas,  $d\beta_{ce}/dt$  y  $d\alpha_{ce}/dt$ . Es necesario por lo tanto encontrar una relación entre ellas. Suponiendo que la perturbación es lo suficientemente pequeña tal que la energía se conserve, podemos escribir:

$$\frac{d}{dt}\text{Tr}[H_0\rho_{ce}(t)] = \frac{d}{dt}\text{Tr}[(\widetilde{H}_A + \widetilde{H}_B)\rho_{ce}(t)] \sim 0;$$

por lo tanto,

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_{ce}}{dt} &= -\frac{d\beta_{ce}}{dt} \left( \text{Tr}\widetilde{H}_B^2 + \text{Tr}\widetilde{H}_A\widetilde{H}_B^2 \right) \left( \text{Tr}\widetilde{H}_A^2 + \widetilde{H}_A\widetilde{H}_B^2 \right)^{-1} \\ &= -\frac{d\beta_{ce}}{dt} W. \end{aligned}$$

Utilizando esta expresión, (4.29) da como resultado:

$$-\frac{d\beta_{ce}}{dt} = -R[\beta_{ce}(t) - \beta_{ce}],$$

para el decaimiento de la temperatura cuasiestacionaria asociada a  $\widetilde{H}_B$ . La solución predice un decaimiento exponencial con una constante de tiempo:

$$R = \int_0^\infty dt' \text{Tr}([\widetilde{H}_B, V(t')][V, \widetilde{H}_B])(1 + W)[1 - W \text{Tr}(\widetilde{H}_A \widetilde{H}_B) / \text{Tr} \widetilde{H}_B^2]^{-1} / \text{Tr} \widetilde{H}_B^2. \quad (4.30)$$

En adelante nos restringimos al caso de resonancia estroboscópica,  $\delta = 0$ , para la resonancia correspondiente a  $m = 3$ . Tomando la aproximación a primer orden de  $\widetilde{H}_B$  y suponiendo que  $V(t)$  obedece un proceso aleatorio gaussiano se obtiene [54]:

$$\frac{1}{T_{2e}} = \frac{16(2\pi/15)^{1/2} \text{sen}^6(\theta/2)(1 + 2 \cos \theta) H_L^3 \tau^2}{[\cos^2 \theta + \frac{4}{27} \text{sen}^4(\theta/2)(34 \cos^2 \theta + 46 \cos \theta + 19) H_L^2 \tau^2]^{1/2} (1 - \frac{4}{3} \text{sen}^4(\theta/2) H_L^2 \tau^2)} \quad (4.31)$$

donde  $T_{2e}$  es el tiempo en que los estados cuasiestacionarios decaen a un estado de equilibrio descrito por una única temperatura.

## 4.7 Resultados

Los experimentos se realizaron en un Bruker MSL300, en el cual el pulso de  $\pi/2$  es de  $4.5 \mu\text{s}$ . Se utilizó un ciclado de fase en cuatro pasos para la secuencia:

$$\frac{\pi}{2} |y\rangle - (\tau - \theta |x\rangle - \tau) |N\rangle.$$

El número de promedios se tomó entre 16 y 32 dependiendo de la relación S/N, la cual disminuye a medida que aumenta  $\tau$ . Se observó que la muestra se calienta debido a la irradiación de RF, esto se explica tanto por el calentamiento de la bobina, como por la absorción de RF del sistema [82, 83]. Para fijar la velocidad de repetición en la irradiación necesaria para mantener el sistema a temperatura constante se procedió de la siguiente

manera, se llevó al sistema a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de transición isotrópica-nemática y se comprobó que si se repite el tren de pulsos en un tiempo inferior a los 20 segundos se produce la transición de fase. Se eligió el intervalo entre repeticiones de 50 segundos.

#### 4.7.1 Descripción de la Evolución del Estado Cuasiestacionario

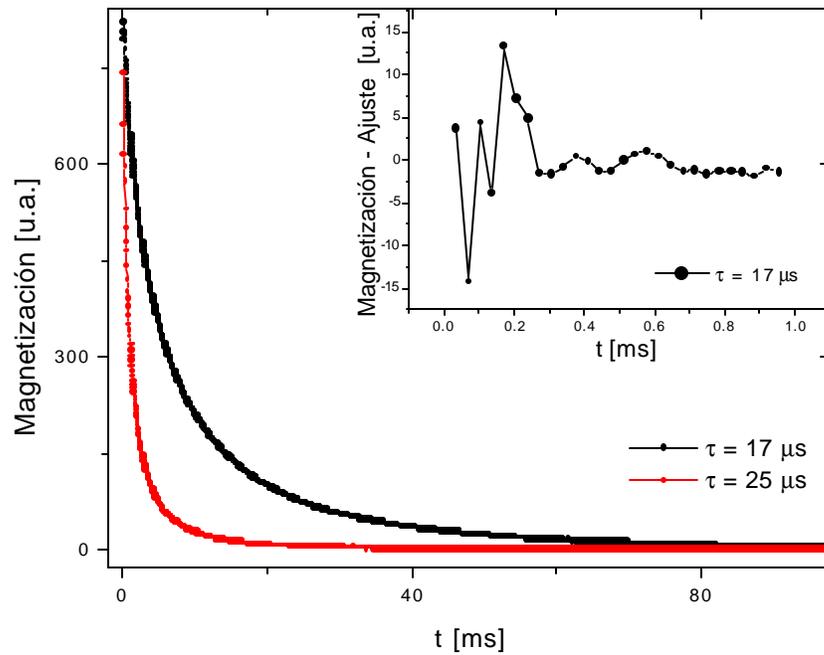


Figura 4.2: Evolución de la magnetización para dos valores de  $\tau$  cuando se irradia en resonancia estroboscópica ( $\delta = 0$ ) con una frecuencia efectiva  $\omega_e = \pi/3\tau$ . En el recuadro se muestra la evolución menos el ajuste para el período transitorio en el cual el sistema alcanza el cuasi-equilibrio. Los decaimientos se construyen adquiriendo la amplitud de los ecos formados entre los pulsos de RF

En la Fig. 4.2 se muestran dos evoluciones de la magnetización del 5CB a  $37^\circ\text{C}$  cuando es irradiado con la secuencia de spin-lock pulsado con distintas separaciones entre los pulsos de RF. Para cada valor de  $\tau$  se varía la frecuencia de irradiación de manera de satisfacer (4.32). Se adquirió la amplitud de los ecos en el centro del intervalo entre dos pulsos. Puede observarse que la persistencia de la magnetización es mucho mayor que los

tiempos de relajación espín-espín ( $T_2$ ), en este caso del orden de  $50\mu s$ .

En general el decaimiento de la magnetización puede ser dividido en dos regiones bien diferenciadas. Durante el primer período de tiempo se produce un proceso transitorio en el cual se definen los baños térmicos dipolares y Zeeman. Este proceso se lleva a cabo durante un tiempo de varios  $T_2$ , en nuestro caso generalmente el estado de cuasiequilibrio se logra transcurridos  $400\mu s$  tal como se muestra en el recuadro de la Fig.4.2. La principal diferencia con los resultados obtenidos en sólidos, en los cuales el decaimiento es mono-exponencial en la condición de resonancia, es la presencia de dos exponenciales. En lo que sigue se muestra el valor del tiempo de relajación que decae más lentamente, al cual llamaremos  $T_{2e}$ . El tiempo de decaimiento más corto resulta más difícil de medir ya que a medida que se aumenta  $\tau$ , éste decae muy rápidamente y la cantidad de adquisiciones en esta región decae sustancialmente. En el rango de separaciones en el cual éste se puede determinar con exactitud se observa que la dependencia de ambos tiempos de relajación con  $\tau$  es la misma.

### 4.7.2 Condición de Resonancia

Estudiamos la condición de resonancia correspondiente a  $m = 3$  ( $\omega_e = \pi/3\tau$ ), con un pulso  $\theta = \pi/3$  y en la condición de resonancia  $\delta = 0$ . De (4.17) se obtiene que la condición para la frecuencia de irradiación es:

$$\cos \Delta\tau = \frac{\cos \pi/3}{\cos \pi/6}. \quad (4.32)$$

En la Sección 4.5 se encontró que cuando se satisfacen las condiciones de resonancia estroboscópica el decaimiento del estado cuasiestacionario es más rápido. De manera de corroborar que esta condición de resonancia se satisface se realizaron dos experimentos en donde se varía por un lado la frecuencia de irradiación y por el otro la duración de los pulsos de RF. Con el valor de frecuencia efectiva  $\omega_e = \pi/3\tau$  y eligiendo un valor de  $\tau = 20\mu s$  se obtiene  $\Delta = 7.6\text{KHz}$ . En la Fig. 4.3a se muestra el tiempo de relajación

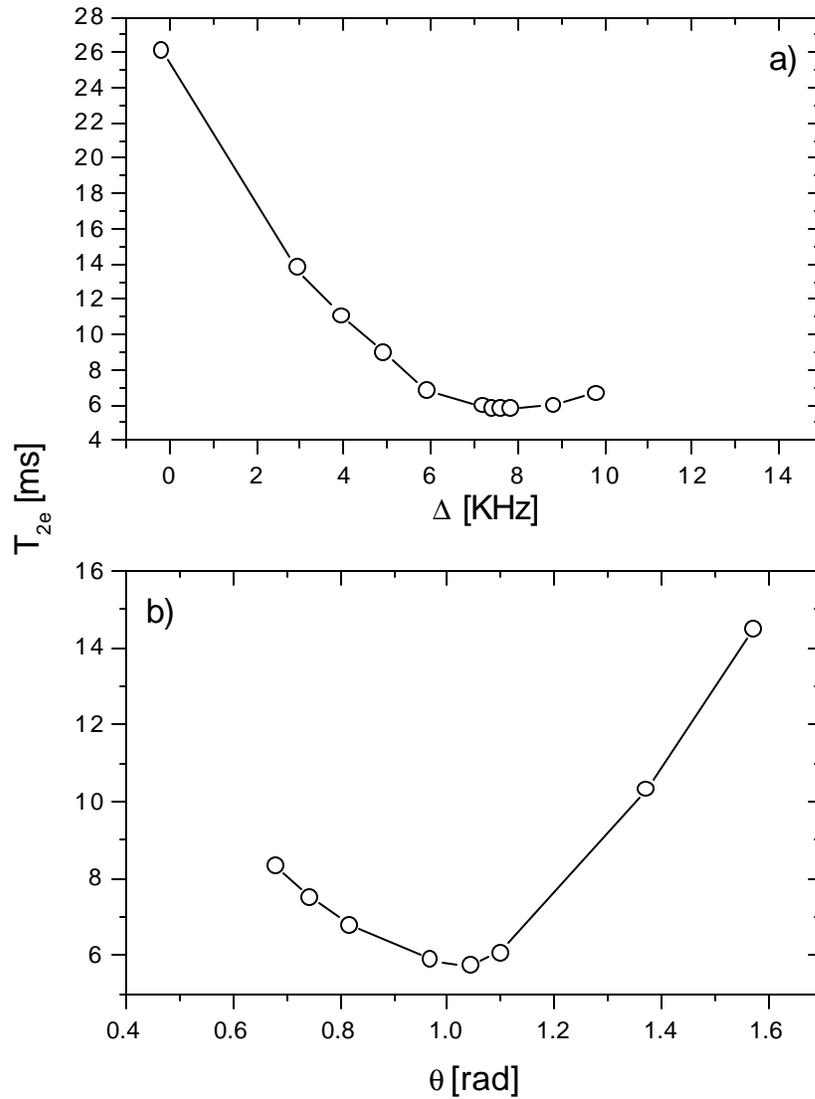


Figura 4.3: a) Tiempo de decaimiento efectivo para distintos valores de la frecuencia de irradiación  $\Delta$ . Se observa que se obtiene un mínimo en el tiempo de decaimiento para  $\Delta = 7.6$  KHz tal como predice (4.32) cuando  $\theta = \pi/3$  para la condición de resonancia  $\omega_e = \pi/3\tau$ . b) Tiempo de decaimiento efectivo para distintos valores de  $\theta$ . Se observa que se obtiene un mínimo en el tiempo de decaimiento para  $\theta = \pi/3$  tal como predice (4.32) cuando  $\Delta = 7.6$  KHz y  $\tau = 20\mu s$  para la condición de resonancia  $\omega_e = \pi/3\tau$

efectivo en función de la frecuencia de irradiación, se observa que se satisface la condición de que  $T_{2e}$  en mínimo para el valor calculado a partir de (4.32). Se procede de la misma manera fijando el valor de  $\Delta$  y  $\tau$  con los valores utilizados anteriormente y se varía la duración de  $\theta$ . En la Fig. 4.3b se muestra que  $T_{2e}$  tiene un mínimo en  $\theta = \pi/3$ .

### 4.7.3 Evolución del Estado Cuasiestacionario en Función de $\tau$

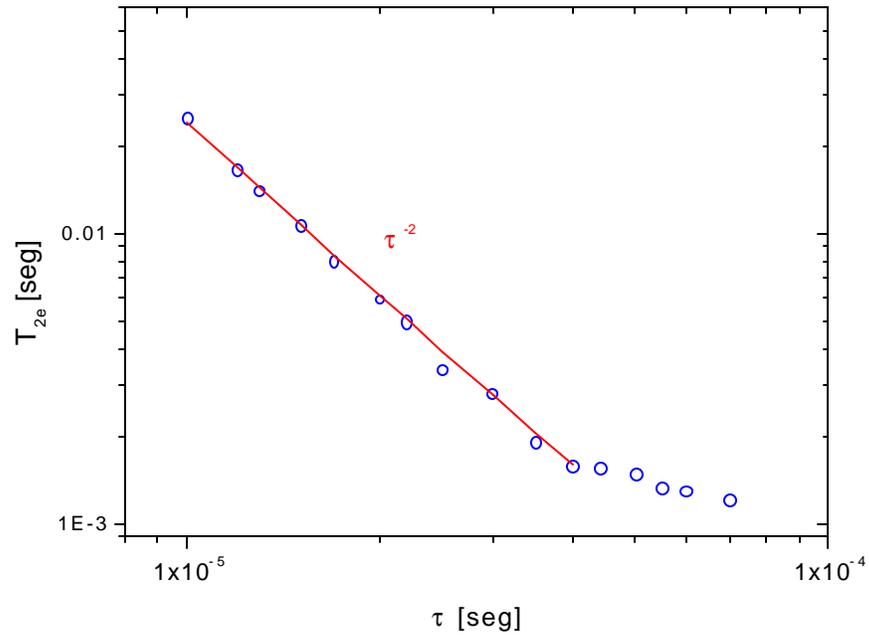


Figura 4.4: Tiempo de relajación del estado cuasiestacionario,  $T_{2e}$ , vs. la separación entre los pulsos,  $\tau$ . Para el 5CB en su fase nemática a  $30^{\circ}\text{C}$ . La frecuencia de irradiación,  $\Delta$ , es variada de manera de satisfacer la condición de resonancia,  $\delta = 0$ . La línea sólida muestra el ajuste utilizando la Ec. 4.31 de la cual se obtiene un valor para los campos locales de  $H_L = 8.7\text{KHz}$ .

