

FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA, FÍSICA Y
COMPUTACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



TRABAJO ESPECIAL DE LICENCIATURA

**CARACTERIZACIÓN DINÁMICA DE LA FASE
VÍTREA EN CLOROTOLUENO**

Lisa Biagetti

Directora: Dra. Silvina Claudia Pérez

Marzo 2017



Caracterización dinámica de la fase vítrea en clorotolueno por Biagetti Lisa y Pérez Silvina Claudia se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons ution-NonCommercial-SinDerivar 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/argentina/).

Resumen

En el presente trabajo se presentan resultados experimentales que permiten caracterizar dinámica y estructuralmente las fases sólidas encontradas en el p-clorotolueno y el o-clorotolueno a temperaturas mayores a 80 K. La evidencia de desorden resultante de los espectros de RCN es atribuida a la ocupación aleatoria de los sitios del cloro y el grupo metilo. En los dos compuestos hay evidencia de reorientaciones moleculares. En el caso del p-clorotolueno, estas reorientaciones ocurrirían en torno a un eje perpendicular al anillo bencénico y, en el o-clorotolueno, en torno a un eje de pseudosimetría entre el átomo de cloro y el grupo metilo. La evidencia experimental es compatible con las características de una fase cristal vítrea en ambos compuestos y las reorientaciones observadas podrían ser las responsables de la relajación β de Johari-Goldstein en ambos compuestos.

Abstract

In this work we present experimental results that allow characterizing dynamic and structurally the solid phases found in p-chlorotoluene and o-chlorotoluene at temperatures higher than 80 K. The disorder evidenced through the Nuclear Quadrupole Resonance spectra is attributed to a random occupation of chlorine and methyl sites. Both compound present evidence of molecular reorientations. In p-chlorotoluene, molecular reorientations in the benzene ring plane are considered, while reorientations out of the benzene ring plane around the pseudosymmetry axis between the chlorine atom and the methyl group are proposed in o-chlorotoluene. The experimental evidence is compatible with the characteristics of a glassy crystal phase and the observed reorientations could be responsible for Johari-Goldstein β relaxation in both compounds.

Palabras clave: *clorotolueno, cristal vítreo, RMN, RCN, relajación β*

PACS: 76.60.-k, 76.60.Gv

Índice general

Introducción	1
1. Marco teórico	3
1.1. Vidrios	3
1.1.1. Mecanismos de relajación	5
1.2. Resonancia magnética nuclear	6
1.2.1. Fundamentos	7
1.2.2. Señal de inducción libre	8
1.2.3. Relajación	9
1.3. Resonancia cuadrupolar nuclear	11
1.3.1. Fundamentos	12
1.3.2. Espectro de resonancia cuadrupolar	13
1.3.3. Dependencia con la temperatura de la frecuencia de resonancia cuadrupolar	15
1.3.4. Relajación	15
1.4. Análisis térmico diferencial	19
2. Experimental	21
2.1. Resonancia magnética nuclear	21
2.1.1. Equipo	21
2.1.2. Técnica de pulsos. Secuencias de pulsos.	22
2.2. Resonancia cuadrupolar nuclear	23
2.2.1. El espectrómetro de pulsos	23
2.2.2. Secuencias de pulsos	25
2.3. Equipo para análisis térmico diferencial	27
2.4. Preparación de las muestras	28

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
3. Resultados y análisis de datos	29
3.1. Algunos datos previos	29
3.2. Paraclorotolueno	30
3.2.1. Análisis térmico diferencial	30
3.2.2. Espectro de resonancia cuadrupolar	32
3.2.3. Tiempos de relajación	34
3.3. Ortoclorotolueno	39
3.3.1. Análisis térmico diferencial	39
3.3.2. Espectro de resonancia cuadrupolar	41
3.3.3. Tiempos de relajación	42
Conclusiones	45
Bibliografía	47

Introducción

Los vidrios son conocidos y utilizados por el hombre desde tiempos remotos. Actualmente poseen infinidad de aplicaciones tecnológicas: su uso se extiende desde la arquitectura y la ingeniería, hasta las telecomunicaciones (como en las fibras ópticas) o la medicina (como implantes bioactivos) o la farmacología (ya que poseen un carácter termodinámico inestable, lo que da lugar a la máxima solubilidad). Sin embargo, desde el punto de vista físico el estado vítreo no es totalmente comprendido y, aunque se han realizado importantes avances en los últimos 25 años, el entendimiento de los mecanismos que conllevan a la transición vítrea sigue siendo un reto importante en el campo de la materia condensada.

A diferencia de los cristales, en los cuales los elementos constituyentes se acomodan siguiendo un orden periódico de largo alcance, los vidrios no presentan dicho orden. La transición vítrea sucede cuando un sistema desordenado se congela como función de la temperatura o la presión, quedando sin orden alguno.

El acoplamiento de los grados de libertad traslacional y orientacional, cerca de la transición vítrea, está lejos de ser comprendido. Esto dificulta la interpretación del fenómeno en base a la teoría de acoplamiento de modos [1] y el rol preciso de las reorientaciones tampoco está claro. Por este motivo, el estado vítreo es objeto de numerosos estudios teóricos y experimentales. Experimentalmente, se enfrenta la dificultad de que los materiales, cerca de esta transición, se vuelven muy viscosos como para fluir a escalas de tiempo prácticas y caen fuera del equilibrio térmico sin ninguna transición de fase termodinámica reproducible.

En ciertos materiales, puede aparecer una mesofase entre la fase líquida desordenada y la cristalina: la fase plástica u orientacionalmente desordenada. En esta fase, los constituyentes del material forman una red cristalina ordenada, pero poseen un desorden dinámico en relación a sus grados de libertad orientacionales. Por ello, pueden rotar casi libremente o saltar entre posiciones de equilibrio. Si esta fase se congela se obtiene lo que se conoce como cristal vítreo.

Uno de los aspectos fundamentales en la formación de los vidrios es la descripción microscópica de los mecanismos cooperativos responsables de la relajación α y de aquellos que dan lugar a la relajación secundaria o relajación β . En particular no hay acuerdo sobre el origen de la relajación β de Johari-Goldstein (JG) que aparece cerca de la transición vítrea, aún

para compuestos de moléculas simples rígidas. Esta última es considerada precursora de la relajación α [2] [3] y, de acuerdo al trabajo original [4], aparece como una consecuencia de la no uniformidad del estado vítreo (islas de movilidad). Una explicación alternativa está relacionada con saltos rotacionales de pequeña amplitud de las moléculas [5]. Más recientemente, fue propuesto un mecanismo relacionado a la existencia de heterogeneidad dinámica [6][7].

Consecuentemente, muchas investigaciones experimentales se han centrado en el estudio de las dinámicas de relajación de los líquidos formadores de vidrio, y los avances experimentales han permitido estudiar su amplio comportamiento dinámico en gran detalle [8]-[11]. Una estrategia para estudiar la relajación β es reducir la complejidad del sistema, considerando por ejemplo compuestos moleculares orientacionalmente desordenados. En los mismos, los comportamientos característicos del vidrio permanecen, aún al disminuir el grado de desorden manteniendo el orden posicional [12]-[15].

Tanto la resonancia magnética nuclear (RMN) como la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) resultan muy útiles para estudiar experimentalmente los mecanismos de relajación en estos sistemas, ya que ambas brindan información acerca de procesos dinámicos que se dan a nivel atómico. Esto es posible a través de la medición de los tiempos de relajación, que permite seguir la dinámica microscópica experimentada.

El objetivo de este trabajo es contribuir a la caracterización dinámica de compuestos moleculares desordenados que presentan fases vítreas, usando principalmente las técnicas experimentales mencionadas anteriormente. Se espera poder comprender los mecanismos físicos que dan lugar a la existencia de procesos de relajación secundaria. En particular, se estudiará la fase cristal-vítrea del p-clorotolueno y del o-clorotolueno.

Para el estudio de estos compuestos, primero se realizaron corridas de análisis térmico diferencial (ATD) para determinar las temperaturas de las transiciones de fase y el tipo de transiciones. Posteriormente, se llevaron a cabo estudios de la dependencia con la temperatura de los parámetros de la RCN (frecuencia de resonancia cuadrupolar, ancho de línea y tiempos de relajación) y de la RMN (tiempos de relajación).

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Vidrios

El concepto de “orden” en un sistema requiere la posibilidad de establecer un criterio definido (rigurosamente) que fije el valor de una determinada característica de sus elementos. Un mismo sistema puede ser ordenado o desordenado dependiendo de las características que se elijan para describirlo. Los materiales o compuestos sólidos pueden clasificarse en cristales o amorfos. En los cristales, las unidades constituyentes (átomos, moléculas) se encuentran en una estructura microscópica altamente ordenada, tanto en el sentido traslacional como en el orientacional, mientras que en los amorfos los elementos que los componen presentan desorden posicional de largo alcance, es decir, no se distribuyen de acuerdo a reglas precisas.

Los sólidos amorfos pueden ser generados mediante diversos mecanismos, uno de ellos es el enfriado brusco del líquido que produce la formación de lo que se denomina *vidrios*. La transición vítrea ocurre cuando un sistema dinámicamente desordenado se congela como función de la temperatura o presión externas, quedando sin ningún tipo de orden de largo alcance. Durante el proceso de congelamiento, se produce un gran decrecimiento de varios órdenes de magnitud de la movilidad de uno o más grados de libertad de los átomos o moléculas. La transición vítrea se alcanza una vez que la dinámica de las partículas tiene un tiempo característico aceptado de 100 s [8]-[10].

Veamos con un poco más de detalle el proceso descrito anteriormente. Un líquido, al ser enfriado desde temperaturas altas, puede cristalizar a cierta temperatura T_m . Si el líquido logra alcanzar temperaturas menores a T_m sin cristalizar, se denomina líquido sobreenfriado. Si el mismo se sigue enfriando, su viscosidad aumenta y las moléculas que lo componen comienzan a moverse cada vez más lento. A cierta temperatura las moléculas se moverán tan lento que no tendrán posibilidad de reacomodarse significativamente antes de que la temperatura siga bajando. Así, las escalas de tiempo para las reorientaciones moleculares se vuelven extremada-

mente largas (entre 10 y 10^4 s) comparados con la escala temporal de observación experimental. La estructura del material se encuentra “congelada”, y se denomina vidrio estructural [8] (ver figura 1.1).

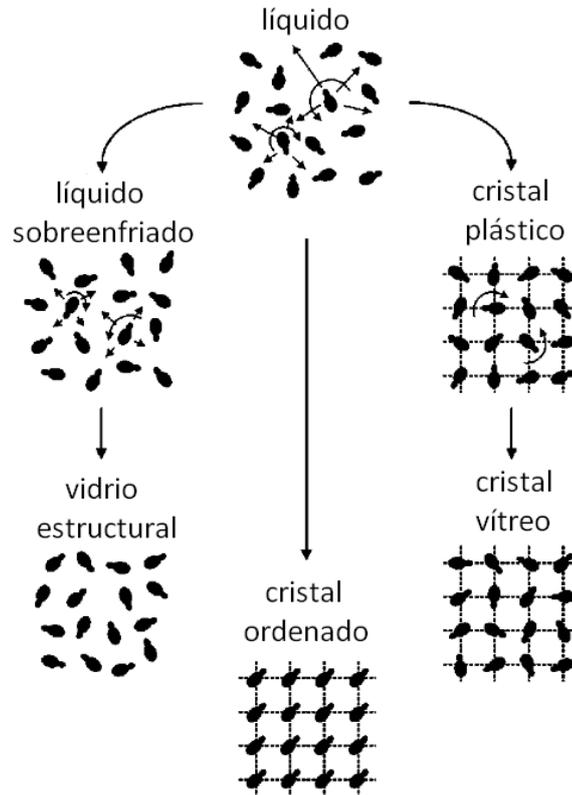


Figura 1.1: Representación esquemática de las posibles transiciones de un líquido a vidrio estructural, a cristal ordenado o a cristal vítreo.

Los estados de líquido sobreenfriado y el vítreo son estados metaestables e inestables, respectivamente. Sin embargo, un líquido sobreenfriado puede ser considerado como un estado de equilibrio siempre y cuando no haya núcleos de cristal presentes. Por otro lado, la caracterización de un vidrio como inestable es en el sentido termodinámico: por ejemplo, para un vidrio a cierta temperatura T y presión P constantes, la energía libre de Gibbs no se encontrará en un mínimo. Por esto, a diferencia de los líquidos sobreenfriados, un vidrio se encuentra continuamente relajando hacia un mínimo de la energía libre. Como las observaciones experimentales se realizan en tiempos cortos comparados con el tiempo de relajación del vidrio, entonces éste es mecánicamente estable a fines prácticos, aunque sea termodinámicamente inestable [8].

La temperatura de transición vítrea T_g no es única, sino que es distinta para diferentes tasas de enfriado. Por ejemplo, una tasa de enfriado más lenta permite que la muestra se mantenga en el estado sobreenfriado hasta temperaturas más bajas. Así, tampoco hay un único estado vítreo, sino que las propiedades dinámicas y termodinámicas de un vidrio dependen de cómo se formó.

Resulta necesario enfatizar que la transición vítrea no es una transición de primer orden, de hecho, no es ningún tipo de transición de fase. Es un evento dinámico que depende de la relación de la escala temporal experimental con la de los movimientos atómicos o moleculares [8].

En algunos materiales puede existir una mesofase entre la fase líquida desordenada y la fase cristalina: la fase plástica u orientacionalmente desordenada [16] [17]. En esta fase, las moléculas de los llamados cristales plásticos forman una red cristalina, pero poseen un desorden dinámico con respecto a sus grados de libertad orientacionales, siendo capaces de rotar casi libremente o de saltar rápidamente entre distintas orientaciones. Este desorden dinámico orientacional se ralentiza con el descenso de temperatura y, por debajo de una “temperatura de vidrio orientacional”, se alcanza un estado similar al vítreo estructuralmente desordenado, que es estático en todas las escalas de tiempo prácticas. Este estado se denomina cristal vítreo (ver figura 1.1) [18].

Debido al acoplamiento existente entre los grados de libertad orientacionales y traslacionales durante la transición vítrea, la misma no es comprendida aún en su totalidad. Como los cristales plásticos poseen simetría traslacional, son mucho más simples para tratar tanto teórica como experimentalmente, por lo que se utilizan como sistemas modelo para los formadores de vidrio estructural [19].