En la Fig. 4.4 se muestran la dependencia de  $T_{2e}$  con  $\tau$  para el 5CB en la fase nemática a  $30^{\circ}\text{C}$ , donde para cada valor de  $\tau$  se satisface (4.32). La línea sólida muestra el ajuste utilizando (4.31) con  $\theta = \pi/3$ . Del ajuste en el rango  $10\mu\text{s} \cdot \tau \cdot 40\mu\text{s}$  se obtiene un valor para los campos locales  $H_L = 8.7\text{KHz}$ . Se observa que para valores de  $\tau$  mayores que  $40\mu\text{s}$  los resultados se apartan del comportamiento de  $\tau^{-2}$  predicho por (4.31). En la sección 5.3 se impuso la condición  $|\lambda_i - \lambda_j| \cdot 2\pi/\tau$ , la cual implica que la frecuencia definida por los pulsos de RF no pueden superar el ancho de la línea de RMN. Tomando el valor de ésta como  $20\text{KHz}$  (Ver. Fig. 2.6) se obtiene el límite para la separación entre los pulsos de  $\tau \cdot 50\mu\text{s}$ , lo cual está de acuerdo con los datos experimentales.

En la Fig.4.5 se observa la misma dependencia para la fase nemática del 8CB a  $37^{\circ}\text{C}$ . La

línea sólida muestra el ajuste correspondiente del cual se obtiene un valor  $H_L = 8.2 \text{ KHz}$ , en concordancia para el obtenido en el 5CB nemático. Se observa el mismo valor de  $\tau$  para el cual los datos se apartan del comportamiento  $\tau^{-2}$ .

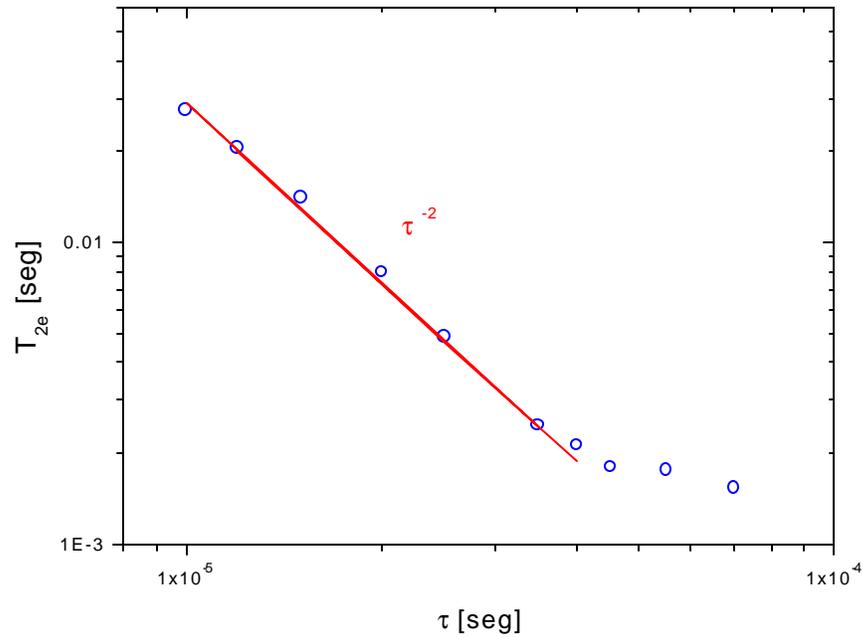


Figura 4.5: Tiempo de relajación del estado cuasiestacionario,  $T_{2e}$ , vs. la separación entre los pulsos,  $\tau$ , para el 5CB en su fase nemática a  $37^{\circ}\text{C}$ . La frecuencia de irradiación,  $\Delta$ , es variada de manera de satisfacer la condición de resonancia,  $\delta = 0$ . La línea sólida muestra el ajuste utilizando la Ec. 4.31 de la cual se obtiene un valor para los campos locales de  $H_L = 8.2 \text{ KHz}$ .

En la fase esméctica A las interacciones dipolares se encuentran menos promediadas, por lo tanto es de esperar que éstas influyan en mayor medida en la evolución al equilibrio. En la Fig. 4.6 se muestra la dependencia de  $T_{2e}$  con  $\tau$  en la fase Sm A del 8CB. Se observa que los tiempos de decaimiento son menores que en la fase nemática y el valor de  $\tau$  donde los datos se apartan del comportamiento cuadrático es menor que en la misma. La línea sólida muestra el ajuste utilizando (4.31), del cual se obtiene  $H_L = 11 \text{ KHz}$ .

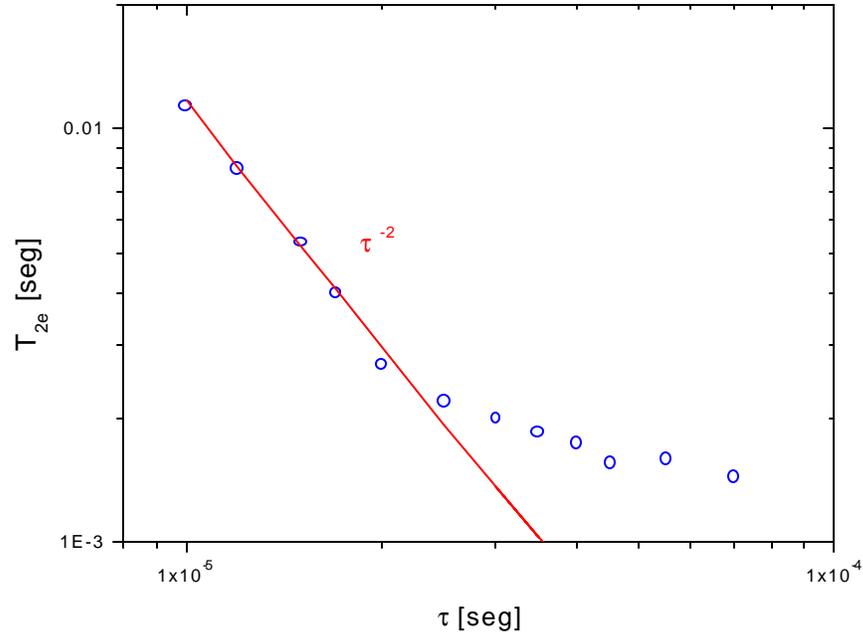


Figura 4.6: Tiempo de relajación del estado cuasiestacionario,  $T_{2e}$ , vs. la separación entre los pulsos,  $\tau$ , para el 8CB en su fase esméctica a  $27^{\circ}\text{C}$ . La frecuencia de irradiación,  $\Delta$ , es variada de manera de satisfacer la condición de resonancia,  $\delta = 0$ . La línea sólida muestra el ajuste utilizando la Ec. 4.31 de la cual se obtiene un valor para los campos locales de  $H_L = 11\text{KHz}$ .

## 4.8 Comentarios

En este Capítulo hemos demostrado que la interacción dipolar en los cristales líquidos termotrópicos en las fases nemática y esméctica A permite el estudio de la evolución del sistema utilizando técnicas multipulsos. La respuesta del sistema puede ser satisfactoriamente descrita utilizando la teoría de Floquet para estudiar la evolución del sistema dipolar para tiempos largos.

La dependencia  $T_{2e} \propto \tau^{-2}$  es un resultado conocido en los estudios realizados en sólidos. En este trabajo encontramos la misma dependencia para cristales líquidos termotrópicos para un amplio rango de valores de  $\tau$ . El apartamiento de esta ley debido a las interacciones dipolares es mostrado por primera vez en estos experimentos y se encuentra que el mayor ordenamiento molecular en la fase esméctica A hace que las interacciones

dipolares estén promediadas en menor medida que en la fase nemática [84, 85]. Este resultado está en concordancia con el obtenido en el Capítulo 3 utilizando la técnica de ciclado de campo magnético.

En la descripción de las evoluciones se destacó la presencia de dos exponenciales en la evolución de la magnetización. En el análisis presentado se tomó el tiempo de decaimiento más largo como el valor del tiempo característico de los estados cuasiestacionarios. El valor del tiempo de relajación que se obtiene del decaimiento más rápido difiere del mismo en un orden de magnitud y tiene la misma dependencia con  $\tau$ . El valor real del tiempo de decaimiento es, por lo tanto un tema que debe ser sujeto a un estudio más profundo. Es por esto que el valor de  $H_L$  obtenido de los ajustes de  $T_{2e}$  vs.  $\tau$  debe ser tomado como cualitativo siendo el mayor aporte el de resaltar la menor promediación de las interacciones dipolares en la fase esméctica A. Existe sin embargo una forma más segura de estimar el valor real de las interacciones dipolares. Tomando en consideración que la dependencia con  $\tau$  es independiente de la forma en que se realicen los ajustes, tomaremos el valor en el cual los datos se apartan del comportamiento  $\tau^{-2}$  como representativo. Esta situación se produce cuando  $\omega_e \sim \omega_{loc}$ , es decir que:

$$\omega_e = \pi/3\tau \sim \omega_{loc}$$

Tanto para la fase nemática del 5CB como para la del 8CB se obtiene un valor de  $\tau = 40\mu$  s, de los cual se obtiene un valor de  $\omega_{loc} = 26\text{KHz}$ . Es decir que el valor de la frecuencia de mutación de los campos locales es evaluada en  $\nu_{loc} = 4.2\text{KHz}$ . Se encuentra que este valor es muy similar al obtenido tanto teórica como experimentalmente para los acoples dipolares de  $\nu_d = 3.9\text{KHz}$  [65, 66]. Para la fase Sm A del 8CB se obtiene  $\tau = 25\mu\text{s}$ , de lo cual se obtiene un valor para la frecuencia de los campos locales de  $\nu_{loc} = 6.7\text{KHz}$ .

Si bien por el momento no nos hemos centrado en la información de la dinámica molecular que estos resultados pueden brindar, esta es una línea de trabajo que promete brindar resultados que aporten conocimiento de los movimientos moleculares lentos, asociados a los movimientos colectivos. Para ello un primer paso a seguir es el estudio de la

dependencia con la temperatura del decaimiento del estado cuasiestacionario en función de  $\tau$ .

## Capítulo 5

# Reorientación de Dominios Locales en la Fase Nemática

El comportamiento macroscópico de un cristal líquido nemático puede ser descrito en forma estática en término de la teoría del continuo de Oseen-Zocher-Frank [3], la cual da la distribución de orientaciones del director resultante de una serie de ligaduras externas. La forma en que el director cambia cuando el sistema pasa de un estado de noequilibrio a uno de equilibrio está dada por la teoría hidrodinámica de Leslie-Ericksen [3]. Los parámetros relevantes en esta teoría son los coeficientes de viscosidad que determinan la velocidad a la cual el director se reorienta. Estos coeficientes son medidos con un gran variedad de métodos [72].

La reorientación de los cristales líquidos en presencia de campos eléctricos y magnéticos es de gran importancia tecnológica ya que es el parámetro fundamental en la industria de displays. Aún en ausencia de campos electromagnéticos éstos compuestos también presentan un torque debido a las fluctuaciones en la orientación del director por agitación térmica. En este capítulo se estudia el desorden que el torque interno del cristal líquido en la fase nemática produce cuando se anula el campo magnético externo, como así también la competición de esta agitación térmica en función de la intensidad de éste campo. Los experimentos fueron realizados en el espectrómetro de ciclaje de campo magnético.

## 5.1 Descripción del Experimento

A continuación se describen las condiciones en que se realiza el experimento utilizando el 8CB en su fase nemática a  $37^{\circ}\text{C}$ . Se utilizó  $1\text{cm}^3$  adquirido a Merck y envasado al vacío sin previa purificación. El volumen de la muestra asegura que no se observan efectos de borde, tal como se discutió en el capítulo 2. Inicialmente supondremos que el sistema se encuentra en una situación de equilibrio, la cual describiremos en detalle más adelante. En esta situación la forma de línea del 8CB muestra el doblete característico a esta fase [3], que indica que los directores locales están orientados, en promedio, en la dirección del campo magnético externo. Si se anula la presencia del campo magnético externo los directores locales comenzarán a cambiar su orientación por la influencia de la agitación térmica.

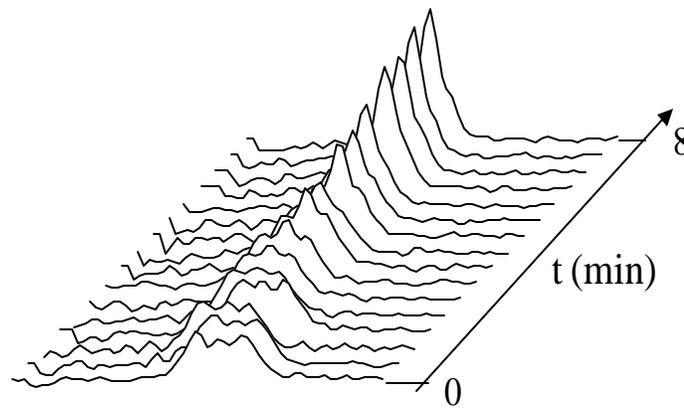


Figura 5.1: Transformada de Fourier de la señal nemática del 8CB a  $37^{\circ}\text{C}$  en función del tiempo en que el campo magnético se ha anulado. Cada espectro fue adquirido cada 30 segundos.

En la Fig.5.1 se muestra el cambio en la forma de línea del cristal líquido a medida que transcurre el tiempo, cuando se ha anulado el campo magnético externo. El conjunto de formas de línea mostradas fueron adquiridas con un intervalo de 30 segundos. Se

observa que la estructura de doblete comienza a perderse mientras que el centro de la línea aumenta su intensidad. La separación del doblete de la línea de RMN depende del ángulo del director local respecto de campo magnético, siendo mayor cuando se encuentran alineados. A medida que los directores locales comienzan a desordenarse por efecto de la agitación térmica, aparece una distribución de dobletes cada vez menos separados. Cuando la distribución es isotrópica, la forma de línea pierde la estructura de doblete. Esta situación es muy similar a la que se discutió en el capítulo 2 al describir la forma de línea de un cristal líquido esméctico. Más adelante cuantificaremos el fenómeno de manera de describir la distribución angular de los dominios locales con más detalle.

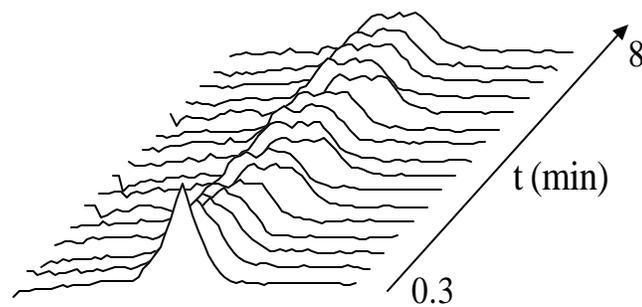


Figura 5.2: Transformada de Fourier de la señal nemática del 8CB a  $37^{\circ}\text{C}$  en función del tiempo en que el campo magnético se encuentra presente luego de haber sido eliminado éste durante 1 hora. Las señales se adquirieron cada 300ms.

Si se espera el tiempo suficiente el sistema llega a un estado en el cual la distribución de orientaciones de los directores locales es isotrópica. Si se aplica un campo magnético externo los dominios nemáticos comenzarán a orientarse con este campo debido al torque magnético. En la Fig.5.2 se muestra esta situación, donde cada espectro corresponde a una adquisición llevada a cabo cada 300ms. Se observa que transcurridos 2 segundos la forma de la línea de RMN no cambia apreciablemente.

La condición de equilibrio ideal se alcanza cuando el campo magnético externo se mantiene encendido un tiempo lo suficientemente largo para que las moléculas se alinien, en promedio, con el campo magnético externo. Sin embargo la magnitud de potencia disipada por el imán [92] exige que el campo sea pulsado. Por lo tanto la muestra permanece un tiempo del orden de los cientos de milisegundos con el campo presente mientras que el tiempo en que no hay campo es del orden de los segundos. Es necesario por lo tanto cuantificar el desordenamiento de manera de asegurarse que el equilibrio que se logra pulsando el campo sea análogo al que se tendría con el mismo campo permanentemente encendido.

### 5.1.1 Condición de equilibrio

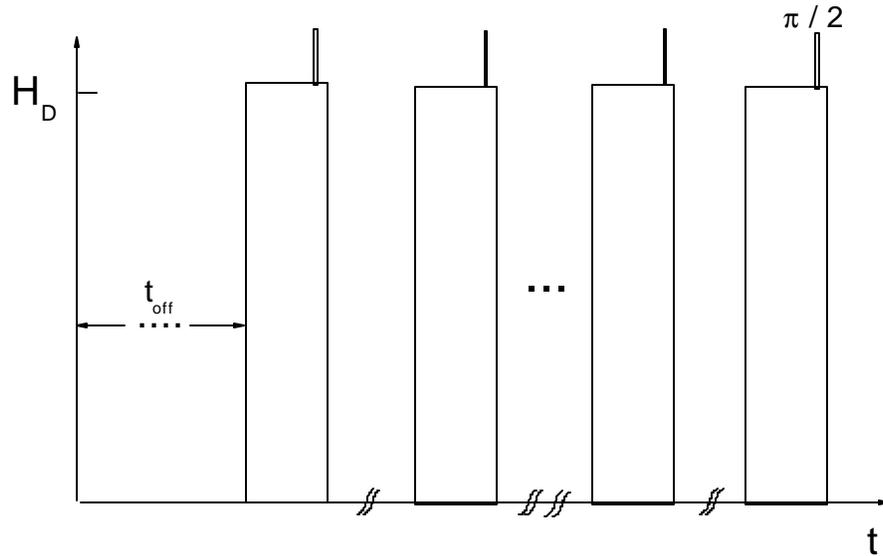


Figura 5.3: Secuencia de campo utilizada para evaluar el ordenamiento del sistema en presencia de un campo magnético. Se apaga el campo durante una hora ( $t_{off}$ ) y se comienza a pulsar el campo con un período de polarización de 300ms con un delay de 4seg. Al final de cada pulso de campo se aplica un pulso de RF de  $\pi/2$  con el cual se adquiere la señal nuclear. Haciendo transformada de Fourier se obtiene la forma de línea.

La secuencia de campo que se utilizó en estos experimentos se esquematiza en la Fig.5.3. Se mantiene el campo apagado durante una hora ( $t_{off}$ ), luego se aplican  $N$  pul-

shots de 16.6MHz de duración  $t_p$ . Llamaremos a la separación de estos pulsos el *delay entre shots*, generalmente de 4 segundos de duración. Un pulso de lectura se ubica al final de cada shot, con el cual se adquiere la FID y se le hace transformada de Fourier, obteniendo así la forma de línea en función del tiempo en que el campo magnético permanece encendido. El cambio en la forma de la línea será descrito tomando la intensidad del centro de la misma. Se realizó cada experimento cinco veces para mejorar la relación señal-ruido (S/N).

Para  $N$  suficientemente grande se observa que la forma de línea permanece constante, es decir que se alcanza un estado de ordenamiento de equilibrio en la dirección del campo externo, llamaremos a este tiempo  $t_{Ord} = Nt_p$ . Veremos a continuación que  $t_{Ord}$  no dependa de  $t_p$  ni del delay, variando este desde 2 a 20 segundos.

El primer paso es medir el tiempo que tarda en llegar el sistema al estado de equilibrio. Para ello se mantuvo el campo magnético apagado durante una hora, luego se lo comenzó a pulsar con un tiempo de polarización  $t_p = 300\text{ms}$  y un delay de 4seg., adquiriendo una señal en cada disparo. El resultado que se obtiene es el que se muestra en la Fig.5.2, se observa que el primer espectro adquirido no presenta la estructura de doblete y que ésta se va definiendo a medida que transcurre el tiempo en que el campo permanece encendido. Más adelante se describe en detalle la influencia del orden en la forma de la línea.

Con el objetivo de evaluar el tiempo de desorden se procede de la siguiente manera. Se ordena la muestra con una sucesión de 20 ciclos con  $t_p = 300\text{ms}$ , separados por 4 segundos, luego se apaga el campo magnético durante un tiempo  $t_{off}$ . Transcurrido el cual se polariza y detecta la señal nuclear. Se repite el procedimiento anterior variando  $t_{off}$  y se grafica la intensidad del centro de la línea. De esta manera se obtiene un tiempo de desordenamiento,  $t_{Des}$ , de 2.4min.

Para evaluar la influencia del tiempo en que el campo permanece apagado entre los pulsos de campo se realizó el experimento que se describe a continuación. Se permite que la muestra se desordene completamente manteniendo el campo apagado durante 20 minutos. Luego se ordena la muestra utilizando pulsos de polarización de una duración de 300ms,

se repitió el proceso variando el delay entre shots entre 2 y 20 segundos obteniéndose la misma cantidad de ciclos para ordenar la muestra en cada caso. Es decir que si el delay es de 4 segundos en todos los experimentos que se realizan, se puede pensar que la influencia en la orientación del campo pulsado es equivalente a la de un campo continuo. Cabe destacar que este análisis no es válido como regla general ya que depende del tiempo en que el sistema se desordena. Si se desean realizar los mismos experimentos en otro sistema es necesario verificar la validez de estos resultados.

Resta evaluar la influencia del tiempo de polarización en el tiempo de ordenamiento. Para ello se permitió que la muestra se desordene utilizando el mismo tiempo que en el experimento anterior y se la ordenó utilizando tiempos de polarización que van entre 100 y 400ms, con un delay de 4 segundos en todos los casos. Se obtuvo  $t_{Ord} = (440 \pm 40)ms$ , independiente de  $t_p$ .

Por lo tanto se tiene libertad para fijar ambos parámetros sin alterar los resultados experimentales. El delay entre los pulsos de campo se tomo como 4 segundos, que es el tiempo suficiente para que el imán no se sobrecaliente. Dado que en los experimentos en que se ordena al sistema se adquiere una señal al final de cada período de polarización parece recomendable tomar  $t_p$  lo menor posible, de esta manera el decaimiento en la amplitud de la forma de línea se compone de un numero grande de datos. Sin embargo, debido a que el tiempo de relajación espín-red de la muestra a 16MHz es de 260ms, si  $t_p$  es muy pequeño no se polariza la muestra lo suficiente, con el consecuente detrimento en la relación S/R. Se eligió  $t_p = 250ms$  para todos lo experimentos de ordenamiento, mientras que para los experimentos de desorden se utilizó  $t_p = 300ms$ .

## 5.2 Ecuaciones de Movimiento

Cuando se cambia la orientación de la muestra en presencia de un campo magnético en un ángulo  $\theta_0 < 45^0$ , los directores locales vuelven a la posición de equilibrio alineada con el campo de manera uniforme [36]. Este hecho ha sido ampliamente utilizado para

medir la constante de viscosidad rotacional,  $\gamma_1$ , realizando experimentos en los cuales se rota la muestra en presencia de un campo magnético estático [88]. Estos experimentos son realizados generalmente en campos magnéticos intensos, del orden de los 5 a 7 Tesla. Realizaremos a continuación una descripción breve del formalismo que los describe.

Cuando la orientación de la muestra se aparta de la del campo magnético externo,  $\mathbf{B}_0$  ésta tiende a reorientarse con el mismo debido al torque magnético [3],

$$T_{mag} = -\frac{\Delta\chi B_0^2}{2\mu_0} \sin 2\theta, \quad (5.1)$$

el cual es resistido por el torque viscoso,

$$T_{vis} = -\gamma_1 d\theta/dt, \quad (5.2)$$

donde  $\Delta\chi$  es la susceptibilidad magnética por unidad de volumen,

$$\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp},$$

los símbolos de paralelo y perpendicular se refieren a la orientación del director.  $\mu_0$  es la constante de permeabilidad magnética y  $\theta$  es el ángulo que forma el director local con el campo magnético externo. Bajo la influencia de estos torques los directores vuelven al equilibrio con la orientación del campo externo siguiendo la ecuación [3, 33]:

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} = \gamma_1 \frac{d\theta}{dt} - \frac{\Delta\chi B_0^2}{2\mu_0} \sin 2\theta, \quad (5.3)$$

donde  $I$  tiene unidades de momento de inercia por unidad de volumen. En los cristales líquidos termotrópicos se pueden despreciar los efectos del término inercial [33]. Bajo estas condiciones la solución de la Ec.5.3 es:

$$\tan \theta(t) = \tan \theta_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.4)$$

donde

$$\tau = \mu_0 \gamma_1 / \Delta \chi B_0^2. \quad (5.5)$$

Analizamos la situación en que se anula de una forma abrupta el campo magnético estando los directores locales orientados, en promedio, en la dirección del mismo. En este caso el último término de la Ec.5.3 será nulo y los directores locales comienzan a desordenarse por efecto de la agitación térmica. Es evidente que (5.3) no describe la situación en que el sistema se desordena a partir de un estado de alineamiento con el campo externo, por lo tanto, agregamos una fuente de ruido térmico:

$$\frac{d\theta}{dt} = A \operatorname{sen} 2\theta + B\xi(t), \quad (5.6)$$

donde  $A = \frac{\Delta \chi B_0^2}{2\mu_0 \gamma_1}$  y  $B\xi(t) = R(t)$  es un ruido blanco gaussiano con las propiedades:

$$\langle R(t) \rangle = 0$$

y

$$\langle R(t)R(t') \rangle = 2D\delta(t - t')$$

donde  $B = 2D/\gamma_1$ . Debido a que una solución analítica no puede ser encontrada para (5.6) se utilizó el algoritmo de Runge-Kutta expandido a segundo orden para incluir términos estocásticos. La ecuación estocástica para este método es [86]:

$$\theta(\Delta t) = \theta_0 + \frac{1}{2}\Delta t(F_1 + F_2) + (2D\Delta t)^{1/2}\psi, \quad (5.7)$$

con

$$F_1(t) = A \operatorname{sen} 2\theta_0$$

$$F_2 = A \operatorname{sen} 2(\theta_0 + \Delta t F_1 + (2D\Delta t)^{1/2}\psi),$$

donde  $\langle \psi \rangle = 0$  y  $\langle \psi^2 \rangle = 1$ .

Se implementó un programa en Fortran que simula una realización de (5.7) en  $N$  pasos  $\Delta t$ . El promedio de estas realizaciones da el valor de expectación para  $\theta(t)$ . A continuación se presentan distintas simulaciones en donde se muestra como el algoritmo predice los movimientos moleculares. Posteriormente se muestran los datos experimentales.

### 5.2.1 Simulación del Ordenamiento a Campo Magnético Constante

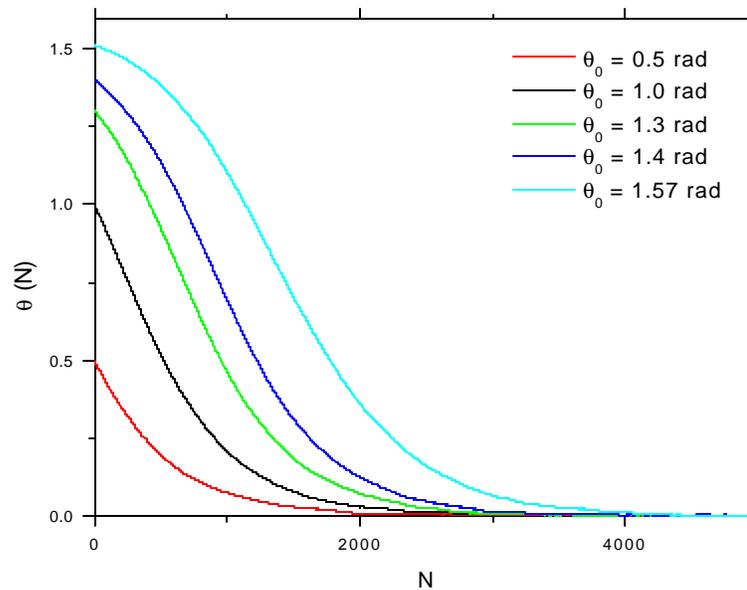


Figura 5.4: Simulación de la evolución de la orientación molecular para distinto valores del ángulo de apartamiento inicial con respecto a la dirección del campo externo. Los parámetros de la simulación son:  $N=5000$ ,  $A/B = 0.01$ ,  $\Delta t = 0.0001$  y se realizaron 1000 promedios de cada simulación.

Supongamos que el sistema se encuentra inicialmente en un estado de desorden, es decir, cuando los directores locales tienen una distribución isotrópica de orientaciones. Realizamos distintas realizaciones con  $N = 5000$  variando el ángulo inicial,  $\theta_0$ . En la Fig. 5.4 se muestran los resultados obtenidos con mil promedios en función de  $N$  donde hemos

redefinido el tiempo como  $\tilde{t} = At$  de manera que las abscisas se muestran en función de  $N\Delta t$ , donde  $\Delta t = 0.0001$  seg. Notemos que la forma funcional de las evoluciones  $\theta(t)$  es la conocida (5.4), es decir, la dependencia que se obtiene sin incluir las fluctuaciones térmicas. Volveremos sobre este aspecto más adelante.

### 5.2.2 Dependencia de la Forma de Línea con Tiempo de Ordenamiento

Analizaremos a continuación cómo pueden aplicarse los resultados obtenidos a los experimentos realizados. Las formas de línea mostradas en la Fig.5.1 muestran el doblete característico al desdoblamiento en los niveles de energía producidas por el Hamiltoniano dipolar. A medida que el sistema comienza a reorientarse la forma de línea cambia con el tiempo, es decir ésta es fuertemente afectada por el proceso de reorientación. La reorientación es lo suficientemente lenta para considerar que la distorsión del cristal líquido nemático es una deformación estática durante el período de adquisición. Consecuentemente la línea de RMN refleja las desorientaciones de los directores locales con respecto a la dirección del campo magnético externo y por lo tanto la forma de la distorsión.