1.1.1. Mecanismos de relajación

En general, los líquidos sobreenfriados presentan más de un proceso de relajación a temperaturas cercanas a T_g . El proceso más lento se denomina relajación α , y corresponde a movimientos moleculares cooperativos. A temperaturas menores que T_g , este tipo de relajación diverge y por lo tanto es más difícil de observar. Los procesos secundarios, por otro lado, ocurren en tiempos más cortos y persisten aún a temperaturas menores que T_g [8]. Estos pueden ser debidos a movimientos intramoleculares o a movimientos de la molécula como un todo, pero independiente de las demás moléculas. Estos últimos son los causantes de la relajación β o de Johari-Goldstein (JG), llamada así por los autores que encontraron relajación secundaria incluso en líquidos formadores de vidrio con moléculas rígidas [4].

Como la relajación β es debida a movimientos intermoleculares independientes, posee una gran relación con el modo primitivo de la relajación α del *coupling model* (CM). Según este modelo, la base de la relajación α es la existencia de un tiempo de *crossover* independiente de la temperatura, t_c . El mismo está determinado por la fuerza de las interacciones intermoleculares y suele ser del orden de 10^{-12} s. Para tiempos menores a t_c , las unidades moleculares relajan independientes entre sí y exponencialmente, según la función correlación

$$\phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau_o}} \text{ para } t < t_c \quad (1.1)$$

donde τ_o es el tiempo de relajación α primitivo. Para tiempos mayores a t_c las interacciones intermoleculares ralentizan la relajación α y la función correlación asume la forma de exponencial de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW):

$$\phi(t) = e^{(-\frac{t}{\tau_\alpha})^{\beta_{KWW}}} \text{ para } t > t_c \quad (1.2)$$

donde τ_α y β_{KWW} caracterizan a la relajación α .

La continuidad de la función correlación, en t_c , requiere que [20]

$$\tau_o = \tau_\alpha^{\beta_{KWW}} t_c^{1-\beta_{KWW}} \quad (1.3)$$

Usando la ecuación 1.3 y la correspondencia entre el tiempo de relajación β de JG más probable y el tiempo de relajación α primitivo, $\tau_\beta \approx \tau_o$ [20]-[24], se puede encontrar la relación entre τ_β y τ_α . A temperaturas menores que T_g , el tiempo de relajación más probable τ_β tiene una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius:

$$\tau_\beta(T) = \tau_\infty e^{\frac{E}{RT}} \quad (1.4)$$

donde E es la energía de activación y τ_∞ es un prefactor que varía entre $10^{-18} s \leq \tau_\infty \leq 10^{-12} s$ [2].

La mayoría de los formadores de vidrio que presentan picos de relajación β de JG bien definidos, en experimentos espectroscópicos de relajación dieléctrica, poseen un β_{KWW} en el rango aproximado 0,35 – 0,60 [2].

1.2. Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un fenómeno observado en sistemas con momento magnético y momento angular de espín. En presencia de un campo magnético, los núcleos del sistema pueden absorber o emitir energía al ser sometidos a una perturbación. Este fenómeno brinda información sobre procesos a nivel atómico, por lo que se utiliza para estudiar física molecular, materiales cristalinos y amorfos, líquidos e inclusive es usado para generar imágenes [25].

1.2.1. Fundamentos

La RMN es debida a la interacción del momento magnético μ de los núcleos atómicos con un campo magnético externo estático \vec{H}_o . Al igual que la aguja de una brújula tiende a alinearse con el campo magnético terrestre, el momento magnético de un núcleo se ve forzado a alinearse con el campo \vec{H}_o . Clásicamente el efecto del campo magnético es generar una precesión del momento magnético μ a su alrededor.

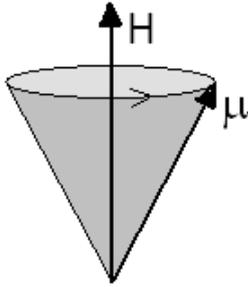


Figura 1.2: Precesión del momento magnético (μ) alrededor del campo magnético (H).

La frecuencia de precesión, llamada frecuencia de Larmor, es proporcional a la intensidad del campo H_o : $\omega_o = \gamma H_o$. La constante de proporcionalidad γ es conocida con el nombre de razón giromagnética y depende del tipo de núcleo [25].

Cuánticamente el hamiltoniano de interacción entre un núcleo con momento magnético $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ y un campo magnético \vec{H}_o es:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_o \quad (1.5)$$

Suponiendo $\vec{H}_o = H_o \hat{k}$ en la dirección z, se tiene que:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_o I_z \quad (1.6)$$

Los autovalores de este hamiltoniano son las energías permitidas

$$E_m = -\gamma \hbar H_o m \quad m = I, I - 1, \dots, -I \quad (1.7)$$

Aquí, I_z es la componente en dirección z del momento angular y m son sus autovalores. En el caso de núcleos con espín $= \frac{1}{2}$ (protones), se tienen dos niveles de energía, con una frecuencia de transición entre ambos igual a ω_o [25].

Ahora bien, en los experimentos de RMN no se posee un único núcleo, sino que se tiene un sistema macroscópico de los mismos. Si se los ubica en un campo magnético constante, además de interactuar con el mismo, interactúan térmicamente con el medio que los rodea, lo que produce que haya un exceso de población en el estado de energía más baja. Esto genera una magnetización macroscópica en equilibrio, la cual es proporcional a la diferencia de poblaciones entre los niveles y cuya existencia puede ser detectada ubicando la muestra en una bobina y aplicando un campo de radiofrecuencia (rf) [26].

Un campo de radiofrecuencia consiste en un campo magnético alterno en el tiempo y, si se lo aplica perpendicularmente al campo estático y sintonizado a la frecuencia de resonancia ω_o , puede lograrse que la magnetización cambie su orientación. El hamiltoniano correspondiente a la interacción con este campo es:

$$\mathcal{H}_{rf} = -\gamma\hbar H_1 [I_x \cos(\omega t) + I_y \sin(\omega t)] \quad (1.8)$$

1.2.2. Señal de inducción libre

Para entender más fácilmente el efecto del campo de rf (\vec{H}_{rf}), es común describir los fenómenos que tienen lugar desde un sistema de referencia que rota a la frecuencia ω del campo de rf. En el mismo, el campo \vec{H}_{rf} aparece como estático y, si ω coincide con la frecuencia de Larmor, la contribución del campo estático (\vec{H}_o) a las ecuaciones de movimiento de la magnetización desaparece y, por lo tanto, la magnetización precesará alrededor de \vec{H}_{rf} con una velocidad angular $\omega_1 = \gamma H_1$ (ver figura 1.3).

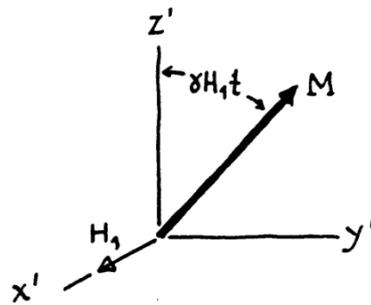


Figura 1.3: Rotación de la magnetización en el sistema rotante, debida a H_1 .

En los experimentos de RMN el campo de rf se aplica en forma de pulsos intensos de duración t_w . Bajo estas condiciones la magnetización \vec{M}_o , en equilibrio con el campo magnético en la dirección z, es rotada alrededor del eje x, un ángulo $\theta = \gamma H_1 t_w$. Ajustando apropiadamente la intensidad del campo de rf y el período de tiempo durante el cual se lo aplica, se puede rotar la magnetización en el ángulo que se desee. Así, si se aplica un pulso de manera tal que la magnetización resulte perpendicular al campo estático, se dice que se aplica un pulso $\frac{\pi}{2}$. Del mismo modo si la magnetización es invertida se dice que se trata de un pulso π . En el caso del pulso $\frac{\pi}{2}$, una vez finalizado el mismo, la magnetización precesará alrededor del eje z a la frecuencia de Larmor, lo que induce una fuerza electromotriz en la bobina que puede ser detectada. La magnetización precesaría indefinidamente si no fuera por la interacción entre espines y la interacción con otros grados de libertad del sistema. Debido a la interacción espín-espín y a las inhomogeneidades del campo magnético, la magnetización transversal al campo externo \vec{H}_o decae con un tiempo característico T_2^* . La señal inducida en la bobina se denomina *señal de inducción libre* (free induction decay - FID) (ver figura 1.4).

Transformando en Fourier la FID que aparece después de un pulso $\frac{\pi}{2}$, se puede obtener el espectro de absorción. Como cada espín exhibe una frecuencia característica, pueden detectar-

se mediante este método las distintas contribuciones al espectro, revelando así características del material en estudio [26].

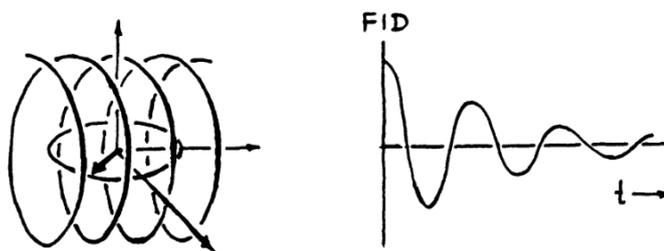


Figura 1.4: Rotación de la magnetización luego de un pulso $\frac{\pi}{2}$ y la respectiva FID.

1.2.3. Relajación

Un conjunto de núcleos con momento angular de espín en ausencia de campo magnético externo tendrá una magnetización neta despreciable. En cambio, si se los expone a un campo magnético estático, como se explicó en secciones anteriores, el sistema alcanzará (no de inmediato) una magnetización macroscópica de equilibrio no nula. Los procesos involucrados en alcanzar esta magnetización son los mismos que se encargan de devolver al equilibrio el sistema de espíns en el campo estático después de perturbarlos durante un período de tiempo finito, como con un pulso de radiofrecuencia [26].

El equilibrio no se alcanza instantáneamente, sino que lleva un tiempo que depende de los mecanismos disponibles para entregar energía a la “red”. Ésta está constituida por todos los grados de libertad del sistema como son las traslaciones, rotaciones y vibraciones. El proceso mediante el cual el sistema vuelve al equilibrio, donde los espíns intercambian energía con la red, se denomina *relajación espín-red*. El tiempo característico de este proceso se denomina *tiempo de relajación longitudinal* o *tiempo de relajación espín-red* (T_1) [25] [26].

Para protones con $I = \frac{1}{2}$ en presencia de un campo estático \vec{H}_0 en la dirección z , se tienen dos niveles de energía con $m = \frac{1}{2}$ y $m = -\frac{1}{2}$ (ver figura 1.5). Si N_+ es el número de núcleos en el estado de menor energía y N_- es el número de núcleos con mayor energía, y si W_{\uparrow} y W_{\downarrow} son las probabilidades de transición debido a procesos térmicos de un estado con menor energía a uno con mayor y viceversa, respectivamente, la tasa de transición para $N_{+/-}$ estará dada por

$$\frac{dN_{+/-}}{dt} = N_{-/+}W_{\downarrow\uparrow} - N_{+/-}W_{\uparrow\downarrow} \quad (1.9)$$

Figura 1.5: Niveles de energía para $I = \frac{1}{2}$

Definiendo $N = N_+ + N_-$ y $n = N_+ - N_-$, resulta que:

$$\frac{dn}{dt} = N(W \downarrow - W \uparrow) - n(W \downarrow + W \uparrow) \quad (1.10)$$

o bien

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad (1.11)$$

con

$$n_o = \frac{N(W \downarrow - W \uparrow)}{W \downarrow + W \uparrow}; \quad \frac{1}{T_1} = W \downarrow + W \uparrow \quad (1.12)$$

donde n_o se corresponde con la diferencia de poblaciones en equilibrio térmico.

Como la magnetización M_z es proporcional a la diferencia de poblaciones n ($M_z = \gamma \hbar \frac{n}{2}$), se puede obtener una ecuación para la misma, análoga a la ecuación 1.11:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_o - M_z}{T_1} \quad (1.13)$$

donde M_o es el valor de la magnetización en equilibrio térmico. Si en la ecuación anterior incluimos el movimiento de \vec{M} debido al torque producido por el campo magnético total \vec{H} (que mientras que no se aplique el pulso de rf es \vec{H}_o), se tiene que:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_o - M_z}{T_1} + \gamma(\vec{M} + \vec{H})_z \quad (1.14)$$

Además, si en las ecuaciones de las componentes transversales de la magnetización (M_x y M_y) se explicita el hecho de que en equilibrio térmico las mismas tienden a desaparecer, resulta:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} + \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.15)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} + \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.16)$$

En las ecuaciones anteriores se ha introducido la constante de tiempo T_2 , que es el *tiempo de relajación espín-espín* o *tiempo de relajación transversal*. El mismo corresponde al proceso de relajación en el cual la magnetización transversal decae, llamado *relajación espín-espín* [25]. Este decaimiento se debe a la pérdida de coherencia en las fases de los espines debido a interacciones entre ellos mismos [27]. En la mayoría de los líquidos, se tiene que $T_2 \approx T_1$, por lo que en este caso ambos tiempos de relajación contienen información similar. En cambio, en los sólidos $T_1 \gg T_2$, pudiendo obtener de ambos información relevante [26]. Las ecuaciones 1.14, 1.15 y 1.16 son las llamadas ecuaciones de Bloch, que han jugado un rol importante en el entendimiento del fenómeno de resonancia y son una manera simple de introducir los efectos de relajación [25].

Mecanismos de relajación

Las transiciones entre niveles de energía de los espines, que afectan a la relajación, pueden ser estimuladas o espontáneas. La probabilidad de que sean espontáneas es muy baja, por lo que todas las transiciones en RMN son estimuladas [26]. Lo que las induce son campos fluctuantes a la frecuencia de Larmor, ya sea un campo magnético dependiente del tiempo que interactúa con los momentos dipolares magnéticos, o un gradiente de campo eléctrico (GCE) que interactúa con los momentos cuadrupolares eléctricos, o ambos. Estos campos fluctuantes pueden ser generados por distintos motivos, los cuales resultan en mecanismos de relajación distintos. Algunos procesos pueden ser la relajación paramagnética (donde hay electrones despareados), los debidos a las interacciones dipolares, corrimiento químico o anisotropía, etc. [26].

En los cristales moleculares, existen varios mecanismos que pueden ser responsables de los procesos de relajación. Entre ellos, se encuentran la transferencia de protones, las reorientaciones moleculares o de grupos moleculares, vibraciones de red, etc. En el caso de las reorientaciones, los modelos desarrollados encuentran que el comportamiento del tiempo de relajación espín-red es de la forma [28]:

$$\frac{1}{T_1} \propto \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right) \quad (1.17)$$

donde τ_c es el tiempo de correlación de la molécula, que sigue un comportamiento tipo Arrhenius, y ω_o es la frecuencia de resonancia.