Supondremos que en un instante dado la probabilidad de encontrar un dominio local orientado en un ángulo  $\theta, \phi$  es independiente de la posición en la muestra, que todos los ángulos  $\theta$  entre 0 y  $\pi$ , son igualmente probables y que existe simetría rotacional alrededor de la dirección del campo externo. De esta manera definimos la función distribución que es independiente de  $\phi$  como:

$$F(\theta) = \Theta(\theta - \theta_{max}) / \int_0^{\pi/2} \Theta(\theta - \theta_{max}) \text{sen } \theta d\theta \quad (5.8)$$

donde  $\Theta$  es la función de Heaviside y  $\theta_{max}$  el ángulo de máximo apartamiento respecto del campo magnético [36]. La señal detectada será la suma de las contribuciones de todos los dominios, es decir:

$$f(\nu) = \int_0^{\pi/2} f_d(\nu, \theta) F(\theta, \theta_{max}) \text{sen } \theta d\theta, \quad (5.9)$$

donde  $f_d(\nu, \theta)$  es la señal correspondiente al dominio  $d$ , el cual tiene un director local que forma un ángulo  $\theta$  con el campo externo. En la Fig.5.5 se muestran cinco formas de línea medidas en el experimento mostrado en la Fig.5.1, junto con las simulaciones utilizando (5.9), las cuales consisten en la suma discreta de 10 señales correspondientes a distintos valores de  $\theta_{max}$ , en las cuales  $\theta$  se varió en forma lineal entre 0 y  $\theta_{max}$ . Se observa que el modelo de la distribución (5.8) describe adecuadamente a las formas de línea medidas.

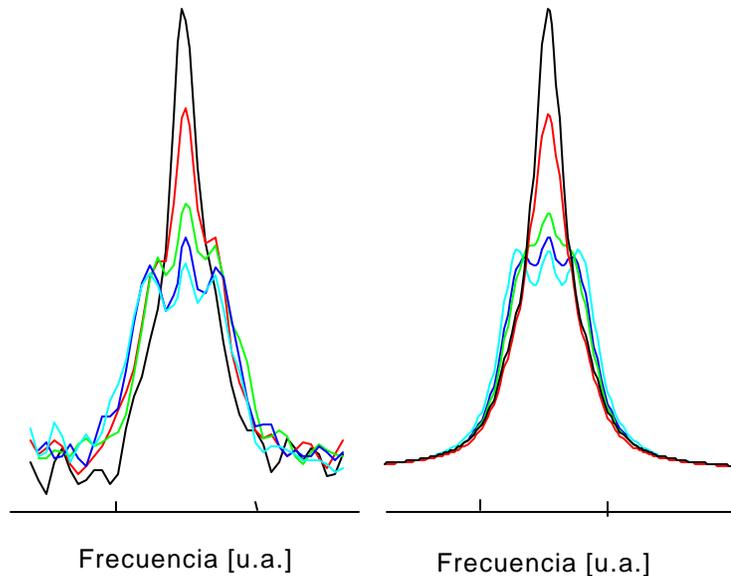


Figura 5.5: Izquierda: formas de línea de RMN extraídas del experimento mostrado en la Fig.5.1. Derecha: simulación correspondiente a la Ec. 5.9 utilizando la suma discreta de 10 contribuciones y variando  $\theta$  de forma lineal entre 0 y  $\theta_{max}$ . Se observa que el modelo describe adecuadamente las formas de línea medidas.

Nos concentraremos en analizar la dependencia con el tiempo de la amplitud del centro de la línea, ya que será este el parámetro que utilizaremos para el ajuste de los datos experimentales. En la sección anterior se dedujeron las expresiones que rigen la dependencia temporal de la orientación de un dominio cuando se permite que el sistema se ordene bajo

la acción del torque magnético. Es razonable suponer que la dinámica del dominio con máximo apartamiento de  $z$  tendrá la misma dependencia. Por lo tanto introducimos esta dependencia en la variación de  $\theta_{max}$ :

$$f(\nu, t) = \int_0^{\pi/2} f_d(\nu, \theta) F(\theta, \theta_{max}(t)) \sin \theta d\theta \quad (5.10)$$

$$= \int_0^{\pi/2} f_d(\nu, \theta) \frac{\Theta(\theta - \arctan(\tan \theta_0 e^{-t/\tau}))}{\int_0^{\pi/2} \Theta(\theta' - \arctan(\tan \theta_0 e^{-t/\tau})) \sin \theta' d\theta'} \sin \theta d\theta. \quad (5.11)$$

En la Fig. 5.6 se grafica la intensidad de la línea de RMN para un proceso de ordenamiento a un campo magnético correspondiente a 8MHz junto con el ajuste realizado con (5.10) utilizando  $f(0, t)$ .

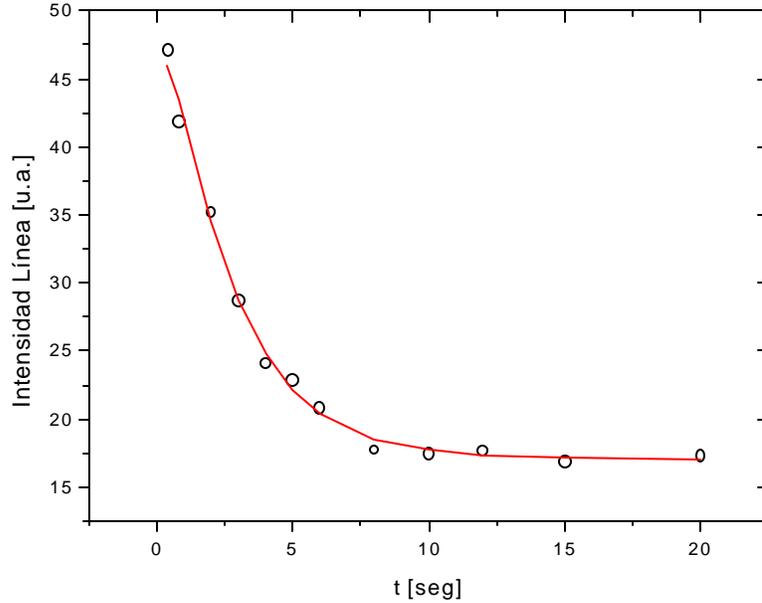


Figura 5.6: Los datos muestran la intensidad de la línea de RMN para un proceso de ordenamiento a 8MHz. La línea sólida corresponde a un ajuste por cuadrados mínimos de (5.9) donde la dependencia temporal de  $\theta_{max}$  está dada por la simulación de (5.6) con  $\theta_0 = \pi/2$ .

### 5.2.3 Simulación del Proceso de Desordenamiento

Supongamos que, a partir de un estado de alineamiento con el campo magnético, se disminuye el valor de este rápidamente a cero. En esta situación el sistema comenzará a desordenarse debido a la agitación térmica. Simulamos esta situación tomando  $A = 0$  y  $2D = 0.01$  de manera de obtener un comportamiento cualitativo. En la Fig. 5.7 se muestran distintas realizaciones con la condición inicial  $\theta_0 = 0$ . Puede observarse que la descripción que brinda el modelo es que los dominios llegarán, luego de un tiempo lo suficientemente grande, a una distribución de orientaciones isotrópica. Es decir que el sistema se desordena completamente.

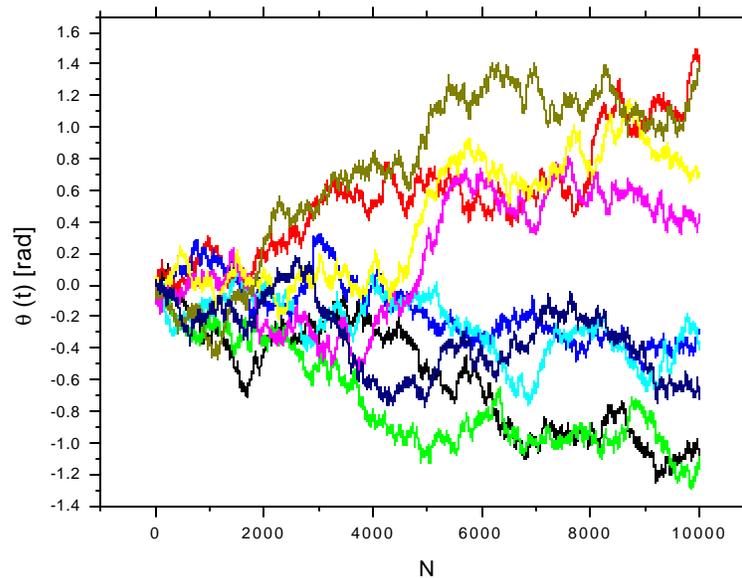


Figura 5.7: Simulación del desordenamiento de distintos dominios cuando el campo magnético se anula.

### 5.2.4 Simulación del Ordenamiento en Función del Campo Magnético

A continuación se analiza la influencia de la intensidad del campo magnético en el proceso de reordenamiento simulando la evolución de  $\theta_{max}$ . Para ello se realizaron distintas simulaciones variando  $A$ , el cual incluye el valor del campo magnético en (5.6). Se observa que cuando el cociente  $B/A$  es del orden de 0.8 el campo magnético no es capaz de ordenar a los dominios. Para valores menores de  $A$  la evolución del sistema permanece constante, mientras que las evoluciones para  $B/A < 0.9$  puede ser descritas con (5.4).

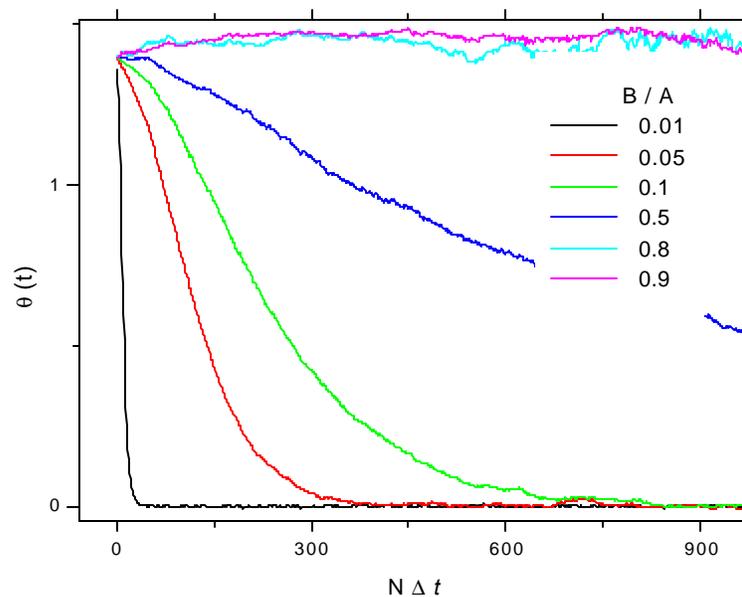


Figura 5.8: Simulación de la orientación en función del campo magnético. Se observa que si  $B/A > 0.8$  el torque magnético no es capaz de ordenar al sistema.

### 5.3 Medición del Tiempo de Alineamiento y de Desordenamiento en función del Campo Magnético

Analizamos ahora la dependencia del ordenamiento con la intensidad del campo magnético a  $T=39^{\circ}\text{C}$ . La secuencia utilizada se muestra en la Fig.5.9. Durante el período de preparación se ordena el sistema mediante la aplicación de 20 shots a 16.6MHz, de 300ms de duración, luego se espera un tiempo de 15 minutos en el cual el sistema se desordena completamente. A continuación se aplica una cantidad  $N$  de pulsos de una duración  $t_p$  con una intensidad de campo predeterminada, tal que el tiempo total en que éste permanece encendido es  $t_O = Nt_p$ .

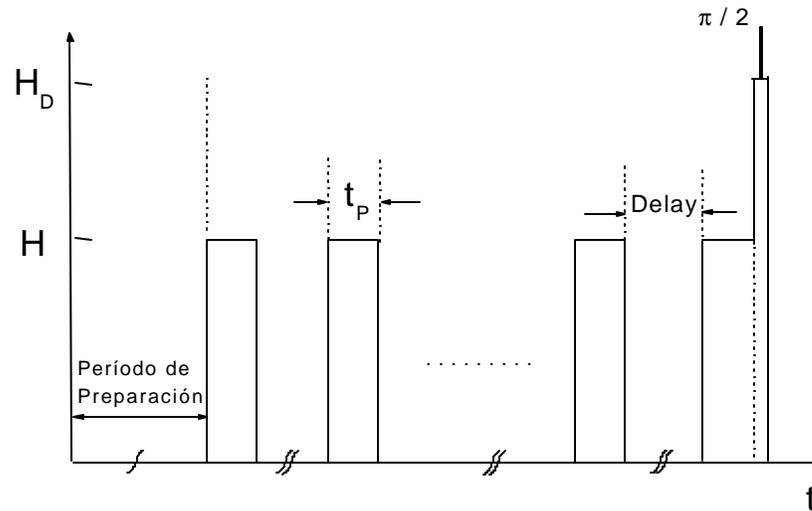


Figura 5.9: Secuencia utilizada para medir el ordenamiento y el desordenamiento a distintos valores de campos magnéticos. En el primer caso el período de preparación consiste en mantener el campo magnético apagado durante 15 minutos de manera que la muestra se desordene bajo la acción de la agitación térmica. En el segundo caso consiste en 20 shots de campo magnético con una intensidad correspondiente a los 16.6MHz, de manera de alinear la muestra con la dirección del campo

Inmediatamente después del  $N$ -ésimo pulso se aplica otro de 15ms de duración con una intensidad correspondiente a 16.6MHz. La señal nuclear se detecta por medio de un pulso

de  $90^\circ$  a los 6ms de encendido de campo, el tiempo de espera se necesita para realizar el amortiguamiento de los transitorios en la subida del campo. Se toma la transformada de Fourier de la señal adquirida de un conjunto de experimentos en los cuales se varía el parámetro N. Tomando la amplitud del centro de la línea se construye la curva de la cual se extrae el tiempo de ordenamiento del sistema en el valor de campo fijado. Cada valor de N se repitió cinco veces y se promediaron las alturas de las TF.

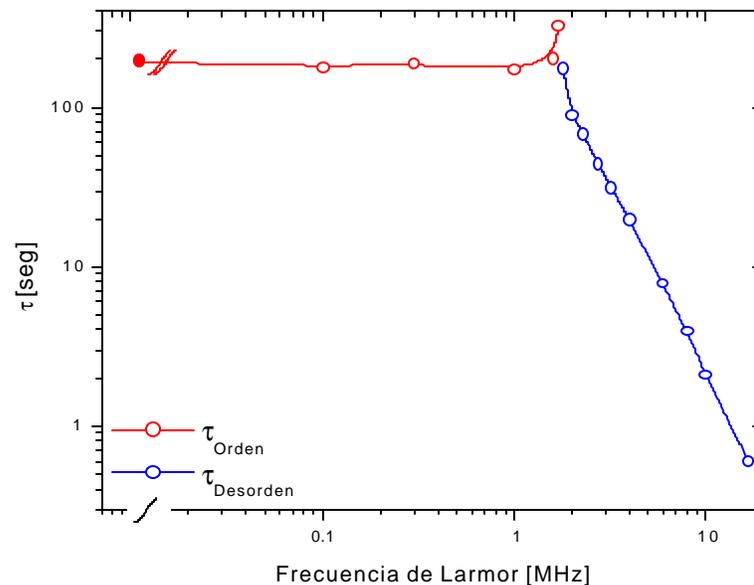


Figura 5.10: Tiempos de ordenamiento y de desordenamiento en función del campo magnético. Las trazas en azul indican el proceso de ordenamiento mientras que las trazas en rojo el de desordenamiento. Se observa que para la frecuencia de Larmor de 1.74MHz las fluctuaciones térmicas impiden que el campo magnético alinee los dominios con el mismo.

La señal que se detecta es la generada durante el período de polarización o de ordenamiento, al disminuir el valor de este campo la señal será cada vez menor. Por debajo de los 6MHz la relación señal/ruido es demasiado pobre y se necesita de gran cantidad de promedios. Para todos los campos debajo de este valor se aumentó la duración del pulso de detección a 250ms de manera de aumentar la intensidad de la señal. De esta manera se detecta la señal lograda con una polarización de 0.4T. hay que tener en cuenta que durante este tiempo el sistema se reordena más rápidamente. SE realizaron dos ex-

perimentos en los cuales se varió el tiempo de detección para un campo correspondiente a 4MHz. Se comprobó que ambas mediciones coinciden dentro del error experimental.

En la Fig.5.10 se muestran, en la traza azul, los resultados obtenidos variando el campo magnético en el cual se ordena la dirección de los directores locales. El gráfico se presenta en función de la frecuencia de Larmor correspondiente a los valores de campo magnético utilizado. Se observa que al disminuir la intensidad del campo aumenta el tiempo en que se ordena el sistema,  $\tau_{Ord}$ . Por debajo del valor de frecuencia de Larmor de 1.74MHz la intensidad del campo magnético no es suficiente para ordenar al sistema por la influencia de las fluctuaciones térmicas.

Para medir el tiempo en que el sistema se desordena,  $\tau_{Des}$ , se cambia el período de preparación tal que éste es compuesto por 20 shots a 16.6MHz. Inmediatamente después se aplican  $N$  pulsos al valor de campo deseado, y se varía sistemáticamente  $N$ . De esta manera se permite que el sistema evolucione a partir de un estado ordenado en el mayor campo magnético disponible. En la figura puede verse que para valores de frecuencia de Larmor menores a 1.7MHz el tiempo de desorden es independiente del valor de campo en el cual el sistema evoluciona. Se muestra en un círculo relleno la medición cuando el valor del campo magnético es nulo, es decir cuando se corta totalmente la corriente en el imán. Dado que de las simulaciones no se obtuvo una forma numérica para el ajuste de este proceso, se ajustaron las evoluciones utilizando la misma dependencia funcional que para el ordenamiento. Es decir que el valor absoluto de los tiempos obtenidos en principio no tiene un significado físico, sino que es solo para comparar el comportamiento del sistema por debajo del campo crítico en el cual el sistema no puede ser ordenado.

Para la frecuencia de 1.74MHz se realizaron ambas experiencias sin obtener variaciones en la forma de línea. Primero se permitió que el sistema se desordene y luego se aplicó el campo durante 30 minutos sin observar cambios en  $f(\nu)$  debido a ordenamientos. Luego se ordenó el sistema y se lo dejó evolucionar al mismo valor de campo que en la experiencia anterior, durante 30 minutos. La señal adquirida luego de este tiempo tampoco se ve modificada por desordenamiento del sistema.

### 5.3.1 Consideraciones sobre el modelo Estocástico

Si bien el modelo simplificado que hemos presentado predice la existencia de un campo crítico en el cual el campo magnético no puede reordenar al sistema, ni las fluctuaciones pueden desordenarlo, es de notar que la dependencia temporal de  $\theta$  obtenida no incluye el término de ruido en el proceso de ordenamiento. La dependencia obtenida sigue la relación usual (5.4). Este resultado no es correcto ya que de él se obtiene la relación:

$$B_0^2 \tau = \frac{\mu_0 \gamma_1}{\Delta \chi} = cte.$$

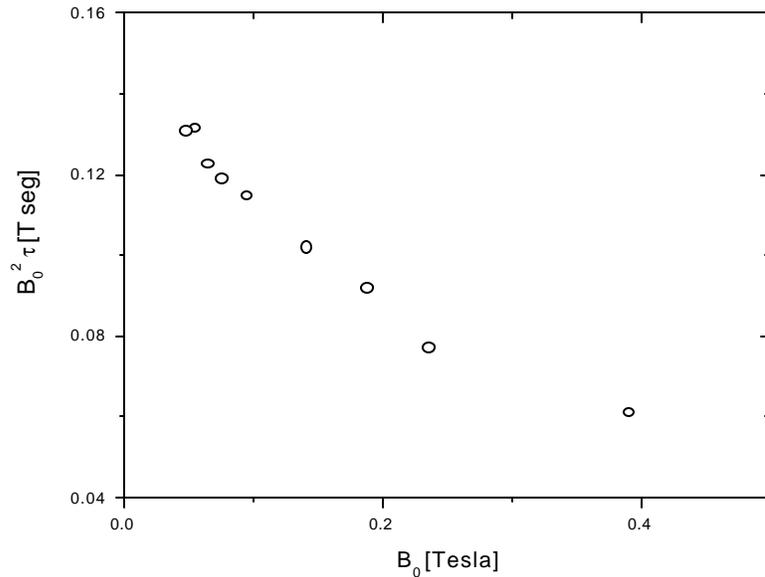


Figura 5.11:  $B_0^2 \tau$  vs.  $B_0$ , se observa que el producto no arroja una constante como predice el modelo propuesto.

En la Fig. 5.11 se grafican los valores obtenidos del producto  $B_0^2 \tau$ . Se observa que el producto no arroja una constante y que los valores aumentan a medida que el campo magnético disminuye, es decir que los valores de  $\tau$  son cada vez mayores. De lo cual deducimos que el término debido a las fluctuaciones es necesario para una correcta descripción del proceso de alineamiento con el campo externo.

## 5.4 Dependencia con la Temperatura de los Procesos de Ordenamiento

Dado que a medida que el campo magnético aumenta el término de fluctuaciones influye en menor medida, analizamos la dependencia con la temperatura de los tiempos de ordenamiento a 0.4T de manera de compararla con la dependencia con la temperatura de  $\gamma_1$ , la cual es bien conocida [34, 90, 91]. Debido a la naturaleza de la transición de fase nemática - esméctica A, tanto las constantes elásticas como las constantes de viscosidad divergen en la vecindad de la temperatura de transición [3, 33].

### 5.4.1 Ordenamiento Mediante un Campo Magnético

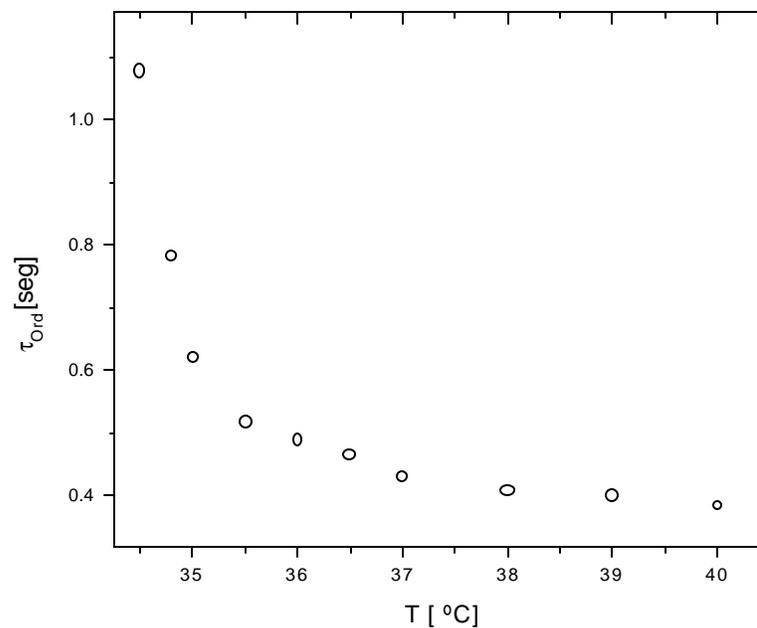


Figura 5.12: Tiempo de ordenamiento del sistema en función de la temperatura. El campo utilizado para alinear los dominios locales corresponde a 16.6MHz. Se observa la divergencia de los tiempos

Utilizamos la secuencia descrita en la sección anterior para la medición del tiempo de

desordenamiento en función de la temperatura. Todas las mediciones fueron realizadas a 16.6MHz. Recordemos que la transición isotrópica-nemática se produce a los 41<sup>0</sup>C y que la nemática-esméctica A a los 33.5<sup>0</sup>C. Se midió entre los 34<sup>0</sup>C y los 40<sup>0</sup>C abarcando así toda la fase. En la Fig. 5.12 se muestran los resultados obtenidos, se observa que el tiempo de ordenamiento diverge cerca de la transición N-SmA tal como era de esperarse de la relación  $\tau_{Ord} = \mu_0\gamma_1/\Delta\chi B_0^2$  que describe los procesos que se llevan a cabo sin considerar fluctuaciones térmicas.

A partir de estos valores calculamos la constante de viscosidad rotacional. En la Fig. 5.13 se muestran los valores obtenidos junto con los reportados en [91]. Se observa que la dependencia con la temperatura obtenida coincide con los valores reportados mientras que difieren en valor absoluto.

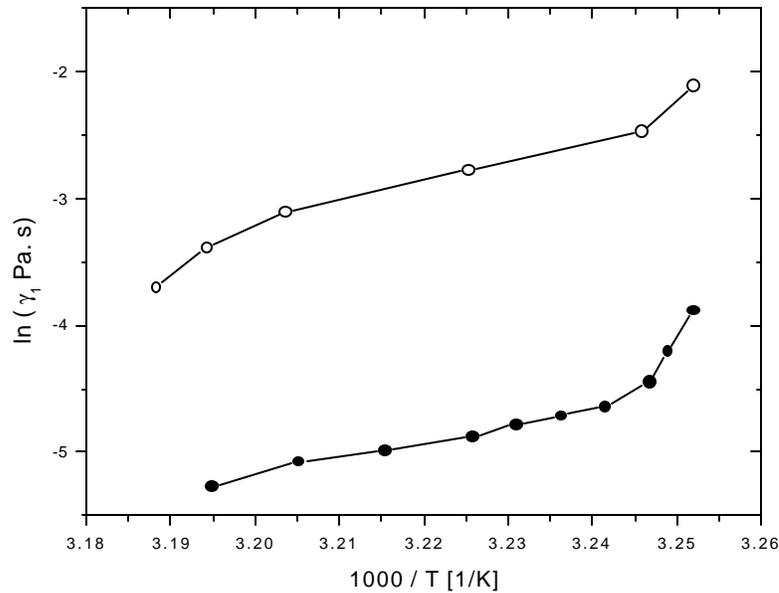


Figura 5.13: La traza de círculos abiertos muestran los valores de  $\gamma_1$  reportados en [91]. Los círculos sólidos representan los valores calculados a partir de los tiempos de ordenamiento medidos. Se observa la misma dependencia con la temperatura.

### 5.4.2 Desordenamiento a Campo Cero

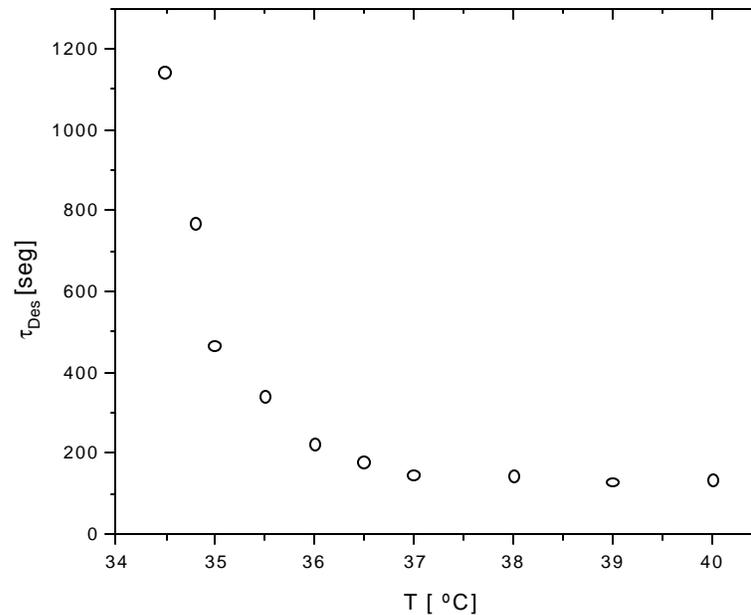


Figura 5.14: Tiempo de desordenamiento del sistema en función de la temperatura en ausencia de campo magnético. Se observa la divergencia de los tiempos

Se midió el tiempo de desordenamiento a campo cero a las mismas temperaturas que las descritas anteriormente. En la Fig. 5.14 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que estos tiempos también presentan una divergencia en la vecindad de la temperatura de transición N-SmA, lo cual indica que  $\gamma_1$  es el parámetro dominante en el comportamiento en función de la temperatura de este proceso. Es necesario destacar que los tiempos no son absolutos sino que representan una variación cualitativa en función de la temperatura tal como se realizó en las mediciones en función de la intensidad del campo magnético.

## 5.5 Comentarios

La motivación de los resultados presentados en este capítulo es la de evaluar el estado del sistema al realizar mediciones de el tiempo de relajación en función de la frecuencia de Larmor. Debido a las características del electroimán es necesario apagar el campo magnético durante la medición para permitir el enfriamiento del mismo. Debido a que los cristales líquidos se orientan con el campo magnético es necesario evaluar la evolución de la muestra durante los intervalos en los cuales no hay campo magnético presente.

Las mediciones realizadas muestran que si bien el sistema se desordena, el tiempo característico para el compuesto utilizado es del orden de los dos minutos. Dado que el delay entre los pulsos de campo son del orden de los cuatro segundos se concluye que el sistema no se ve alterado por estos períodos sin campo.

Se propuso un modelo simplificado para describir el desorden cuando no existe la presencia de un campo externo. Se encontró que si bien el modelo falla en describir la evolución de las orientaciones de los dominios locales en un proceso de ordenamiento en función del campo magnético, predice la existencia de un campo crítico en el cual el sistema permanece en equilibrio orientacional.

Por último cabe destacar que existe un gran interés en las reorientaciones de los cristales líquidos y que el tipo de experimento propuesto en este capítulo es novedoso y promete aportar conocimiento nuevo en el área. Un aspecto que no ha sido tenido en cuenta hasta el momento es que los modos orientacionales están acoplados a los modos traslacionales a través de las ecuaciones de Ericksen-Leslie [3]. Aquí hemos supuesto que dado que los dominios se desordenan isotrópicamente el ángulo respecto del campo externo de un dominio con otro vecino será pequeño y por lo tanto no se inducirá un flujo. Esta suposición puede ser verificada realizando estos mismo experimentos aplicados al deuterio, cuyo espectro depende de una manera más directa de la orientación de las moléculas que el espectro de protones. Para ello es recomendable contar con un campo magnético más intenso.

Un modelo más apropiado para describir el valor del campo crítico permitirá realizar estudios comparativos de la influencia de las fluctuaciones térmicas en sistemas confinados, los cuales son de gran interés tanto desde el aspecto de la ciencia básica, como del tecnológico.