1.3. Resonancia cuadrupolar nuclear

La resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura se basa en la interacción del momento cuadrupolar del núcleo, usado como sensor, con el gradiente de campo eléctrico (GCE) generado por las cargas que lo rodean [25]. Esta interacción da lugar a niveles discretos de energía que pueden ser detectados midiendo la absorción (dispersión) de la señal en un circuito resonante que contiene la muestra bajo estudio. En este sentido, esta técnica es equivalente a la resonancia magnética nuclear. El núcleo usado como sensor debe ser cuadrupolar, implicando esto que su momento de espín I debe ser mayor a $\frac{1}{2}$ (ejemplos: Cl, Br, I, N). Es importante destacar aquí que en líquidos, el valor del GCE se promedia a cero como consecuencia de la movilidad molecular y en cristales con simetría cúbica también se hace cero como consecuencia de la simetría, por lo que la RCN no es observable [27].

El hecho de que el propio arreglo cristalino sea el encargado de generar el gradiente de campo, hace de la RCN una técnica muy sensible a alteraciones del mismo, sean estas de tipo

estructural o dinámicas. Esta característica la convierte en una importante herramienta para la detección de transiciones de fases, la caracterización de estructuras cristalinas y el estudio de movimientos moleculares o de grupos moleculares. En particular la dependencia con la temperatura de algunos parámetros de la RCN pueden contribuir a formar una imagen de lo que está ocurriendo en el sólido. Los parámetros que sirven para elucidar las propiedades dinámicas son la frecuencia de resonancia y los tiempos de relajación espín-espín y espín-red.

1.3.1. Fundamentos

La energía de interacción electrostática de un núcleo ubicado en la posición x_o con el potencial cristalino producido por los átomos que lo rodean puede ser representado a través de la serie [29]:

$$E = ZeV_o + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_{x_o} \int \rho(\vec{x}) x_j d^3x + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x_o} \int \rho(\vec{x}) x_i x_j d^3x + \dots \quad (1.18)$$

El primer término es constante y no depende de la orientación del núcleo, por lo que contribuye con una constante a todos los niveles de energía y puede no ser considerado al describir la RCN. El segundo término corresponde a la interacción dipolar, que resulta despreciable debido a la magnitud del momento dipolar. Por lo tanto, el primer término relevante es el de la contribución cuadrupolar. Dado que los términos de orden superior son despreciables cuando el momento cuadrupolar Q es no nulo, resulta que la energía de interacción se reduce a:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{i,j} V^{i,j} \quad (1.19)$$

$$V^{i,j} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}; \quad Q_{i,j} = \int \rho(\vec{x}) x_i x_j d^3x \quad (1.20)$$

donde $V^{i,j}$ es el tensor de GCE en el sitio del núcleo y $Q_{i,j}$ es un tensor cuadrupolar de traza nula con cinco componentes independientes.

Para obtener una expresión cuántica del acoplamiento cuadrupolar, se utiliza el teorema de Wigner-Eckart para escribir las componentes del momento cuadrupolar en términos de las componentes de espín de los núcleos. De esta forma, y redefiniendo $Q_{i,j}$, se obtiene el siguiente hamiltoniano cuadrupolar:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{i,j} \left(\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right) V^{i,j} \quad (1.21)$$

I es el momento de espín nuclear y Q es el momento cuadrupolar nuclear, que está definido como el valor de expectación de Q_{33} en el estado en el que la componente de I a lo largo del eje z es máxima. En el sistema de ejes principales del tensor GCE, el hamiltoniano resulta:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left(3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right) \quad (1.22)$$

Aquí, $eq = V^{zz}$ es la componente principal del tensor GCE y $\eta = \frac{|V^{xx}-V^{yy}|}{V^{zz}}$ es el parámetro de asimetría del mismo. Asumiendo que el gradiente tiene simetría cilíndrica (que es el caso en general de los núcleos de cloro en las ligaduras $C - Cl$) [30], $\eta = 0$ y el hamiltoniano cuadrupolar toma su forma más simple

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2) \quad (1.23)$$

Las energías permitidas se obtienen reemplazando los autovalores de los operadores I_z e I^2 , y son

$$E_m = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)) \quad (1.24)$$

De la ecuación anterior se puede ver que, si I es semientero, hay $I + \frac{1}{2}$ niveles de energía doblemente degenerados, y si I es entero, hay $I + 1$ niveles de energía también doblemente degenerados salvo el correspondiente a $m = 0$.

Para el caso del ^{35}Cl de espín $I = \frac{3}{2}$ se tiene un sistema de dos niveles con frecuencia de transición:

$$\omega_Q = \frac{e^2qQ}{2\hbar} \quad (1.25)$$

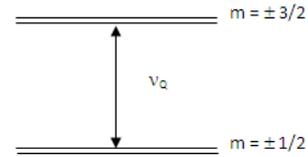


Figura 1.6: Niveles de energía cuadrupolar para $I = \frac{3}{2}$.

La frecuencia $\nu_Q = \frac{\omega_Q}{2\pi}$ se denomina frecuencia cuadrupolar nuclear, y toma valores en el rango de los MHz.

1.3.2. Espectro de resonancia cuadrupolar

El espectro de RCN brinda información importante acerca de la estructura cristalina de un sólido, ya sea que éste se encuentre en una sola fase cristalina o haya coexistencia de fases. En particular, el número de líneas de resonancia observadas es proporcional al número de

núcleos no equivalentes en la celda unidad asimétrica y el área bajo la línea cuadrupolar es proporcional al número de núcleos resonantes a esa frecuencia. Por lo tanto, la intensidad de la señal es proporcional al tamaño de la muestra.

Los espines interactúan entre sí fundamentalmente a través del acoplamiento dipolar magnético, el cual actúa como una perturbación a la interacción cuadrupolar que produce correcciones en los autovalores del \mathcal{H}_Q , dando lugar a una distribución de los niveles de energía nucleares. Esto genera que la línea de absorción cuadrupolar centrada en ν_Q tenga un ancho de línea finito. Este fenómeno se conoce como ensanchamiento homogéneo y es del orden de unos cientos de Hz.

Por otro lado, la interacción dipolar no es el único motivo por el cual una línea cuadrupolar se ensancha. La presencia de imperfecciones en el sólido real (dislocaciones, vacancias, impurezas, desorden, etc.) producen una dispersión en los valores del GCE aún cuando los núcleos bajo estudio ocupen posiciones equivalentes dentro de la celda unidad que conforman el cristal ideal. En este caso el ensanchamiento se dice inhomogéneo. Así, por ejemplo, en sólidos moleculares con desorden orientacional el ancho de línea alcanza del orden de 300 kHz [31]-[33], mientras que en vidrios estructurales ese ensanchamiento llega al MHz [34][35]. La Figura 1.7 muestra una representación esquemática de los anchos mencionados.

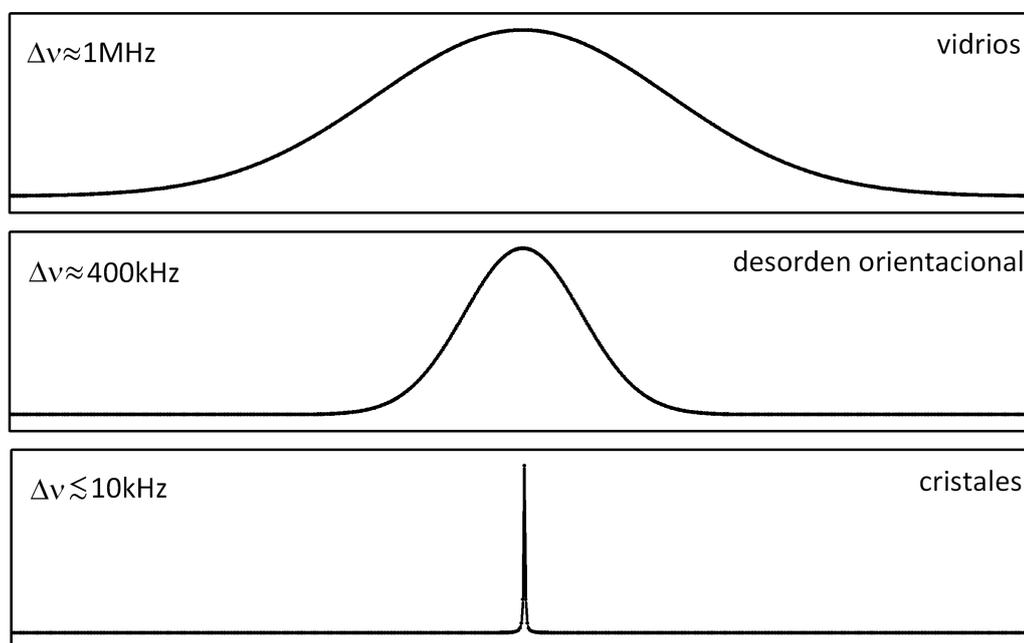


Figura 1.7: Esquemas de los distintos anchos de línea cuadrupolar según el nivel de orden del sistema.

1.3.3. Dependencia con la temperatura de la frecuencia de resonancia cuadrupolar

Desde los primeros experimentos de RCN, se observó que la frecuencia de resonancia ν_Q decrece monótonamente a medida que aumenta la temperatura. Bayer fue el primero en explicar este comportamiento como debido a un efecto de promediación de las vibraciones moleculares en el GCE [36]. El mismo tiene en cuenta que la distribución de carga que da origen al GCE no es estática, sino que varía con el tiempo debido a los movimientos vibracionales moleculares de pequeña amplitud. En este modelo simplificado se obtiene:

$$\nu_Q(T) = \nu_o \left(1 - \frac{3\hbar}{2I_l\omega_l} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right) \quad (1.26)$$

donde I_l es el momento de inercia efectivo de la molécula y ω_l representa un valor promedio de las frecuencias de libración. Posteriormente Brown [37] incluyó los efectos anarmónicos en los potenciales cristalinos asumiendo una variación lineal de las frecuencias vibracionales con la temperatura:

$$\omega_l = \omega_o(1 - gT) \quad (1.27)$$

Para los modos libracionales, el factor g es del orden del coeficiente de dilatación lineal y da cuenta de la variación de las constantes de fuerza intermolecular debida a la expansión térmica.

1.3.4. Relajación

De manera similar a la descrita para RMN, luego de una excitación que cambia las poblaciones de equilibrio de Boltzmann de los niveles nucleares, el sistema de espíns entregará energía a sus alrededores (red) hasta alcanzar dicha distribución de equilibrio. El tiempo que toma esta evolución al estado de equilibrio se conoce como tiempo de relajación espín-red (T_{1Q}). Este proceso de relajación se debe a que los espíns bajo estudio están acoplados a la red y, si bien los grados de libertad de la red no pueden observarse experimentalmente, su dinámica se presenta en los efectos que el acoplamiento espín-red genera en el sistema de espíns. Por ello, la dependencia térmica del tiempo de relajación espín-red es muy útil en el estudio de la dinámica molecular de los sólidos.

Postulando que las poblaciones de los estados del sistema de espines satisfacen ecuaciones maestras, para el caso de espín $I = \frac{3}{2}$ resulta:

$$\frac{dn_{\frac{3}{2}}}{dt} = -W_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}n_{\frac{3}{2}} - W_{\frac{3}{2},-\frac{1}{2}}n_{\frac{3}{2}} + W_{-\frac{1}{2},\frac{3}{2}}n_{-\frac{1}{2}} + W_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}n_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{dn_{\frac{1}{2}}}{dt} = -W_{\frac{1}{2},-\frac{3}{2}}n_{\frac{1}{2}} - W_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}n_{\frac{1}{2}} + W_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}n_{\frac{3}{2}} + W_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}n_{-\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

donde n_m representa la población de espines en el estado m y $W_{m,m+\mu}$ indica la probabilidad de transición del estado m al estado $m + \mu$. Estas probabilidades de transición se calculan usando teoría de perturbaciones de primer orden:

$$W_{m,m+\mu} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\mu\omega t} \langle \langle m | \mathcal{H}_{SL}(t) | m + \mu \rangle \langle m + \mu | \mathcal{H}_{SL}(t + \tau) | m \rangle \rangle dt \quad (1.29)$$

donde $\mathcal{H}_{SL}(t)$ es el hamiltoniano de acoplamiento espín-red y $\langle \rangle$ indica la realización de un promedio en el ensamble.

En el caso del núcleo de ^{35}Cl se consideran principalmente los acoples de tipo cuadrupolar eléctrico, ya que la energía de interacción cuadrupolar es mucho más intensa que la magnética debida a la interacción dipolo-dipolo [38]. Por lo tanto, si $\mathcal{H}_{SL}(t)$ es la parte dependiente del tiempo del hamiltoniano cuadrupolar resulta:

$$W_{m,m+\mu} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\mu\omega t} \langle V_{\mu}(t) V_{\mu}^*(t + \tau) \rangle |\langle m + \mu | Q_{\mu} | m \rangle|^2 dt \quad (1.30)$$

donde V_{μ} y Q_{μ} resultan de reescribir en la ecuación 1.21 los operadores bilineales del espín nuclear en términos de operadores tensoriales de segundo rango.

Definiendo la polarización como $P = n_{\frac{3}{2}} + n_{-\frac{3}{2}} - n_{\frac{1}{2}} - n_{-\frac{1}{2}}$ y usando las propiedades que vinculan a las diferentes probabilidades de transición, se pueden reescribir las ecuaciones maestras anteriores como:

$$\frac{dP}{dt} = 2(W_{m,m\pm 1} + W_{m,m\pm 2})(P_o - P) = 2(W_1 + W_2)(P_o - P) \quad (1.31)$$

Comparando con la ecuación fenomenológica de Bloch (ec. 1.14) resulta que el tiempo de relajación cuadrupolar para un núcleo de espín $I = \frac{3}{2}$ es:

$$\frac{1}{T_{1Q}} = 2(W_1 + W_2) \quad (1.32)$$

Claramente el tiempo de relajación espín-red está estrechamente ligado con la dinámica del sistema ya que se pueden obtener distintas expresiones de la función autocorrelación $\langle V_{\mu}(t) V_{\mu}^*(t + \tau) \rangle$ proponiendo distintos modelos para el movimiento molecular.

Esta descripción es válida si se tiene un hamiltoniano dominante constante y un término más pequeño cuyas variaciones temporales inducen transiciones que producen la relajación. Estas suposiciones se satisfacen sólo a veces en RCN, a diferencia de lo que ocurre en la RMN donde el hamiltoniano Zeeman es siempre dominante.

Un ejemplo donde la teoría de perturbaciones es aplicable está dado por las oscilaciones torsionales de las moléculas en cristales orgánicos que generan leves modificaciones al GCE. También es aplicable cuando la relajación es provocada por la reorientación de un grupo vecino al núcleo resonante, en cuyo caso sólo una pequeña parte del GCE es afectada por la reorientación y entonces el hamiltoniano cuadrupolar puede ser escrito como la suma de un término constante y otro que fluctúa, considerado como perturbación.

La contribución a la relajación debida a oscilaciones torsionales fue calculada inicialmente por Bayer [36] y posteriormente desarrollada por Woessner y Gutowsky [39] obteniendo, en la aproximación de altas temperaturas,

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{vib} \propto T^2 \quad (1.33)$$

Para el caso de cristales anarmónicos, Zamar [40] demostró que además de la contribución T^2 debe haber una contribución T^3 a la relajación:

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{vib} = AT^2 + BT^3 \quad (1.34)$$

Para el caso en que las fluctuaciones del GCE que ve el núcleo de interés es debida a reorientaciones de grupos moleculares vecinos (CH_3 , NO_2 , etc.) Woessner y Gutowsky [39] encontraron que:

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{mod} \propto \left(\frac{q'}{q}\right)^2 \frac{\omega_Q^2 \tau}{1 + \omega_Q^2 \tau^2} \quad (1.35)$$

q es la componente z del GCE total en el sitio del núcleo, q' es la componente z de la parte del GCE debida al grupo que se reorienta y τ es el tiempo medio entre saltos y sigue una ley tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (1.36)$$

donde E_a es la energía de activación del proceso y τ_0 representa el tiempo de vida límite de la reorientación.

Existen otros tipos de movimientos donde la teoría de perturbaciones no es aplicable. Un ejemplo de esto son saltos de moléculas o grupos moleculares que contienen el núcleo de interés entre posiciones cristalinas, equivalentes o no, lo que provoca una modificación drástica del GCE. En estos casos se debe recurrir a la teoría desarrollada por Alexander y Tzalmona [41] que asume que la molécula permanece durante un largo tiempo en las posiciones de equilibrio y que el proceso de reorientación es aleatorio y abrupto, de tal manera que el espín nuclear

no puede seguir el cambio que sufre el GCE. Un cálculo cuidadoso de las probabilidades de transición da como resultado que:

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{reor} \propto \frac{1}{\tau} \quad (1.37)$$

donde τ tiene el mismo significado que antes (ecuación 1.36).

Este modelo, sin embargo, no admite relajación en el caso que la dirección de máximo GCE se reoriente 180° ya que el modelo predice para la polarización un comportamiento de la forma:

$$p(t) - p_o = p(0)e^{-[1-\cos^2(2\beta)]/kT} \quad (1.38)$$

donde β representa el ángulo entre el eje z del GCE en las dos posiciones.

No obstante, existen situaciones en las que las reorientaciones moleculares de 180° sí producen relajación. Tal es el caso que se presenta en sólidos que poseen desorden orientacional, en los cuales se produce una modificación del entorno nuclear (y consecuentemente de su GCE) debido a la inversión de la propia molécula o de su vecinas. Los cálculos para esta situación fueron realizados por Meriles *et al.*[42].

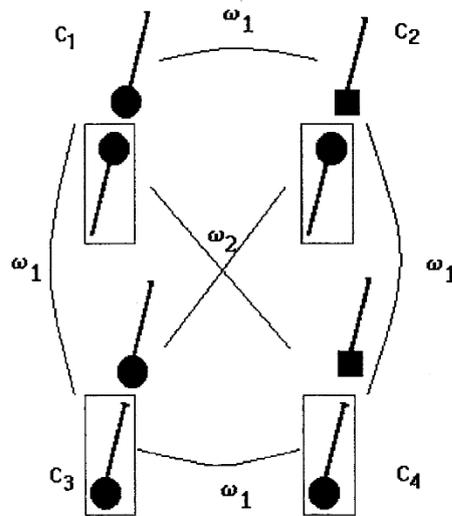


Figura 1.8: Posibles configuraciones para dos moléculas cualesquiera. ω_1 y ω_2 son las probabilidades de transición entre configuraciones. El átomo dentro del rectángulo es el que se encuentra bajo estudio.

Como las moléculas pueden invertir sus orientaciones independientemente, se tiene que para dos moléculas cualesquiera hay cuatro posibles configuraciones, como se muestra en la figura 1.8, pudiéndose demostrar que $\omega_2 = 0$. Bajo estas consideraciones, se tiene que:

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{reor-180} \propto (\Delta\nu_Q)^2\tau \left\{ \frac{0,5}{1 + \frac{1}{16}(\omega_Q\tau)^2} + \frac{1}{1 + \frac{1}{4}(\omega_Q\tau)^2} \right\} \quad (1.39)$$

donde $\Delta\nu_Q$ es el ancho de línea cuadrupolar y τ es el tiempo de correlación que sigue una ley tipo Arrhenius con la temperatura.

1.4. Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial (ATD) es la técnica experimental de análisis térmico más simple y más ampliamente usada. En la misma se detecta en función del tiempo la diferencia en temperatura, ΔT , entre la muestra bajo estudio y una muestra de referencia, mientras ambas son sometidas al mismo proceso de calentamiento. Esta diferencia de temperatura entre las componentes, graficada en función del tiempo o de la temperatura de la referencia (T), se denomina curva ATD [43] (Figura 1.9). La muestra de referencia debe ser tal que no presente ningún evento térmico en el rango de temperatura deseado.

Cuando una sustancia sufre un cambio en su estado físico o cuando reacciona químicamente, una cantidad de calor es absorbida o liberada. Durante una transición de fase de primer orden, la temperatura de la muestra se mantiene constante, mientras que el material de referencia evoluciona independientemente. Esto se traduce en un pico característico en la curva ATD que permite detectar cambios endotérmicos o exotérmicos en la muestra. Por ejemplo en el proceso de fusión, la muestra absorbe calor y por lo tanto el proceso es endotérmico. En cambio, las transiciones de fase sólido-sólido pueden ser endo o exotérmicas.

El área debajo de un pico característico (A) depende de la masa de la muestra (m), de la entalpía de transformación ΔH y de otros factores relacionados con la geometría de la muestra y la conductividad térmica. Estos dos últimos factores dan lugar a una constante empírica K tal que:

$$A = \pm K \Delta H m \quad (1.40)$$

Está claro entonces que la determinación de ΔH requiere de una calibración previa que se lleva a cabo obteniendo curvas de ATD de transiciones de fase de sustancias conocidas.

Las propiedades físicas de la muestra y de la referencia pueden generar una pequeña diferencia de temperatura casi constante, la cual resulta en una línea base en la curva ATD. Si la muestra bajo estudio experimenta cambios graduales en un rango corto de temperatura, estos inducen una modificación de la línea base posibilitando la detección de transiciones de fase de segundo orden y de transiciones vítreas. Estas últimas se presentan en forma de escalones característicos en la curva ATD [43].

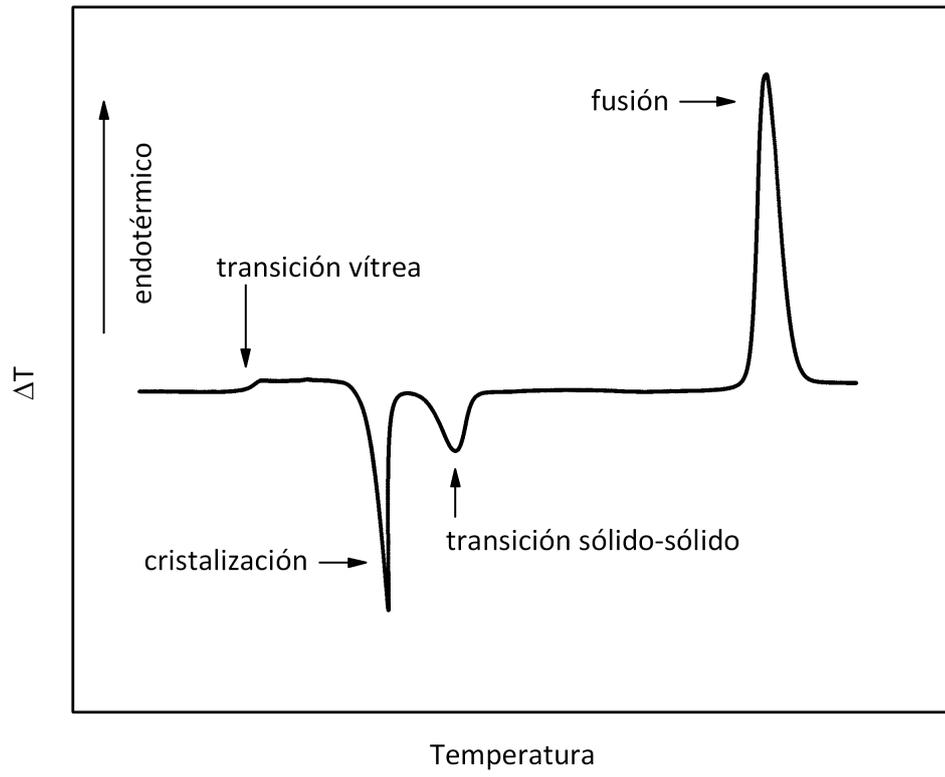


Figura 1.9: Ejemplo de curva ATD.

Capítulo 2

Experimental

2.1. Resonancia magnética nuclear

2.1.1. Equipo

Las medidas de los tiempos de relajación con esta técnica se realizaron en un equipo *minispec mq20 NMR analyzer* marca BRUKER, que trabaja a una frecuencia de 19.651MHz, la cual puede ajustarse en los kHz. Para establecer la temperatura de la muestra se trabajó con un sistema de control de temperatura marca BRUKER que permite cubrir el rango 180 - 430 K, con una apreciación de ± 0.1 K (ver figura 2.1). Este equipo permite medir tiempos de relajación de hasta ≈ 4 s, ya que el tren completo que se puede utilizar tiene un máximo de 40 s.



Figura 2.1: Equipo utilizado para las mediciones con RMN.

2.1.2. Técnica de pulsos. Secuencias de pulsos.

La RMN pulsada consiste en irradiar la muestra con un campo electromagnético de radiofrecuencia, a la frecuencia de resonancia, durante un corto período de tiempo. Luego, se observa la evolución temporal de la magnetización transversal que induce un fuerza electromotriz en la bobina portamuestra. Esta técnica permite estudiar la señal de inducción libre y los tiempos de relajación. Se utilizan distintas secuencias de pulsos según el parámetro que se desee determinar.

Para medir el tiempo de relajación espín-red (T_1), la secuencia de pulsos utilizada es la denominada *inversion recovery* (IR). Esta es una secuencia de pulsos $\pi - \tau - \frac{\pi}{2}$, donde τ es la separación entre los pulsos (ver figura 2.2) y se llama *inversion recovery* ya que su primer pulso invierte la magnetización (al invertir la población de espines) y así la magnetización relaja desde $-M_o$ a M_o , siendo M_o la magnetización de equilibrio. Resolviendo las ecuaciones de Bloch, se puede determinar el valor de la magnetización transversal luego del pulso $\frac{\pi}{2}$, que está dada por:

$$M(\tau) = M_o(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}}) \quad (2.1)$$

Por lo tanto, si se varía la separación entre pulsos τ y se mide para cada una la altura de la señal inducida en la bobina ($S(\tau)$), se puede determinar el tiempo de relajación espín-red. Para ello, es necesario promediar debido a que las señales son débiles o ruidosas. Entonces, se aplican N trenes de la secuencia IR separados un tiempo T (separación entre trenes), que debe ser $T \gg T_1$ para que el sistema relaje. En general se elige $T \approx 5T_1$ o $6T_1$.

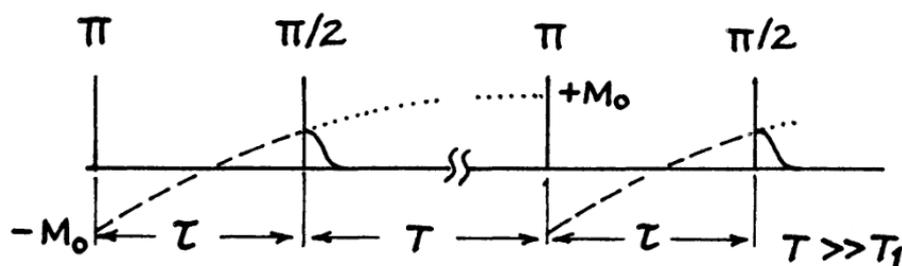


Figura 2.2: Secuencia de pulsos inversion recovery.

En los experimentos realizados en el p-clorotolueno a 19.651 MHz, los pulsos $\frac{\pi}{2}$ utilizados fueron de $3 \mu s$ y el número de promedios varía entre 28 y 40, dependiendo de la temperatura, ya que, según la ley de Curie, la magnetización decrece con el aumento de temperatura.

2.2. Resonancia cuadrupolar nuclear

2.2.1. El espectrómetro de pulsos

En el laboratorio se cuenta con un espectrómetro de RCN de fabricación propia, que está provisto de una unidad de observación multinúcleo Tecmag NMRkit-II y una estación de RMN en tiempo real Tecmag LIBRA. Un esquema de sus componentes se presenta en la figura 2.3. El espectrómetro cuenta con dos etapas principales: la de transmisión y la de recepción y procesamiento de la señal, que se encuentran unidas a través de una malla de acople.

En la primera etapa, se genera la secuencia particular de pulsos de radiofrecuencia que excita los núcleos de la muestra, usando un sintetizador de radiofrecuencia (PTS 310, 0.1 a 310 MHz de ancho de banda, 1 Hz de estabilidad en todo el rango y opciones flexibles para la fase de rotación) junto con la unidad NMRkit-II, que posee una llave de rf necesaria para fabricar los pulsos. La llave se controla mediante la unidad LIBRA, que posee capacidad de realizar secuencias multipulsos. Las dos unidades Tecmag están comandadas mediante una computadora Macintosh. Se utiliza también un transmisor de potencia (KALMUS Modelo L200H-CE, con un rango de frecuencias de 0.5-100MHz, 200 W y 50 dB de ganancia) para alcanzar la potencia deseada para la señal de estímulo. En general, el mismo permite obtener pulsos de rf de 700 V pico a pico sobre una impedancia de 50 Ω .