# Capítulo 6

## Instrumentación

La mayor parte de las mediciones realizadas en esta Tesis se llevaron a cabo en un espectrómetro de ciclaje de campo magnético construido durante el desarrollo de la Tesis Doctoral del Dr. Esteban Anorado [92]. Se realizaron modificaciones sobre el equipo que permitieron realizar mediciones de tiempos de relajación desde 1KHz a 16.6MHz por primera vez en este espectrómetro. Además se contruyó un control de temperatura que se adaptó al ya existente que permite controlar la temperatura de la muestra con una precisión de 0.2<sup>0</sup>C.

Las mediciones realizadas a 27MHz fueron llevadas a cabo en un espectrómetro convencional de RMN. Se colaboró en la puesta a punto de este equipo y en la construcción del receptor que este utiliza. Además se colaboró en la instalación y puesta a punto de un circuito cerrado de refrigeración que utilizan tanto la fuente del electroimán como el imán en sí. Este sistema se utiliza también para la refrigeración del banco de transistores MOSFET que controlan la corriente del espectrómetro de ciclaje de campo [92].

Las mediciones del capítulo 4 se realizaron en el Bruker MSL300 del LANAIS con la colaboración del Dr. Gustavo Monti.

En este capítulo se describe el espectrómetro de ciclaje de campo magnético, las modificaciones realizadas para la realización de esta Tesis y la calibración del mismo. Una

descripción detallada del espectrómetro puede ser encontrada en [92]. El equipo es capaz de realizar mediciones en un rango de frecuencias que va desde 1KHz a 16.6MHz en un rango de temperaturas de 6 a 70°C. La estabilidad en la frecuencia de detección es de 5KHz.

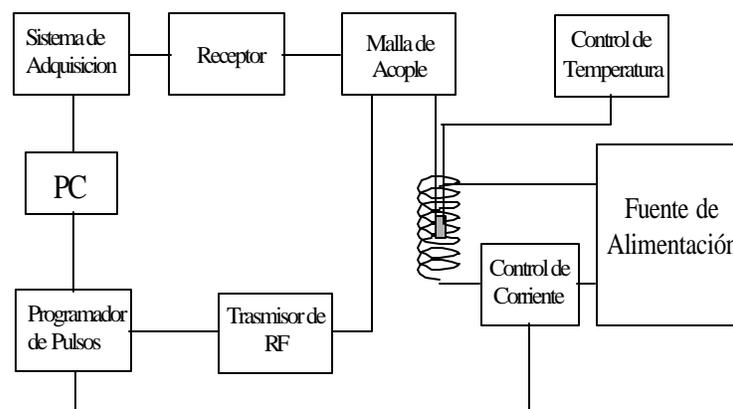


Figura 6.1: Diagrama de bloques del espectrómetro utilizado.

## 6.1 Descripción del Espectrómetro

En la Fig.6.1 se muestra un diagrama de bloques del espectrómetro utilizado. En el estado actual el equipo no está totalmente automatizado, sino que los valores de campo de relajación que se desean medir deben ser introducidos previo a cada medición, al igual que los parámetros concernientes a la medición de  $T_1$  tales como cantidad de puntos de muestreo y tiempo máximo de muestreo. Un profile de la dispersión del tiempo de relajación que comprenda cuatro ordenes de magnitud de frecuencias de Larmor, compuesto por treinta puntos con dos promedios cada uno, puede ser llevado a cabo en un tiempo medio de tres horas.

El equipo es enteramente comandado por una PC, la cual tiene incorporado un programador de pulsos TTL y un conversor A/D de 8bits con 4K de memoria. La corriente en el

imán es controlada por un sistemas PID. Los detalles técnicos del imán, la malla de acople y el sistema de control de corriente se encuentran detallados en [92]. A continuación se detallan las modificaciones realizadas en el espectrómetro y la puesta a punto del mismo.

### 6.1.1 Fuente de Alimentación

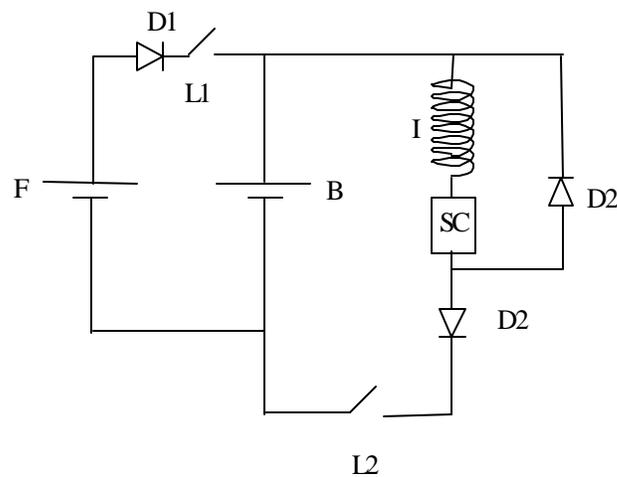


Figura 6.2: Conexión de la fuente de alimentación. La fuente F se fija en 80V, las baterías B son recargadas en cada ciclo por la fuente y pueden ser desconectadas de ésta mediante la llave L2. La fuente es protegida de contracorrientes por el diodo D1 de 500V y 100A. Asimismo los diodos D2 protegen al imán I y al sistema de control de corriente SC de contracorrientes. La llave L2 está compuesta por un contactor electromagnético.

Se utilizó como fuente de alimentación un conjunto de seis baterías de 12V y 150A conectadas en serie que son las encargadas de producir el campo magnético. Para evitar la descarga de las mismas que se conectó en paralelo una fuente de tensión variable que opera de 0-150V capaz de entregar 100A, protegida de contracorrientes por un diodo de 500V y 100A, el circuito se esquematiza en la Fig.6.2 La fuente se fija en 80V y entrega alrededor de 10A en un ciclo con tiempo de polarización de 250ms. Con esta configuración se puede trabajar en forma permanente sin que se produzca la descarga de las baterías.

## 6.1.2 Etapa de Transmisión y Recepción

Para la realización de esta Tesis se decidió modificar la etapa de RF del espectrómetro. Esta estaba basada en un sistema de detección por diodos que rectifican la señal de RMN [92], se optó por el sistema de detección en fase que es mucho más sensible. La principal desventaja de la detección en fase respecto a la de diodos es que es muy sensible a cualquier fluctuación de frecuencia haciendo imposible la promediación de la señal. A continuación se detalla cómo están compuestas las distintas etapas y de que manera se solucionó el inconveniente de la recepción en fase con una estabilidad de 5KHz.

### 6.1.2.1 Transmisión

La etapa de transmisión es la comúnmente utilizada en equipos de RMN. Se genera un pulso TTL mediante un programador de pulsos ubicado dentro de la PC, luego se mezcla con una llave de RF con la señal generada por un sintetizador marca Telulex SG100, el cual posee diversos modos de programación remota que serán descritos más adelante. El pulso de RF resultante es amplificado en tres etapas, la primera es un transistor Motorola ... cuya salida es amplificada por una etapa construida con dos transistores Motorola ... que funcionan en paralelo amplificando la parte positiva y negativa de la señal respectivamente, que luego son sumadas mediante un toroide. Una tercera etapa similar a la anterior está compuesta por dos transistores Motorola .... El resultado es una salida de RF de 120Vpp, con esta amplitud el pulso de  $\pi/2$  es de  $10\mu s$ . Para las mediciones realizadas en la fase esmética del 8CB y de 11CB se utilizó un transmisor con una salida de 500Vpp con el cual se tiene un pulso de  $\pi/2$  de  $3\mu s$ .

### 6.1.2.2 Receptor

La recepción de la señal de RMN proveniente de la malla de acople consta de tres etapas. La primera es un preamplificador no comercial sintonizado en 16.6MHz. La señal resultante es amplificada por un transistor Motorola de ganancia variable. La tercera etapa

consta de dos amplificadores de audio que trabajan en cuadratura. La señal proveniente de la segunda etapa es restada con una referencia mediante un circuito integrado RPD-1 de Minicircuits. La señal de referencia es previamente dividida en dos fases a 0 y 90° mediante un divisor PSCQ2-14. Se utilizaron dos transistores Motorola LM318, los cuales tienen un ancho de banda de 15MHz a ganancia unitaria. Este ancho de banda no solo nos asegura que la amplificación sea constante en el rango de frecuencia utilizado en todos los experimentos que era de 0-100KHz, sino que también disminuye en gran medida el tiempo muerto del receptor comparado con transistores de menor ancho de banda. El tiempo muerto típico de este receptor es de 30 $\mu$ s.

### 6.1.3 Recepción de la Señal de RMN

Debido a la imposibilidad de promediar la señal de RMN se optó por promediar la transformada de Fourier (TF) de la misma. Se realizó la detección fuera de la frecuencia de resonancia utilizando un modo del sintetizador que permite optar entre dos frecuencias predefinidas mediante la aplicación de un nivel TTL proveniente del programador de pulsos. Las frecuencias entre las que se optan se fijan tanto manualmente como por el programa de medición a través de un puerto RS232. Se utilizó el mismo pulso que alimenta al transmisor como trigger externo para el cambio de frecuencia, de esta manera en el momento de la irradiación se tiene la frecuencia de resonancia y en el de detección otra frecuencia que tiene el offset deseado.

La evolución de la magnetización se construye integrando la transformada de Fourier de la señal alrededor del máximo. La cantidad de puntos a integrar corresponde al ancho de línea, este es el número óptimo de puntos a sumar ya que agregar puntos va en detrimento de la relación S/N. El algoritmo del programa de medición permite hacer zero-filling y apodizado de las señales previo a la TF, además de buscar automáticamente el máximo de la señal.

## 6.2 Compensación del Calentamiento del Imán en una secuencia para medir $T_1$

El electroimán es afectado por la corriente que se genera para lograr el pulso de polarización en dos aspectos diferentes que contribuyen a alterar el campo magnético. Por un lado se producen fuerzas entre las espiras que pueden deformar al imán, y por el otro, se produce un severo calentamiento con la consiguiente deformación por dilatación, que luego comienza a enfriarse durante el período de relajación. Cuando se aplica una secuencia para medir el tiempo de relajación espín-red ( $T_1$ ) éste período es variado secuencialmente, en consecuencia el campo al cual se detecta la señal de RMN varía en la medida en que varíe el tiempo de relajación.

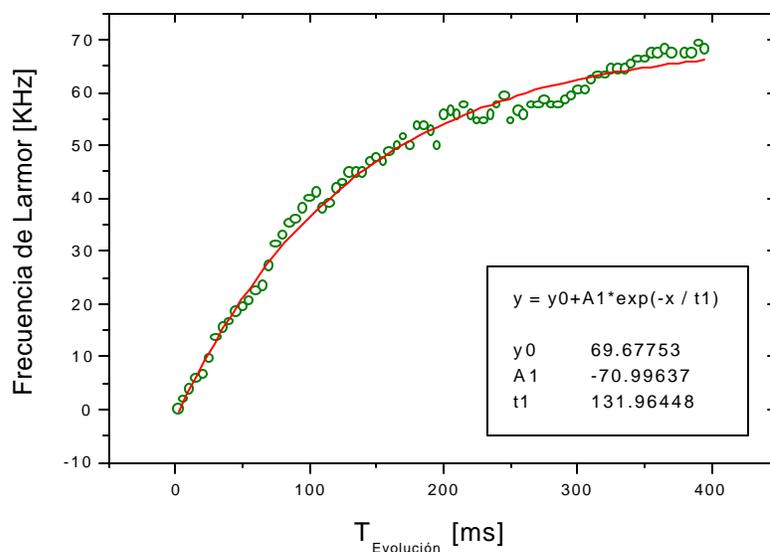


Figura 6.3: Frecuencia de Larmor en función del tiempo de evolución para un tiempo de polarización de 250ms.

En la Fig.6.3 se muestra el cambio en la frecuencia como función del período de relajación para un tiempo de polarización de 250ms. Se observa que para este tiempo de polarización, que fue el que se utilizó en todas las mediciones de  $T_1$  en los cyanobifenilos, el corrimiento

máximo en frecuencia es de 70 KHz. Esto representa una variación del 0.4% entre el campo inicial y el final, lo cual, traducido al campo de relajación es despreciable, por ejemplo, a una frecuencia de 500KHz se tiene una variación de 2KHz.

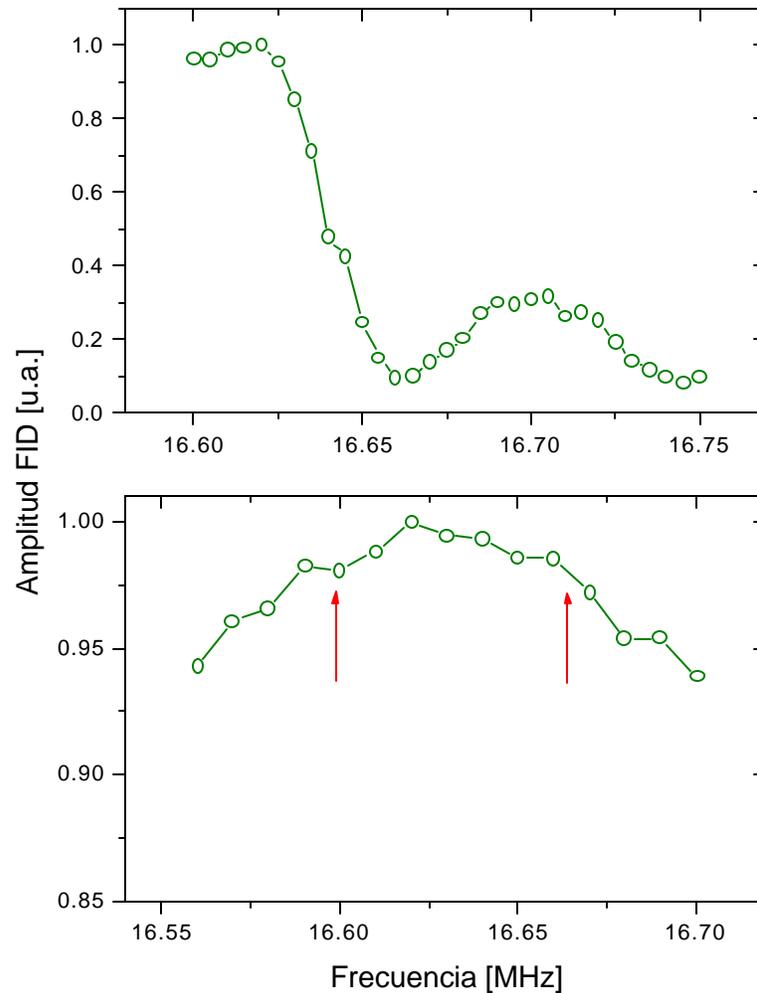


Figura 6.4: Espectro de irradiación del pulso de  $\pi/2$ . En este experimento se mantuvo el campo constante mientras se variaba la frecuencia de irradiación y la de detección, de manera de tener siempre un batido de 20 KHz

Sin embargo esta variación no es despreciable para la detección de la señal nuclear. Se pueden destacar tres aspectos que presentan el mayor inconveniente; el ancho de banda finito del amplificador de audio, el ancho del espectro de irradiación del pulso de  $\pi/2$  y el

factor de calidad del circuito resonante de la malla de acople. A continuación se analizan estos inconvenientes.