La malla de acople (ver figura 2.3) es la encargada de habilitar la llegada de la señal de excitación a la muestra mientras impide la transmisión de potencia sobre el receptor, así como de permitir que la señal cuadrupolar, que es de muy baja intensidad, se transfiera únicamente al detector de rf sin reflejarse hacia el transmisor de potencia. Dentro de la malla de acople se encuentra un circuito resonante sintonizable en el rango 20-40 MHz. Sus capacitores son variables y, cuando se eligen de manera apropiada, el mismo se comporta como una impedancia de aproximadamente 50 Ω , brindando así un buen acople con el transmisor y/o el receptor. El circuito cuenta con una bobina, que es donde se aloja la muestra a ser irradiada.

En la etapa de recepción, se amplifica sin distorsiones la señal de resonancia cuadrupolar y se la digitaliza adecuadamente. La FID, de una amplitud inicial de algunos microvoltios, pasa en primer lugar por un pre-amplificador (de fabricación propia) y luego por la unidad NMRkit-II que posee un amplificador de recepción. La señal que se detecta aquí es analógica, por lo que se digitaliza en la unidad LIBRA. El procesamiento de los datos se realiza en la computadora Macintosh, que cuenta con el software apropiado (MacNMR 5.0).

El sistema de control de temperatura de la muestra (ver figura 2.3) es un crióstato que permite cubrir un rango desde 80 K a 400 K, también de fabricación propia [44]. El mismo contiene una resistencia para controlar la temperatura, la cual es regulada por un controlador

programable (LakeShore 321). La temperatura del sistema es determinada por una termocupla tipo T de cobre-constantán, siendo la estabilidad térmica de 0.1K.

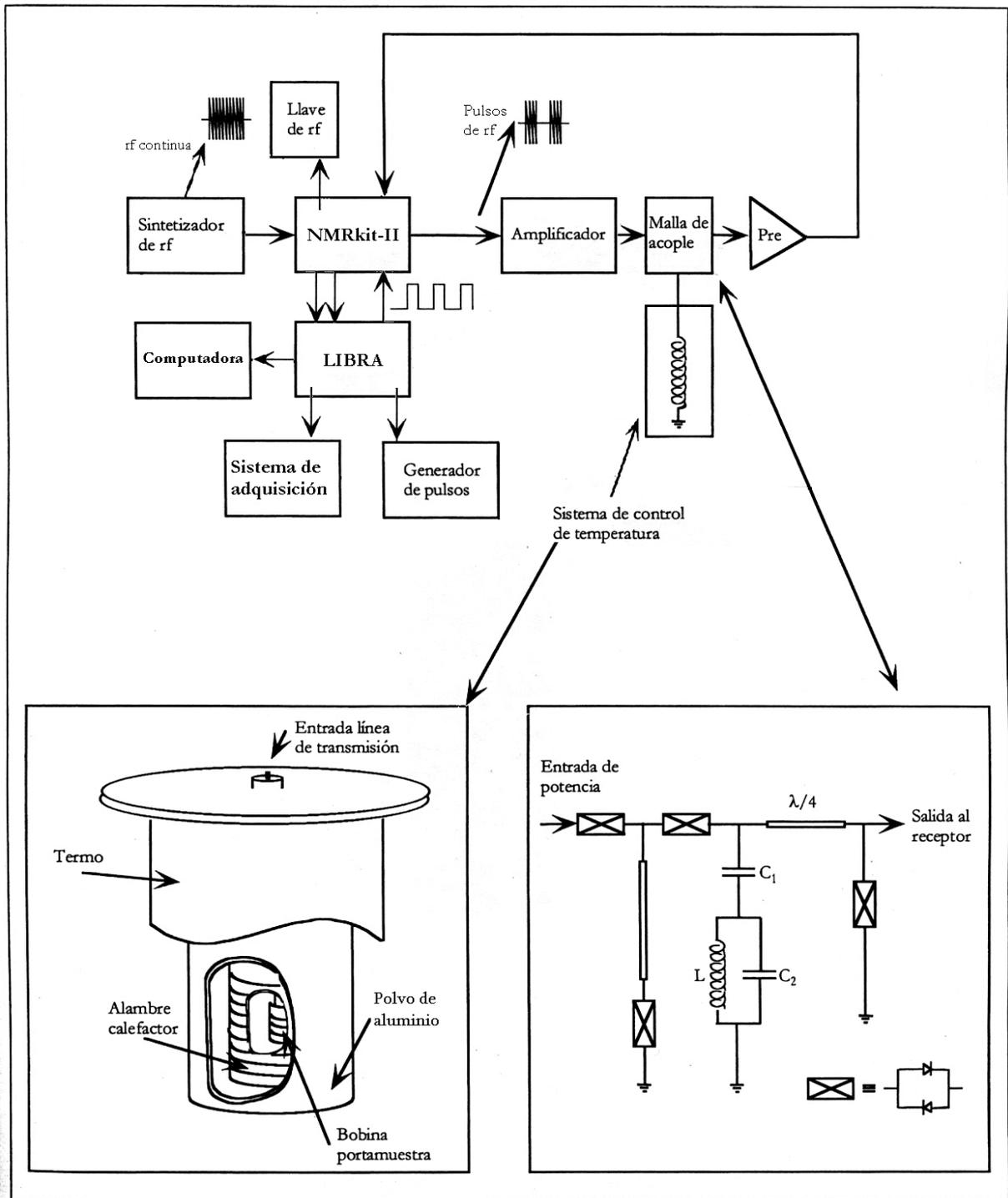


Figura 2.3: Diagrama en bloques del espectrómetro de RCN. Con más detalle se representan el baño térmico de la muestra y la malla de acople.

2.2.2. Secuencias de pulsos

De la misma forma que en RMN, para realizar las mediciones en RCN se utilizó la técnica de pulsos. En este caso se hizo uso, además de la secuencia IR para medir T_{1Q} , la secuencia *saturation recovery* (figura 2.4) y la secuencia *eco de Hahn* para medir T_{2Q} .

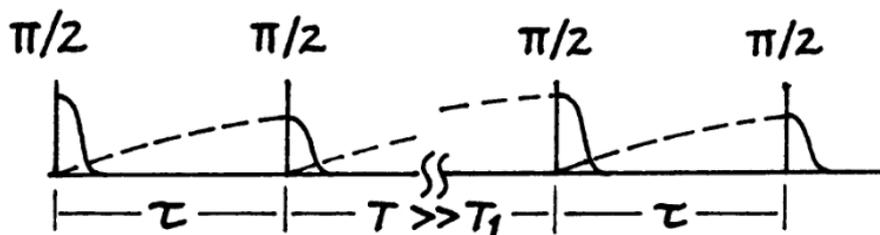


Figura 2.4: Secuencia de pulsos saturation recovery.

La secuencia saturation recovery (SR) consta de dos pulsos $\frac{\pi}{2}$, separados por un tiempo τ . Resolviendo las ecuaciones de Bloch para la polarización del sistema, se tiene que:

$$P(\tau) = P_o(1 - e^{-\frac{\tau}{T_{1Q}}}) \quad (2.2)$$

Este resultado no es muy diferente al de la secuencia IR, teniendo como diferencia principal que el rango de la polarización va desde 0 a P_o , en lugar de $-P_o$ a P_o .

Por otro lado, para medir T_{2Q} , se utilizó la secuencia *eco de Hahn*. La misma consta de dos pulsos $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$ (ver figura 2.5).

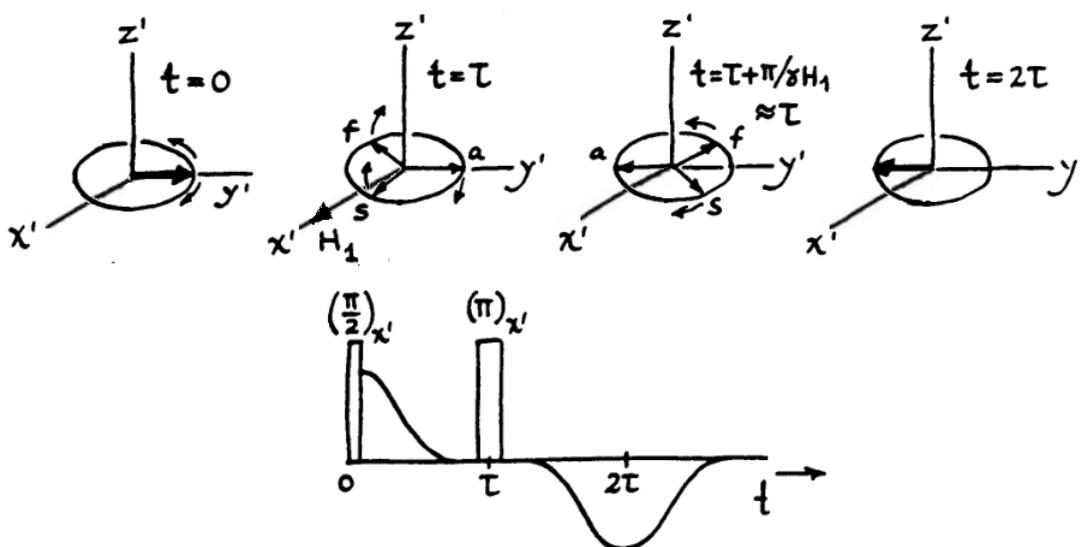


Figura 2.5: Esquema del reenfoque de los espines y secuencia de pulsos para el eco de Hahn.

Luego del pulso $\frac{\pi}{2}$, se produce una dispersión de la frecuencia de precesión de los espíns debida al hecho de que los anchos de línea son mucho más angostos que la homogeneidad del campo típico. Esto produce que los espíns se desfasen entre sí y, como la FID resulta de la suma de todas las contribuciones, la señal decae. Hahn descubrió que si aplicaba otro pulso, en este caso de π , la señal reaparece a un tiempo 2τ después del primer pulso. Esto se debe al reenfoque de los espíns (ver figura 2.5): luego del pulso $\frac{\pi}{2}$ y durante un tiempo τ , los espíns con distintas frecuencias se desfasan en cierto ángulo θ_i . Una vez aplicado el pulso π , los espines giran de nuevo en un ángulo θ_i , quedando todos en la misma dirección y formando el eco [25] [26].

De la misma manera que para T_{1Q} , resolviendo las ecuaciones de Bloch se tiene que, para un tiempo τ del segundo pulso, la altura del eco está dada por

$$P(\tau) = P_0 e^{-\frac{2\tau}{T_{2Q}}} \quad (2.3)$$

Con esto se puede determinar el tiempo de relajación espín-espín, variando τ y midiendo la altura del eco para cada uno.

El tiempo de relajación espín-red se midió sobre un eco generado por un pulso de π ubicado a $30 \mu s$ del último pulso de la secuencia utilizada, ya sea IR o SR. Esto se debe a que las líneas medidas son muy anchas y no pueden obtenerse midiendo la FID directamente. El pulso $\frac{\pi}{2}$ utilizado, tanto para medir T_{1Q} como T_{2Q} , fue de $17 \mu s$ y en ambos compuestos las separaciones entre trenes eran del orden de $6T_{1Q}$.

Para medir la forma de línea se utilizó el método de mapeo mediante ecos de espín [45], que se utiliza para determinar formas de líneas anchas, las cuales no pueden ser medidas directamente con un único pulso. En este procedimiento se mide el eco resultante de una secuencia de dos pulsos, en este caso la secuencia *eco de Hahn*, en función de la frecuencia y con un paso $\Delta\nu$ hacia ambos lados. A cada eco se le realiza la transformada de Fourier y se suman las contribuciones de todas para obtener la forma de línea completa.

El eco de espín se adquiere a

$$t = \tau + \frac{2}{\pi} t_w \quad (2.4)$$

después del segundo pulso, que es donde ocurre el máximo. Aquí, τ es la separación entre pulsos y t_w la duración del primer pulso [45]. En la reconstrucción se utilizó un pulso $\frac{\pi}{2}$ de $14 \mu s$, $\tau = 30 \mu s$ y un paso en frecuencia $\Delta\nu = 13,672 \text{ kHz}$.

En todas las medidas llevadas a cabo con esta técnica se promedió entre 1500 veces (a bajas temperaturas) y 20000 veces (a altas temperaturas), para mejorar la relación señal-ruido debido a que la señal en ambos compuestos es muy débil por estar distribuida en un rango $> 1 \text{ MHz}$.

2.3. Equipo para análisis térmico diferencial

El equipo utilizado para medir con esta técnica también es de fabricación propia. El mismo consiste en un cilindro de aluminio de 9.5 cm de alto, 8.3 cm de diámetro y 1.5 cm de espesor, dentro del cual hay dos portamuestras de 6,5 mm de diámetro, donde se ubican la muestra incógnita y la referencia (ver figura 2.6). El espacio libre dentro del cilindro es relleno con polyfan (poliestireno estruido) para evitar fluctuaciones de temperatura debidas al aire que ocuparía ese espacio. El cilindro se encuentra dentro de un contenedor aislante térmico (de telgopor) y de un termo de vidrio, en el cual se introduce nitrógeno líquido para enfriar el sistema. Las muestras se acomodan de manera simétrica, de modo que el flujo de calor para ambas sea el mismo. Cada portamuestra está conectado a una termocupla de cobre-constantán tipo T. Las termocuplas se conectan, dentro de una caja de cobre para aislar de la radiación exterior, a un nanovoltímetro (Agilent 34420A de $7\frac{1}{2}$ dígitos con dos canales) para registrar los voltajes de las termocuplas y, así, la temperatura de la muestra patrón y la diferencia de temperatura con la muestra bajo estudio.

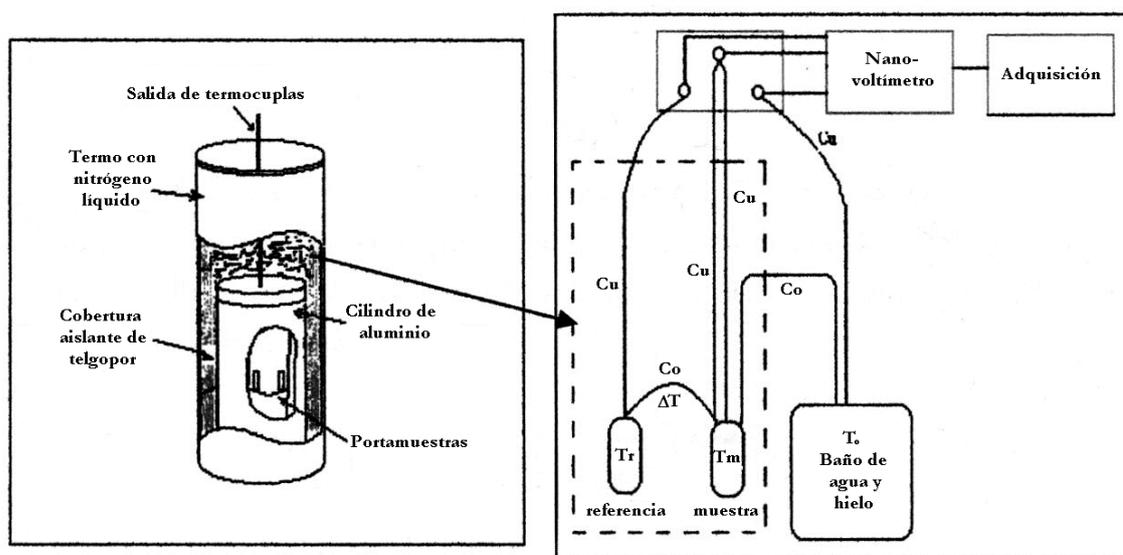


Figura 2.6: Esquema del equipo de ATD y sus componentes.

La muestra de referencia que se utilizó es ácido benzoico (C_6H_5COOH), envasado de la misma manera que las muestras de estudio. El ácido benzoico tiene una temperatura de fusión de 395,56K por lo que, como el rango de medición es aproximadamente entre 80K y 300K, el mismo se mantiene en estado sólido y sin sufrir ninguna transición durante las mediciones.

Como se explicó en el capítulo anterior, las medidas se realizan registrando la temperatura de la referencia (T) y la diferencia entre la temperatura de la muestra y de la referencia (ΔT). Luego se realiza un gráfico ΔT vs T y se analizan las posibles transiciones de la muestra. La

adquisición de los datos se efectúa mediante una computadora que permite la manipulación de los mismos.

Las curvas de ATD fueron obtenidas calentando la muestra con una velocidad media de 0.2 K/min, después de haberla enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido de dos maneras distintas: (i) enfriado lento a una velocidad media de 1 K/min y (ii) enfriado rápido del estado líquido, sumergiendo la muestra en nitrógeno líquido (*quenched*).

2.4. Preparación de las muestras

Se envasaron al vacío cinco muestras de dos compuestos de la familia de los clorotoluenos ($C_6H_4ClCH_3$): tres de p-clorotolueno (una para RMN, otra para RCN y otra para ATD) y dos de ortoclorotolueno (una para RCN y otra para ATD). Ambos compuestos son de la empresa Acros Organics y poseen una pureza de 98 %. Los tubos portamuestra utilizados son de vidrio, teniendo los utilizados para RMN y RCN un diámetro externo de 9 mm y los de ATD uno de 6,5 mm. Los tubos para RMN se llenan hasta aproximadamente los 10 mm, los de RCN con 20 mm y los de ATD con 15 mm.

Capítulo 3

Resultados y análisis de datos

3.1. Algunos datos previos

En la figura 3.1 se muestra la estructura molecular de los tres compuestos de la familia de los clorotoluenos.

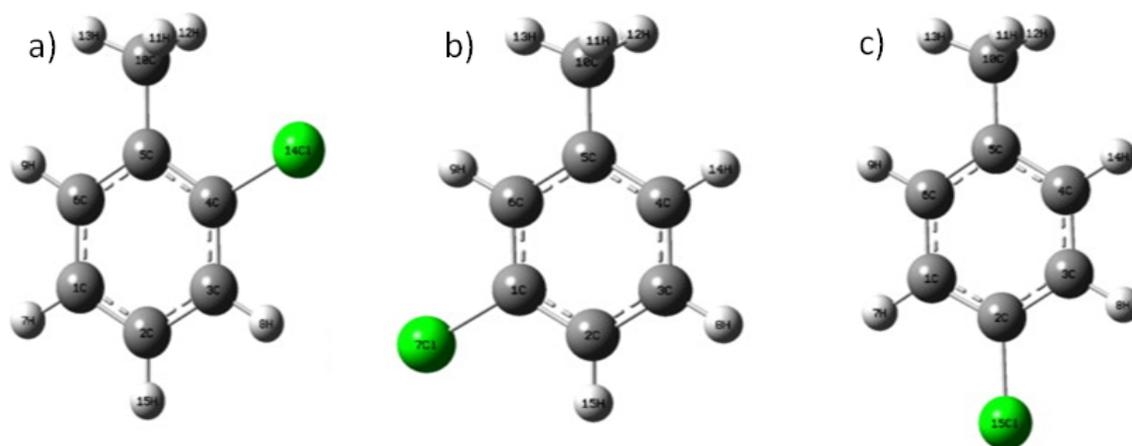


Figura 3.1: Estructura molecular de los compuestos de la familia de los clorotoluenos. a) o-clorotolueno, b) m-clorotolueno y c) p-clorotolueno.

En la literatura están reportados los puntos de fusión y las densidades en estado líquido de los tres compuestos de la familia de los clorotoluenos. También han sido reportadas las frecuencias de resonancia cuadrupolar, a 77 K, de los mismos [46]. Toda esta información se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Datos reportados en la literatura para los compuestos estudiados.

Compuesto	Densidad [g/ml]	Pto. Fusión [K]	ν_Q [MHz]
p-clorotolueno	1,069	280	34,53
m-clorotolueno	1,072	226	34,33
o-clorotolueno	1,073	238	34,19

No existen datos acerca de la estructura cristalina de ninguno de estos compuestos en estado puro, pero el hecho que no se encuentre especificado el kHz en la frecuencia de resonancia cuadrupolar es un indicio de que se trata de líneas muy anchas y por lo tanto de la existencia de algún tipo de desorden.

En el caso del p-clorotolueno existe un estudio de sus propiedades térmicas [47] en el que se propone la existencia de una fase cristal-vítrea con una temperatura de transición vítrea en la fase cristalina de 230 K. Esta misma anomalía en el calor específico es observada también en el p-bromo y p-iodotolueno.

En el caso particular de p-iodotolueno, su estructura cristalina está reportada a $T = 173$ K y a $T = 283$ K [48]. Este compuesto posee una estructura cristalina orientacionalmente desordenada (*head to tail*). Exhibe simetría ortorrómbica descrita por el grupo espacial P212121 con cuatro moléculas en la celda unidad.

También está reportada la estructura cristalina del p-clorotolueno en zeolita. En este caso la estructura también es ortorrómbica descrita por el grupo espacial Pnma con ocho moléculas en la celda unidad y las moléculas están orientacionalmente desordenadas [49].

En p-clorotolueno se han reportado también medidas de tiempos de relajación T_{1H} , a temperaturas menores a los 70 K [50], comprobándose la presencia de tunneling del grupo CH_3 . En cambio, en el o-clorotolueno, los T_{1H} fueron medidos en el rango de 60 - 150 K [51], determinándose una energía de activación para la reorientación del grupo CH_3 de 5,9 kJ/mol. Estas fueron realizadas a 26 MHz y el mínimo en T_{1H} fue observado a 90 K. También fue determinada esta energía de activación mediante espectroscopía de microondas, obteniéndose un valor de 5,5 kJ/mol [52].

3.2. Paraclorotolueno

3.2.1. Análisis térmico diferencial

En la figura 3.2 se muestra una corrida de ATD cuando la muestra líquida es enfriada bruscamente a 77 K. En la misma se observa claramente un pico endotérmico correspondiente a la

fusión a $T = 278,1$ K y un comportamiento anómalo en el rango 205 - 240 K. Esta zona ha sido ampliada en el gráfico interno de la figura 3.2. Este comportamiento podría estar relacionado con una transición sólido-sólido seguido de una transición tipo vidrio alrededor de los 230 K, esta última en coincidencia con lo observado por van Miltenburg et al. [47].

En la figura 3.3 se muestra una corrida de ATD mientras la muestra es enfriada lentamente a una velocidad media de 1 K/min. Se observa un pico exotérmico, correspondiente a la cristalización del mismo al rededor de los 248 K. Esto implica un sobreenfriado del líquido de aproximadamente 30 K.

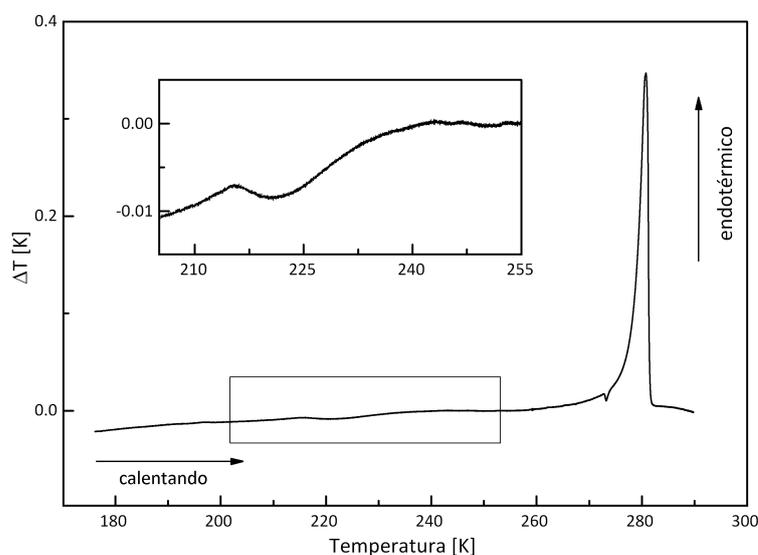


Figura 3.2: Corrida de ATD calentando el p-clorotolueno enfriado bruscamente.

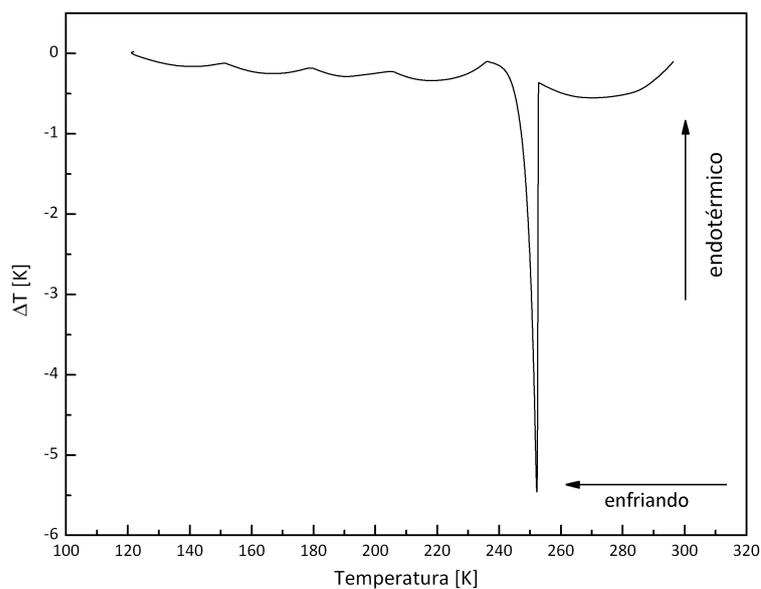


Figura 3.3: Corrida de ATD enfriando el p-clorotolueno lentamente.

La corrida calentando la muestra (ver figura 3.4) después de haberla enfriado lentamente es muy similar a la del enfriado brusco.

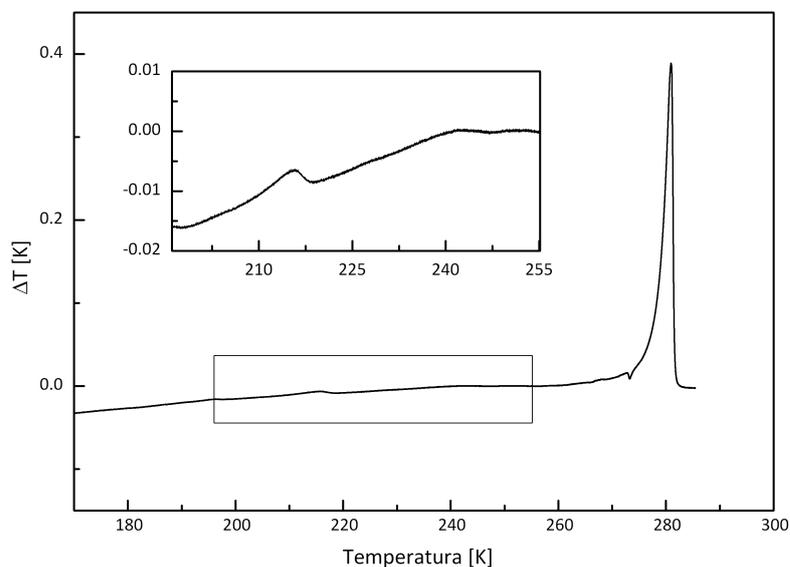


Figura 3.4: Corrida de ATD calentando el p-clorotolueno enfriado lento.

La fusión se produce a $T = 278,1$ K y la anomalía en el rango 205 - 240 K, aunque el pico endotérmico a aproximadamente 215 K tiene una mayor intensidad.

3.2.2. Espectro de resonancia cuadrupolar

El espectro de resonancia cuadrupolar fue medido a cuatro temperaturas: 120 K, 179 K, 219 K y 269 K y son presentados en la figura 3.5. Se observa que los mismos presentan una distribución gaussiana en frecuencias. El ajuste de los datos con una función de este tipo se muestra en la misma figura. De estos ajustes se obtuvieron las frecuencias centrales y los anchos de línea a cada temperatura.

Las frecuencias centrales, en función de la temperatura, son mostradas en la figura 3.6. Las mismas presentan un decrecimiento monótono con la temperatura siguiendo el comportamiento que predice la teoría de Bayer [36]. Por su parte, el ancho de línea a mitad de altura es de (370 ± 30) kHz. Éste es mucho menor que el observado en vidrios estructurales (> 900 kHz) [34][35] y del orden del encontrado en compuestos que presentan desorden orientacional como el p-cloronitrobenceno [31] y p-clorohalobencenos [32]. Este ancho de línea sería consistente con la presencia de un fase cristal-vítrea. Teniendo en cuenta que el p-clorotolueno en zeolita presenta un desorden *head to tail* en las moléculas, es de esperar que éste sea el tipo de desorden presente en el compuesto puro.