Al utilizar amplificadores de audio de ancho de banda a ganancia unitaria de 15MHz, se asegura una respuesta plana en el rango de interés (generalmente 0-100KHz), lo cual no introduce una restricción en el cambio de la frecuencia.

La etapa de transmisión de potencia es la que posee el mayor inconveniente. Al tener un pulso de  $\pi/2$  de  $8\mu s$  se tiene un espectro de irradiación con un ancho de banda de 60 KHz el cual puede observarse en la Fig.6.4.

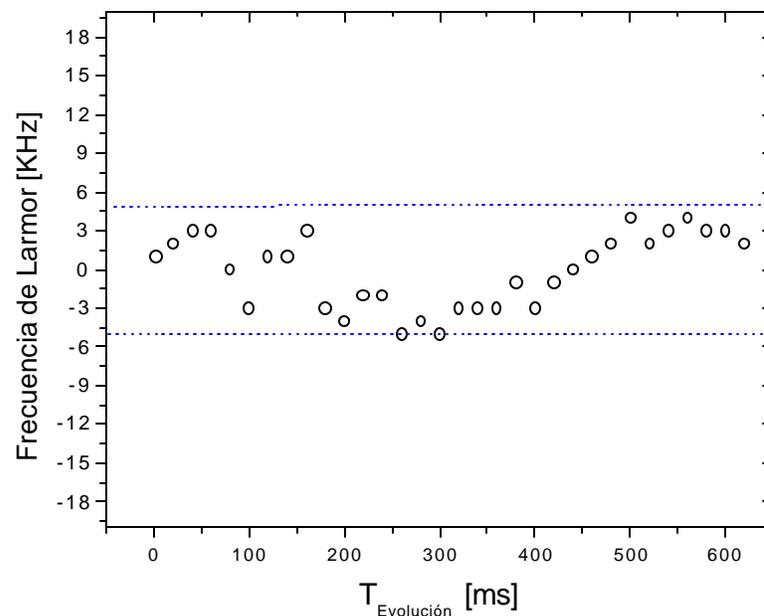


Figura 6.5: Frecuencia de Larmor en función del tiempo de evolución para un tiempo de polarización de 250ms con la corrección introducida en el programa de medición. Se observa una dispersión de 5 KHz.

Se optó por calibrar el corrimiento en la frecuencia mediante una función exponencial, la cual es programada al generador de RF mediante el puerto RS232 en cada disparo, de esta manera nos aseguramos de irradiar siempre en resonancia. Dicho programa cuenta con la facilidad de programar simultáneamente la frecuencia de detección, teniendo así siempre el mismo batido. En la Fig.6.5 se observa la frecuencia de resonancia en función

del tiempo con la compensación introducida por el programa. Se observa que la fluctuación en la frecuencia es de 5 KHz, la cual proviene directamente del sistema de control. Con este método se descarta cualquier error sistemático debido a la frecuencia de irradiación.

La variación de la frecuencia de irradiación introduce a su vez otro inconveniente ya que la malla de acople es sintonizada a una frecuencia determinada. En la Fig.6.4 se muestra la respuesta de la malla de acople cuando se detecta la señal variando la frecuencia de irradiación mientras se detecta con el mismo batido. Si se sintoniza la malla de acople en el centro del espectro que será barrido durante la medición se observa que el error sistemático introducido es del 5%.

### 6.3 Compensación del Campo Terrestre

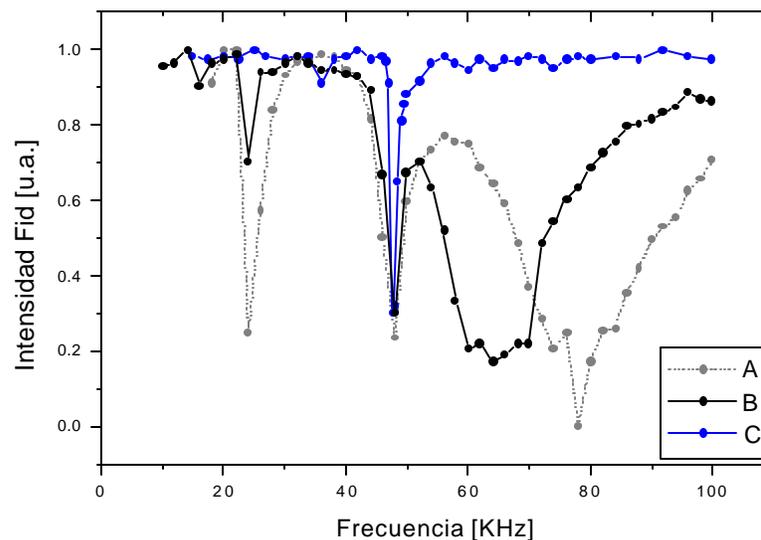


Figura 6.6: Intensidad de la señal de inducción libre para distintos valores de intensidad en la irradiación como función de la frecuencia, con una duración de 100ms. El campo magnético generado por el imán es el correspondiente a una frecuencia de Larmor de 47 KHz. Los amplitud de la señal aplicada corresponde a: A) 8 Vpp, B) 4Vpp y C) 100 mVpp

Al realizar mediciones a muy bajas frecuencias, por debajo de los 10KHz, nos enfrentamos con el problema de que el campo terrestre comienza a tener un valor significativo. Al reorientarse el campo dentro del imán a una dirección que es la suma del producido por el mismo más el terrestre se observa que la magnetización comienza a precesar alrededor de este campo efectivo hasta reorientarse y finalmente relajar hasta el equilibrio bajo el efecto de este campo. Este efecto fue discutido en el Capítulo 3 y el resultado de anular el campo magnético terrestre puede verse en la Fig.3.3. Para compensar el campo terrestre se desea generar un campo transversal al producido por el imán y opuesto al primero. El imán está ubicado de manera que el campo magnético que éste produce sea perpendicular al campo terrestre [92] y cuenta con dos bobinas configuradas como Helmholtz, ubicadas en el exterior del imán, de manera que éstas producen el campo deseado.

En orden de calibrar cuál es la corriente que debe circular por estas bobinas se realiza un experimento de doble resonancia utilizando la señal de RMN de agua con sulfato de cobre con un  $T_1$  del orden de 500ms. Para ello se instalaron dos bobinas en configuración Helmholtz, interiores al imán y orientadas para producir un campo transversal tanto a  $\mathbf{H}_0$  como al campo terrestre. El procedimiento es el siguiente, se polariza la muestra de agua y luego se elimina la corriente del imán de manera de dejar la muestra en presencia del campo magnético terrestre, luego se saturan los niveles de energía mediante la irradiación con las bobinas interiores a una determinada frecuencia y se detecta la señal observando una disminución en la transformada de Fourier de la misma cuando se satisface la condición de resonancia.

Como primer medida se estudió cual es el valor de corriente en las bobinas interiores y el tiempo en que se la aplica óptimos. En la Fig.6.6 se muestra que si la corriente es demasiado grande se detectan armónicas que dificultan la determinación de la frecuencia de resonancia real. El valor considerado óptimo corresponde a una intensidad en el voltage de 100 mV con una duración de 100ms. Luego se varía la frecuencia de irradiación encontrando así un mínimo en 970Hz, Fig.6.7, el cual difiere del encontrado anteriormente [92] de 1KHz. Esta diferencia se adjudica a campos espúreos dentro del laboratorio. Se repitió el proceso con intervalos de un mes teniendo en cuenta la presencia de un

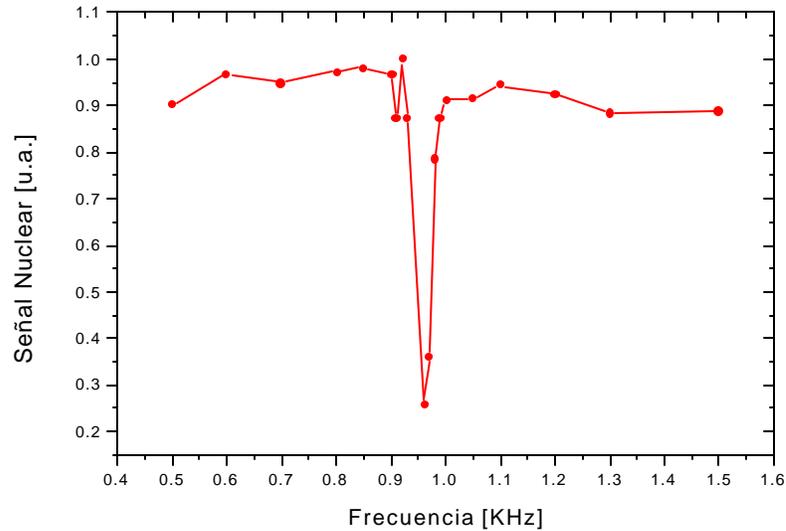


Figura 6.7: Intensidad de la señal nuclear para un experimento de doble resonancia cuando la corriente en el imán es cero. El mínimo corresponde a la frecuencia de precesión de los protones en el campo magnético terrestre.

electroimán ubicado a tres metros del espectrómetro. No se observaron diferencias estando éste encendido o apagado.

Una vez determinada la frecuencia de Larmor en el campo terrestre se repite el proceso incrementando la corriente en las bobinas compensadoras, se encontró que el mínimo corresponde a una corriente de 150mA obteniendo un campo remanente de 300Hz. Los resultados se muestran en la Fig.6.8.

## 6.4 Calibración del Campo Magnético

Para calibrar el campo magnético se utilizó el mismo método que para compensar el campo terrestre. El experimento de doble resonancia fue realizado para diferentes valores de la corriente que circula por el imán, en las Figs.6.9 se observan los resultados para tres frecuencias. De el ancho de estas resonancias puede extraerse la estabilidad de el campo a dichas frecuencias en forma directa, ya que, al irradiar durante 100ms se tiene que el

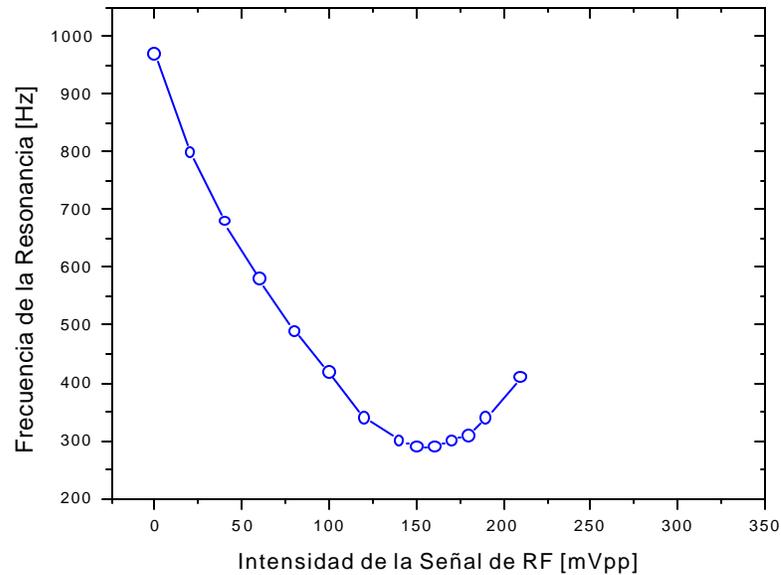


Figura 6.8: Valor de frecuencia para la intensidad mínima de la señal nuclear en función de la corriente en la bobinas compensadoras.

ancho de banda del espectro irradiado es de 10Hz. Por lo tanto cualquier ensanchamiento está dado por inhomogeneidad o inestabilidad en el campo magnético.

Se tomó la caída de tensión en la resistencia patrón como parámetro para medir la frecuencia de trabajo. La lectura de esta caída de tensión se realizó con un osciloscopio Nicolet 4094B con una precisión de  $50\mu\text{V}$  en su escala más sensible. La calibración entonces corresponde a valores de dicha escala y puede verse en la Fig.6.10

## 6.5 Control de Temperatura

El sistema de control de temperatura consta de dos etapas que calientan un flujo de aire constante generado por un compresor. El aire previamente atraviesa sendas trampas de agua para luego pasar por un filtro de silicagel. La primer etapa de calentamiento está compuesta por bobinado de alambre de nicron montado sobre un cuerpo cerámico, el cual está encapsulado en un tubo de vidrio, el cual está rodeado por una capa de fibra

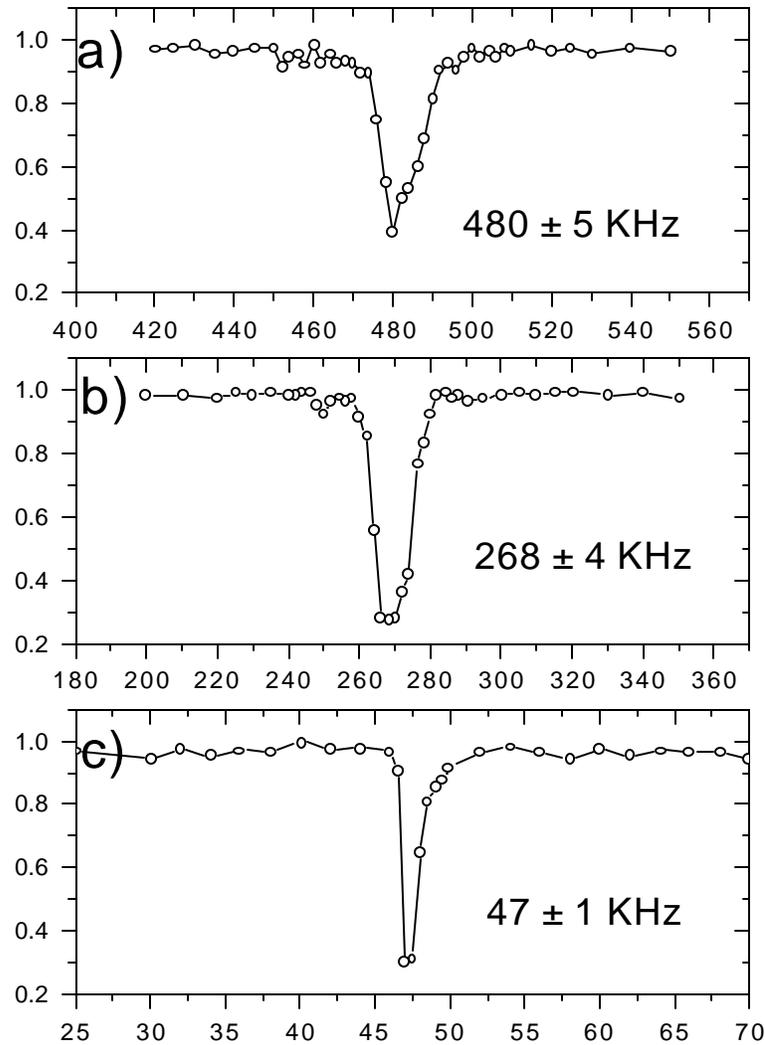


Figura 6.9: Frecuencia de saturación para protones en tres valores de frecuencia de Larmor. El ancho de la resonancia da una medida directa de la estabilidad del campo magnético.

cerámica. Este calefactor está alimentado por un variac y es utilizado para aproximarse a la temperatura deseada. El aire que sale de la primer etapa atraviesa luego un calefactor más pequeño cuya corriente es regulada por un sistema de control.