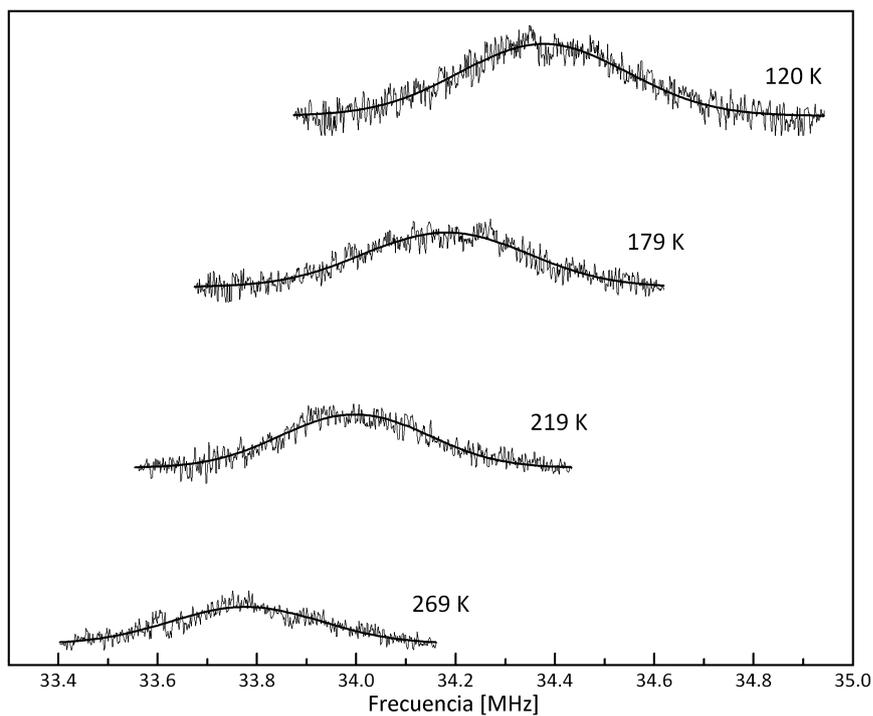


Figura 3.5: Formas de línea del p-clorotolueno a 120 K, 179 K, 219 K y 269 K.

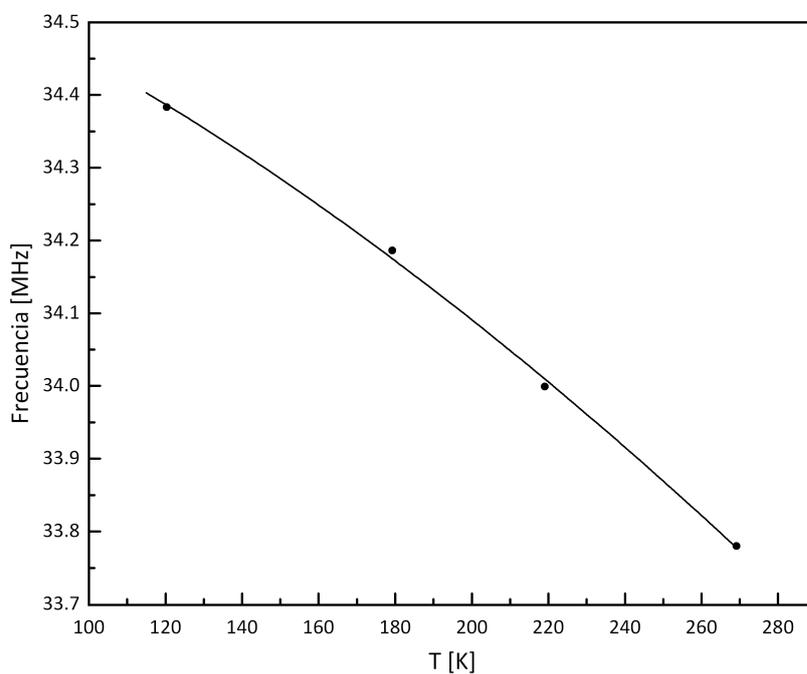


Figura 3.6: Frecuencia de resonancia cuadrupolar central en función de la temperatura

3.2.3. Tiempos de relajación

RMN

La transformada de Fourier de la FID (ver figura 3.7) muestra la existencia de dos grupos de protones. Uno representado por el pico de resonancia angosto que está superpuesto a una distribución más ancha que representaría al otro. En la molécula se distinguen claramente dos conjuntos de protones, los que están en el grupo metilo y los del anillo benceno. Es de esperar que cada grupo tenga asociado un T_{1H} y, dado que los metilos se reorientan fácilmente [39] [51]-[54], es de esperar que el T_{1H} más corto se encuentre asociado al pico más angosto. Por lo tanto el pico más ancho y el T_{1H} más largo podrían asociarse a los protones pertenecientes al anillo bencénico.

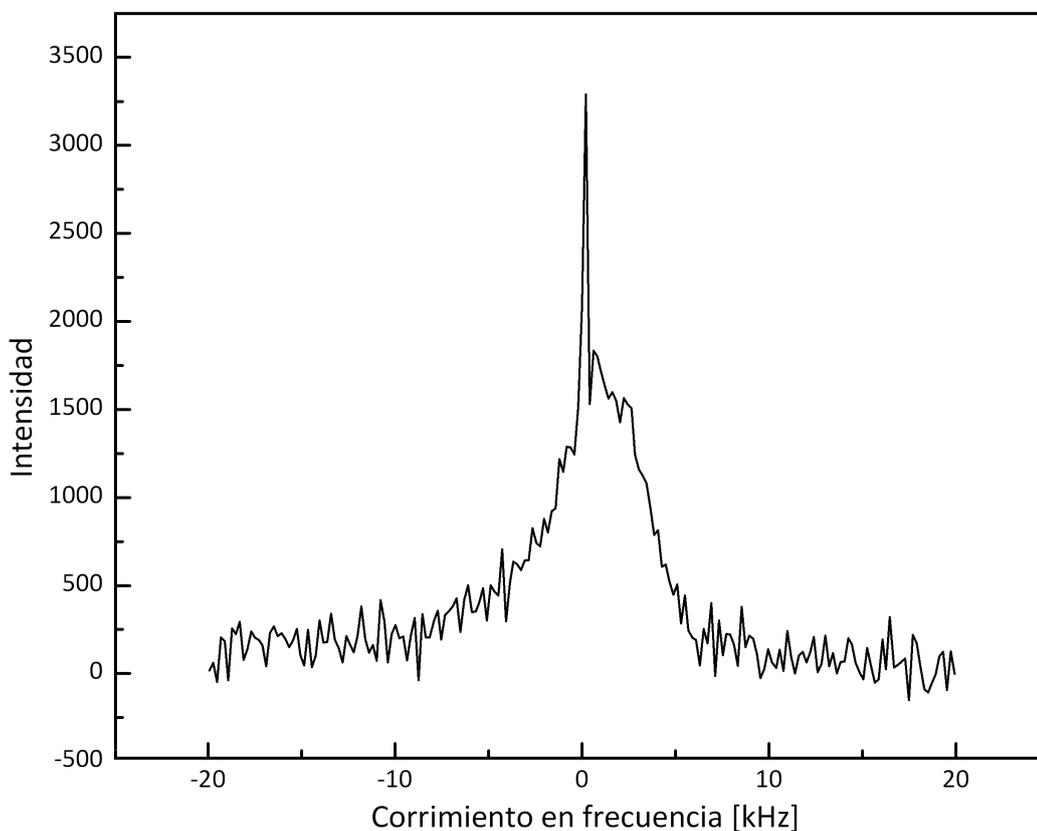


Figura 3.7: Espectro de resonancia a 190 K. Se observan las dos contribuciones a la señal.

Al medir por primera vez el T_{1H} a 190 K con una separación entre trenes de 8 s, se pudo observar que no se lograba la saturación, es decir, la separación usada no era suficiente para que el sistema relaje hasta el equilibrio. Al medir con la máxima separación entre trenes que permite el equipo para medidas de tiempos de relajación, tampoco se lograba la saturación del sistema. Esto se puede observar en la figura 3.8, que muestra las curvas $S(\tau)$ correspondientes

a las medidas con separaciones de trenes de 8 s, 15 s y 20 s. En estas curvas también se puede comprobar que hay al menos dos tiempos de relajación, uno corto y otro largo. Esto se observa más fácilmente en la figura 3.9, donde se han linealizado los datos conforme a la expresión 2.1, tomando como valor de equilibrio el último punto de la medida con 20 s de separación de trenes.

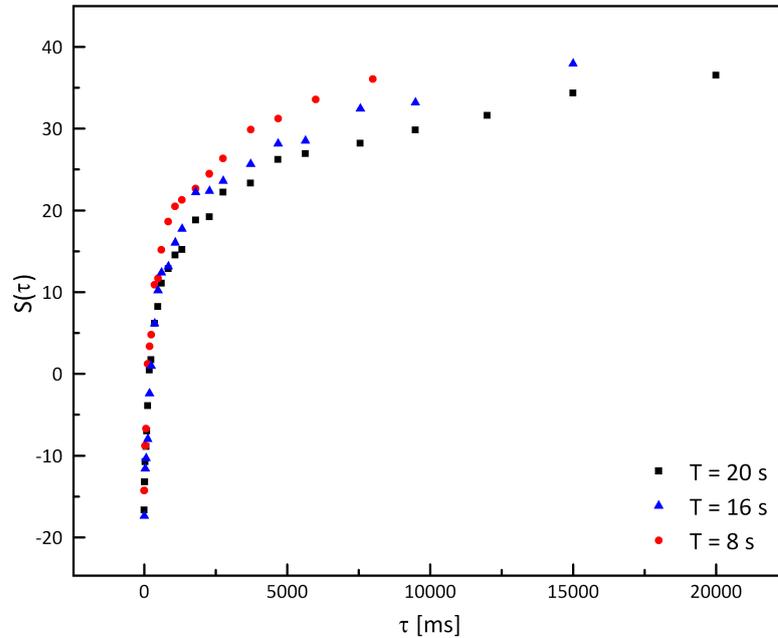


Figura 3.8: $S(\tau)$ a 190 K utilizando tres separaciones entre trenes (T) distintas.

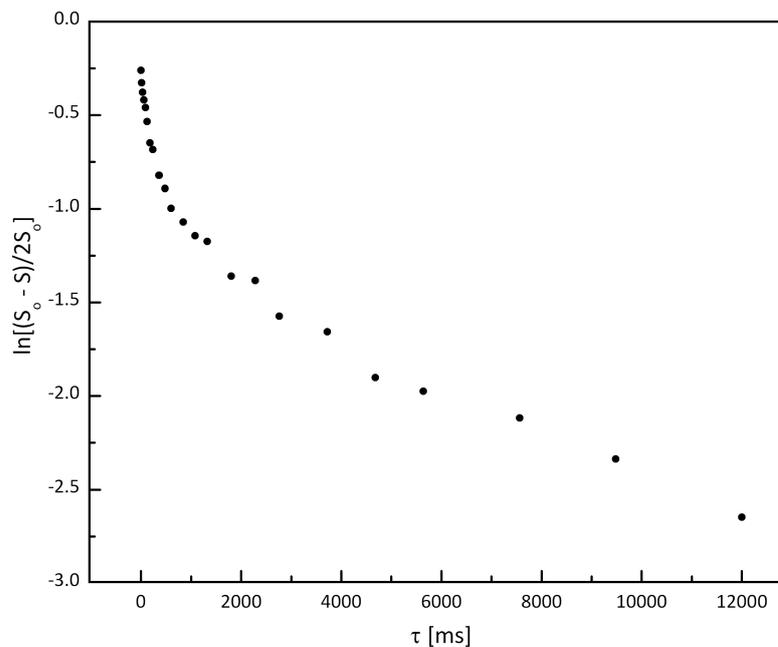


Figura 3.9: Linealización de los datos obtenidos para $S(\tau)$ con $T = 20$ s.

Debido a las limitaciones del equipo, se midió solamente el T_{1H} más corto. Para ello se obtuvieron las curvas $S(\tau)$, para cada temperatura, determinando la altura del pico angosto en la transformada de Fourier de la FID obtenida para cada τ en la secuencia IR. Los datos de T_{1H} en función de $x = 1000/T$ se muestran en el gráfico semi-log de la figura 3.10.

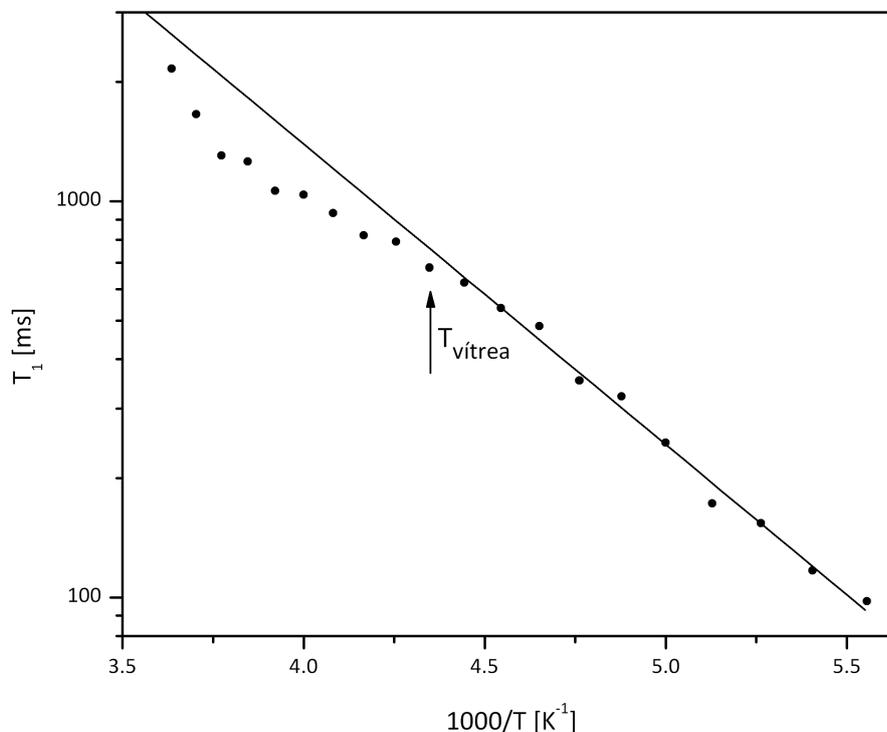


Figura 3.10: Tiempo de relajación espín-red del grupo CH_3 en función de la temperatura, con el ajuste correspondiente para $T < 230$ K.