La temperatura es sensada por medio de un integrado LM35 que está en contacto con el portamuestra. El LM 35 proporciona una señal en mV proporcional a la temperatura, que

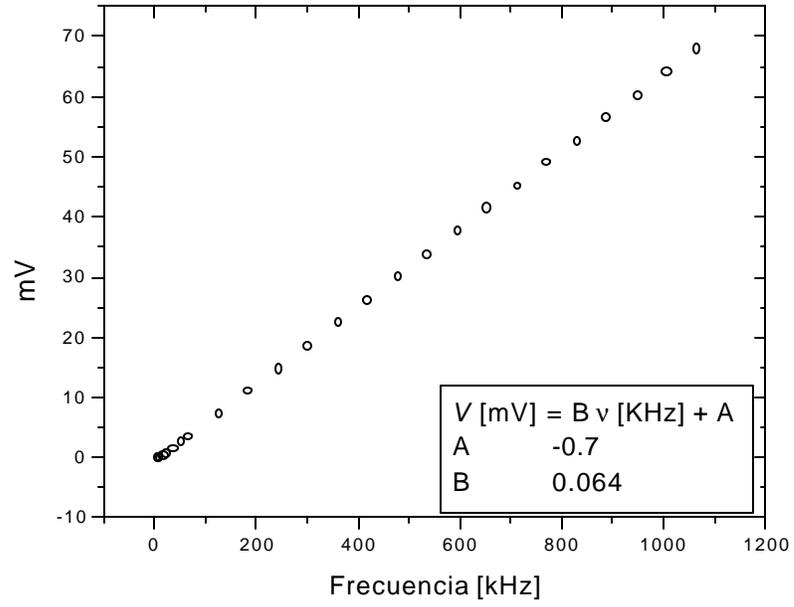


Figura 6.10: Calibración de la escala de 100mV del osciloscopio Nicolet.

es introducida en el sistema de control [93]. Con este dispositivo se tiene una estabilidad de  $0.1^{\circ}\text{C}$ .

# Capítulo 7

## Comentarios Finales

El resultado más importante de esta Tesis es la evidencia experimental que fija una frecuencia inferior para los estudios por ciclaje de campo magnético en sistemas que presentan gran interacción dipolar residual. Esta frecuencia está dada por la falta de adiabaticidad en la demagnetización del campo de polarización al de evolución. La falta de adiabaticidad depende de la velocidad a la que se disminuye el valor del campo magnético respecto del valor de las interacciones dipolares. Este resultado de por sí ya era conocido pero no había sido asociado al plateau de baja frecuencia que presentan estos tipos de estudios.

El valor de los campos locales no es un impedimento real para satisfacer la condición de adiabaticidad de la demagnetización sino que fija una cota inferior para la velocidad de la misma. Se encontró que para valores de campos locales de alrededor de 4KHz es necesario demagnetizar en un tiempo de alrededor de 20ms. Dado que el tiempo de relajación espín-red en los cristales líquidos termotrópicos es menor que los 8ms por debajo de frecuencias de Larmor de 10KHz, se concluye que no es posible realizar mediciones en estas condiciones. Sin embargo cabe aclarar que si el sistema de interés presenta un tiempo de relajación mayor para esta escala de tiempo las mediciones serían posibles. Es por lo tanto necesario conocer el valor de las interacciones dipolares antes de realizar una medición a bajas frecuencias de Larmor, para evaluar el slew rate a utilizar.

Existe considerable cantidad de trabajos concernientes a determinar el valor de las interacciones dipolares, sin embargo requiere de un extenso estudio previo. Encontramos que una manera simple de evaluar la magnitud de dicha interacción es mediante un experimento de spin-lock pulsado, el cual requiere un tiempo muy corto para ser llevado a cabo. A este respecto mostramos que la teoría que describe la acción de secuencias multipulsos en sólidos puede ser aplicada con relativo éxito a los cristales líquidos. Queda aún un extenso campo de estudio en esta área especialmente concerniente a la influencia de la modulación de la interacción espín-red, que las fluctuaciones orientacionales de los directores locales presentan en estos compuestos.

Finalmente se evaluó el la influencia de las fluctuaciones térmicas en el orden mesoscópico del cristal líquido 8CB en su fase nemática al quitar el campo magnético. Se encontró que se produce una distribución isotrópica de orientaciones de los directores locales. El tiempo característico de este proceso es lo suficientemente largo como para despreciarlo durante los intervalos relativamente cortos en que el campo magnético permanece apagado en la medición de un perfil de relajación. Este es un aspecto que debe ser considerado a la hora de realizar mediciones en sistemas con gran anisotropía en la susceptibilidad magnética. Se encontró que existe un valor de campo crítico para el cual este no es capaz de alinear a los dominios a partir de un estado de desorden inicial. Este tipo de experimento es totalmente novedoso y promete aportar conocimiento sobre la dinámica de las reorientaciones moleculares a campo cero, tanto de los cristales líquidos termotrópicos como de los polímeros altamente diluídos, los cuales presentan características similares.

# Bibliografia

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh*, **9**, 421 (1888).
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **4** (1889).
- [3] P. DeGennes, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford University, London, 1993).
- [4] P. Pincus, *Solid State Commun.* **7**, 415 (1969)
- [5] J. W. Doane and D. L. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **6**, 291 (1970); J. W. Doane, C. E. Tarr and M. A. Nickerson, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 620 (1974).
- [6] R. Blinc, *NMR Basic Principles Progress* **13**, 97 (1976).
- [7] R. R. Vold and R. L. Vold, *J. Chem. Phys.*, **88** (8), 4655 (1988).
- [8] R. Blinc, M. Luzar, M. Vilfan and M. Burgar, *J. Chem. Phys.* **63**, 3445 (1975).
- [9] M. Vilfan , S. Zumer, *Phys. Rev. A* **17**, 424 (1978).
- [10] W.T. Huntress, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3524 (1968).
- [11] F. Noack, *Progress in NMR Spectroscopy*, **18**, 171 (1986)
- [12] E. Anoardo, G. Galli and G. Ferrante, *Appl. Magn. Reson.*, **20**, 365 (2001)
- [13] A.G. Redfield, W. Fite and H.E.Bleich, *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 710 (1968).

- [14] R. Kimmich, NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1997).
- [15] W. Wölfel, F. Noack and F. Stohrer, Z. Naturforsch, **A30**,437 (1975).
- [16] W. Kühner, E. Rommel, F. Noack and P. Meier, Z. Naturforsch, **A42**,127 (1987).
- [17] F. Noack, M. Notter and W. Weiss, Liq. Crys., **3**, 907 (1988).
- [18] D. Pusiol and F. Noack, Liq. Crys., **5**, 377 (1989).
- [19] D. Pusiol, R. Humpfer and F. Noack, Z. Naturforsch, **A 49**, 1105 (1992).
- [20] J. Struppe and F. Noack, Liq. Crys., **20**, 595, (1996).
- [21] J. Struppe, F. Noack and G. Klose, Z. Naturforsch, **A 52**, 681 (1997).
- [22] A.C. Ribeiro, P.J. Sebastião and M. Vilfan, Liq. Crys., **3**, 937 (1988).
- [23] E. Anoardo and D. Pusiol, Phys. Rev. Lett., **76**, 3983 (1996).
- [24] E. Anoardo and D. Pusiol, Phys. Rev. E, **55**, 7084 (1997).
- [25] F. Grinberg, R. Kimmich, R.-O. Seitter and D. Pusiol, J. Magn. Reson., **135**, 54 (1998).
- [26] D. Pusiol and F. Vaca Chávez, Chem. Phys. Lett., **312** (2), 91 (1999).
- [27] R. Acosta and D. Pusiol, Phys. Rev. E, **60**, 1808 (1999).
- [28] R. Acosta and D. Pusiol, Phys. Rev. E, **63**, 011707 (2000).
- [29] R. Acosta and D. Pusiol, Mol. Crys. and Liq. Crys., **366**, 43(2001).
- [30] E. Anoardo, 2<sup>nd</sup> Conference on Field Cycling NMR Relaxometry, Torino, Italia, Junio (2001).
- [31] E. Anoardo, Ampere IX NMR School, Zakopane, Polonia, Junio (2001).

- [32] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag, Berlin (1978).
- [33] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, 2nd. ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [34] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray and H.W. Spiess, Handbook of Liquid Crystals, Vol 2A, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [35] A.F. Martins, P. Esnault and F. Volino, Phys. Rev. Lett., **57** (14), 1745 (1986).
- [36] P. Esnault, J. Casquilho, F. Volino, A. Martins and A. Blumstein, Liq. Crystals, **7**, 5, 607 (1990).
- [37] J.W. Emsley, J.E. Long, G.R. Luckhurst and P. Pedrielli, Phys. Rev. E, **60**, 2, 1831 (1999).
- [38] J.W. Emsley, G.R. Luckhurst and P. Pedrielli, Chem. Phys. Lett., **320**, 255 (2000).
- [39] G.R. Luckhurst, T. Miyamoto, A. Sugimura and B.A. Timimi, J. Chem. Phys., **116** (12), 5099 (2002).
- [40] F. Brochard, P. Pieranski, and E. Guyon, Phys. Rev. Lett., **28**, 1681 (1972).
- [41] F.M. Leslie, G.R. Luckhurst and H.J. Smith, Chem. Phys. Lett., **13**, 368 (1972).
- [42] H. Schad, J. Appl. Phys. **54**, 4994 (1983).
- [43] C.J. Dunn, G.R. Luckhurst, T. Miyamoto, H. Naito, A. Sugimura and B. Timimi, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **347**, 167 (2000).
- [44] G.R. Luckhurst, A. Sugimura and B. Timimi, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **347**, 53 (2000).

- [45] M. Bender, P. Holstein and D. Geschke, *J. Chem. Phys.*, **113**, (6) (2000).
- [46] H. Gotzig, S. Grunenberg-Hassanein and F. Noack, *Z. Naturforsch.*, **49a**, 1179 (1994).
- [47] E.D. Ostroff and J.S. Waugh, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 1097 (1966).
- [48] Y. Ivanov, B. Provotorov and E. Fel'dman, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red.* **27**, 164 (1978).
- [49] B. Provotorov and E. Fel'dman, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **79**, 2206 (1980).
- [50] N. Heaton, D. Reimer and G. Kothe, *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 448 (1992)
- [51] D. Reimer, N. Heaton, A. Schleichner, K. Müller, G. Kothe and M. Vilfan, *J. Chem. Phys.*, **100**, 1693 (1994).
- [52] J. Stohrer, G. Gröbner, D. Reimer, C. Mayer and G. Kothe, *J. Chem. Phys.*, **95**, (1), 672 (1991).
- [53] G. Santyr, R. Henkelman and M. Bronskill, *J. Mag. Res.*, **79**, 28 (1988).
- [54] M. Maricq, *Phys. Rev. B*, **36**, 516 (1987).
- [55] L.N. Erofeev, B.A. Schumm and G.B. Manelis, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **75**, 1837 (1978).
- [56] L.N. Erofeev and B.A. Schumm, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **27**, 161 (1978).
- [57] M. Maricq, *Phys. Rev. B*, **25**, 11, 6622 (1982).
- [58] M. Maricq, *Phys. Rev. B*, **31**, 1, 127 (1985).
- [59] K. Schmidt and H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press Limited, Londres (1994).
- [60] A.J. Leadbetter and E.K. Norris, *Mol. Phys.*, **38**, 669 (1979).

- [61] G. Vetogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*, Springer-Verlag, 1974.
- [62] M. Goldman, 'Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids' (Oxford University Press, Oxford, 1970).
- [63] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford University Press (1961).
- [64] R. Y. Dong, *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals* (Springer, Heidelberg, 1995).
- [65] B. Stevansson, A. Komolkin, D. Sandström and A. Maliniak, *J. Chem. Phys.*, **114**, (5), 2332 (2001).
- [66] E. Ciampi, G. De Luca and J.W. Emsley, *J. Mang. Reson.*, **129**, 207 (1997).
- [67] M.L. Magnuson and B.M. Fung, *Liquid Crystals*, **19**, 6, 823 (1995).
- [68] Hebel and Schlister, *Journal of Physics*, ... (1961)
- [69] L.C. Hebel, *Adv. in Magn. Reson.*, **15** (1963).
- [70] F.C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.*, **25**, 19 (1958).
- [71] A. de Vries, *Mol Crys. and Liq. Crys.*, **10**, 31 (1970).
- [72] W.H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials* (Gordon and Breach, New York, 1980).
- [73] H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, **92**, 962 (1953).
- [74] J.S. Waugh, L.M. Huber and U. Haeberlen, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 180 (1968).
- [75] U. Haeberlen and J. S. Waugh, *Phys. Rev.* **175**, 453 (1968)
- [76] P. Burum, M. Linder and R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **44**, 173 (1981).

- [77] W.K. Rhim, D.P. Burum and D.D. Elleman, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1764 (1976).
- [78] R.A. Marino and S.M. Klainer, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3388 (1977).
- [79] W. Magnus, *Commun. Pure and Appl. Math.*, **7**, 649 (1954).
- [80] D. Suwelack and J. S. Waugh, *Phys. rev. B*, **22**, 5510 (1980).
- [81] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids* (Academic, New York, 1976).
- [82] J.S. Lewis, E. Tomchuk and E. Bock, *J. Magn. Reson.*, **78**, 321 (1988).
- [83] B.M. Fung, *J. Magn. Reson.*, **86**, 160 (1990).
- [84] R.C. Zamar, R.H. Acosta and G. Monti, XXV Encontro de Física da Materia Condensada, Caxambú, Mayo (2002).
- [85] R.H. Acosta, R.C. Zamar and G. Monti, 31 Congress Ampere Magnetic Resonance and Related Phenomena Julio, 2002, Zakopane, Polonia, a ser presentado en Junio (2002).
- [86] R.L. Honeycutt, *Phys. Rev. A*, **45**, 2, 600 (1992).
- [87] I. Haller and J. Lister, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1550 (1970).
- [88] E. Ciampi, J. Emsley, G. Luckhurst, B. Timimi, G. Kothe and M. Tittelbach, *J. Chem. Phys.*, **107** (15), 5907 (1997).
- [89] P. Esnault, J. Casquilho and F. Volino, *Liq. Crystals*, **3**, 1425 (1988).
- [90] H. Knepe, F. Schneider and N. Sharma, *J. Chem. Phys*, **77** (6), 3203 (1982).
- [91] S. DasGupta, P. Charropadhyay and S. Kumar Roy, *Phys. Rev.* **63**, 041703 (2001).
- [92] E. Anoardo, Tesis Doctoral, FaMAF, UNC (1996)
- [93] G. Farrher, Trabajo Especial de Licenciatura en Física, FaMAF, UNC (2001).