Se puede observar que para $x > 4,34 \text{ K}^{-1}$ ($T < 230$ K) los datos presentan un comportamiento lineal. Asumiendo que este comportamiento está relacionado con la reorientación del grupo metilo en la zona de movimientos rápidos ($\omega_H \tau_c \ll 1$), resulta que la expresión 1.17 para el T_{1H} [55] se reduce a:

$$\left(\frac{1}{T_{1H}} \right)_{\text{CH}_3} = \frac{27}{28} \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_o e^{\frac{E}{kT}} \quad (3.1)$$

donde r es la distancia entre protones y es $r \approx 1,79 \text{ \AA}$.

Del ajuste de la recta se obtiene entonces la energía de activación asociada a los grupos CH_3 , que en este caso es $E_{\text{CH}_3} = (14,5 \pm 0,4) \text{ kJ/mol}$. Este valor es del orden del reportado por Nogaj et. al. [56], para la reorientación del grupo metilo en ácido clofibrico, de $12,55 \text{ kJ/mol}$. También es compatible con las energías reportadas por otros autores, aunque en materiales iónicos [53].

RCN

Se midieron los tiempos de relajación en el rango de temperaturas 90 - 275 K. Los datos obtenidos se muestran en la figura 3.11. En la misma se puede apreciar que el tiempo de relajación espín-espín, T_{2Q} , se mantiene constante en el rango de temperaturas medido, con un valor medio de $T_{2Q} = (510 \pm 20)\mu s$.

En la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación espín-red, T_{1Q} , se pueden observar tres zonas bien definidas. Para $T < 140$ K, el comportamiento es compatible con el atribuido a las vibraciones moleculares, conforme a la relación

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{vib} = AT^\lambda \quad (3.2)$$

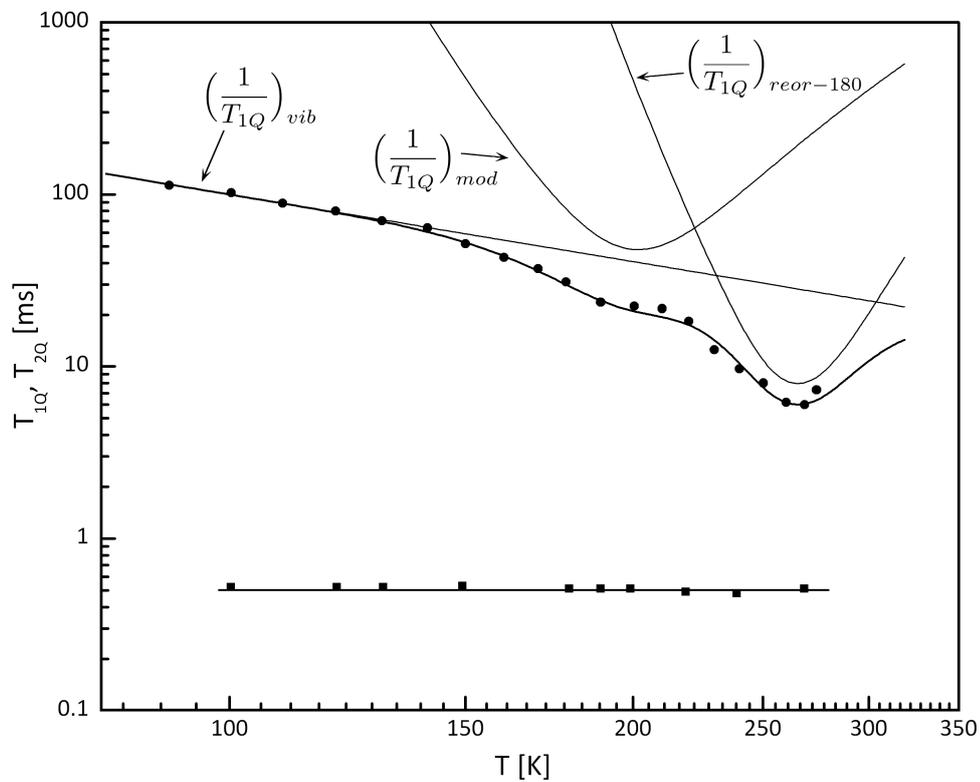


Figura 3.11: Tiempo de relajación espín-red (●) y tiempo de relajación espín-espín (■) en función de la temperatura.

Del ajuste de $T_{1Q}(T)$ en el rango 90 - 140 K con la expresión anterior resulta $A = 2,55 \times 10^{-5}$ y $\lambda = (1,30 \pm 0,05)$. Este valor de λ coincide con el encontrado en materiales amorfos como B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, Se puro y $C_2D_2Cl_4$ deuterado [35][57]-[59], en los cuales λ es más próximo a 1.

Se observan dos mínimos en T_{1Q} , uno entre 140 y 220 K y otro a temperaturas mayores a los 220 K. Estos mínimos deben estar asociados a otros dos mecanismos de relajación. Teniendo

en cuenta lo observado en RMN, es posible asociar el primer mínimo a las reorientaciones del grupo CH_3 , las cuales llevan a una modulación del GCE en el sitio de los Cl cercanos. Para las temperaturas mayores a 220 K y asumiendo que estamos en presencia de un desorden orientacional, es posible pensar que el GCE se ve afectado por la reorientación de la propia molécula o de sus vecinas [42].

Bajo estas circunstancias,

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right) = \left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{\text{vib}} + \left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{\text{mod}} + \left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{\text{reor-180}} \quad (3.3)$$

donde

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{\text{mod}} = 3 \left(\frac{q'}{q}\right)^2 \frac{\omega_Q^2 \tau}{1 + \omega_Q^2 \tau^2} \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{\text{reor-180}} = \frac{3}{32} (\Delta\nu_Q)^2 \tau' \left\{ \frac{0,5}{1 + \frac{1}{16} (\omega_Q \tau')^2} + \frac{1}{1 + \frac{1}{4} (\omega_Q \tau')^2} \right\} \quad (3.5)$$

Tanto τ como τ' responden a una ley tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_o e^{E_{\text{CH}_3}/kT} \quad \tau' = \tau'_o e^{E_M/kT} \quad (3.6)$$

E_{CH_3} representa la energía de activación para el grupo metilo y E_M la energía de activación para la reorientación molecular. En base a los diferentes mecanismos de relajación propuestos, la expresión a utilizar es:

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right) = \left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{\text{vib}} + \frac{B e^{E_{\text{CH}_3}/T}}{1 + C e^{2E_{\text{CH}_3}/T}} + D e^{E_M/T} \left\{ \frac{0,5}{1 + \frac{F}{16} e^{2E_M/T}} + \frac{1}{1 + \frac{F}{4} e^{2E_M/T}} \right\} \quad (3.7)$$

En la ecuación anterior,

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{3} \left(\frac{q'}{q}\right)^2 \omega_Q^2 \tau_o & D &= \frac{3}{32} (\Delta\nu_Q)^2 \tau'_o \\ C &= \omega_Q^2 \tau_o^2 & F &= \omega_Q^2 \tau'_o{}^2 \end{aligned}$$

Del ajuste de los datos con la expresión 3.7, que se muestra en la figura 3.11, y fijando los valores de A , λ y E_{CH_3} obtenido de los datos de RMN, se obtiene:

Tabla 3.2: Parámetros obtenidos del ajuste

Reorientación CH_3	Reorientación Molecular
$\tau_o = (8 \pm 2) \times 10^{-13} \text{ s}$	$\tau'_o = (5 \pm 3) \times 10^{-15} \text{ s}$
$\frac{q'}{q} = (1,6 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$\Delta\nu_Q = (380 \pm 30) \text{ kHz}$
	$E_M = (32,8 \pm 0,8) \text{ kJ/mol}$

Se puede observar que la modulación del GCE debida a las reorientaciones del grupo CH_3 es el 0,16 % del q total. Este valor es del orden del observado por Nogaj et. al. [56] en ácido clorofibrico. Además, el ancho de línea estimado del ajuste coincide con el ancho de línea medio medido en los espectros de resonancia cuadrupolar. Por su parte, la energía de activación molecular es del orden de las reportadas por Meriles et. al. para compuestos similares que presentan desorden orientacional, como el p-cloronitrobenceno (PCNB), el p-clorobromobenceno (PCBB) [42] y p-cloriodobenceno (PCIB) [32]. La energía reportada para el PCNB es 35.5 kJ/mol, la del PCBB 38.5 kJ/mol y la del PCIB 31.8 kJ/mol.

Si pensamos que la relajación debida a la reorientación molecular puede ser asociada a la relajación β o de Johari-Goldstein, debería cumplirse, conforme a lo visto en el marco teórico, que

$$\log(\tau_\beta(T_g)) = \beta_{KWW} \log(\tau_\alpha(T_g)) + (1 - \beta_{KWW}) \log(t_c) \quad (3.8)$$

Usando esta relación entre τ_α y τ_β , con $t_c \approx 2 \times 10^{-12}$ s [20], sabiendo que a la temperatura de la transición vítrea $\tau_\alpha = 100$ s [8]-[10] y con $\tau_\beta(230\text{K}) \approx 0,13\mu\text{s}$ obtenido del ajuste, se encuentra $\beta_{KWW} \approx 0,35$. Este valor es compatible con los valores encontrados en materiales formadores de vidrios.

3.3. Ortoclorotolueno

3.3.1. Análisis térmico diferencial

En las figuras 3.12 y 3.13 se presentan dos corridas de ATD correspondientes al enfriado lento y al enfriado brusco, respectivamente.

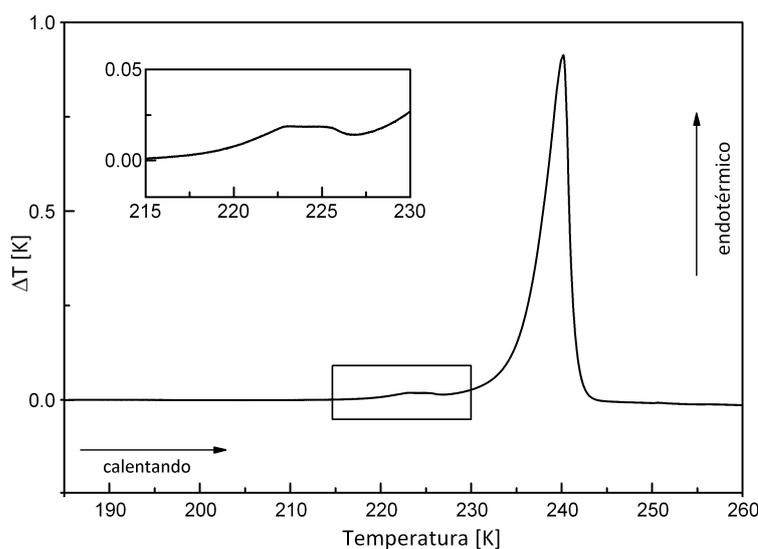


Figura 3.12: Corrida de ATD calentando el o-clorotolueno después del enfriado lento.

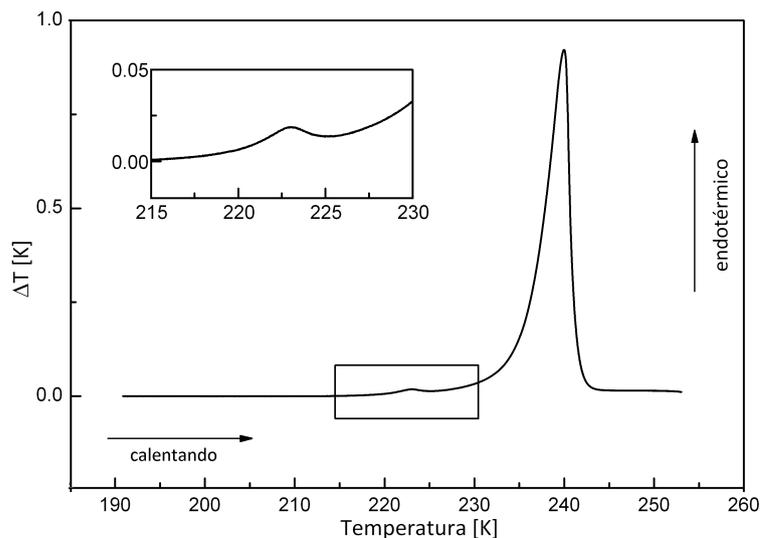


Figura 3.13: Corrida de ATD calentando el o-clorotolueno después del enfriado brusco.

En ambas curvas, el pico endotérmico correspondiente a la fusión se da a la misma temperatura, aproximadamente 235,9 K. También se puede observar un cambio en la línea base entre 217 y 222 K (transición tipo vidrio), como se ve en la zona ampliada de los dos gráficos. En la figura 3.14 se muestra una corrida de ATD mientras se enfría lentamente el o-clorotolueno a una velocidad media de 1 K/min. Se observa el pico exotérmico de la cristalización de la muestra a 205 K aproximadamente. Esto quiere decir que el líquido se sobreenfría alrededor de 30 K bajo su punto de fusión.

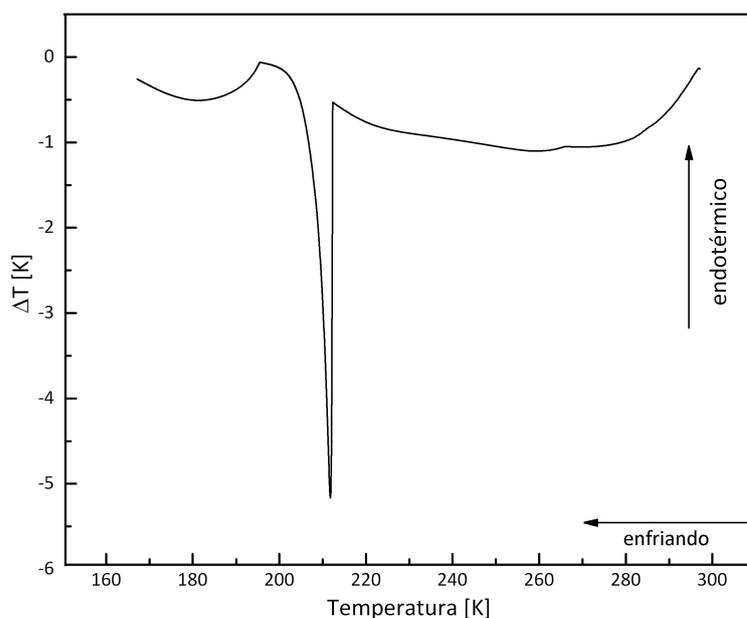


Figura 3.14: Corrida de ATD enfriando el o-clorotolueno lentamente.

3.3.2. Espectro de resonancia cuadrupolar

En este compuesto también se midieron los espectros de resonancia para cuatro temperaturas: 99 K, 140 K, 165 K y 185 K. Los mismos se muestran, junto con sus ajustes, en la figura 3.15.

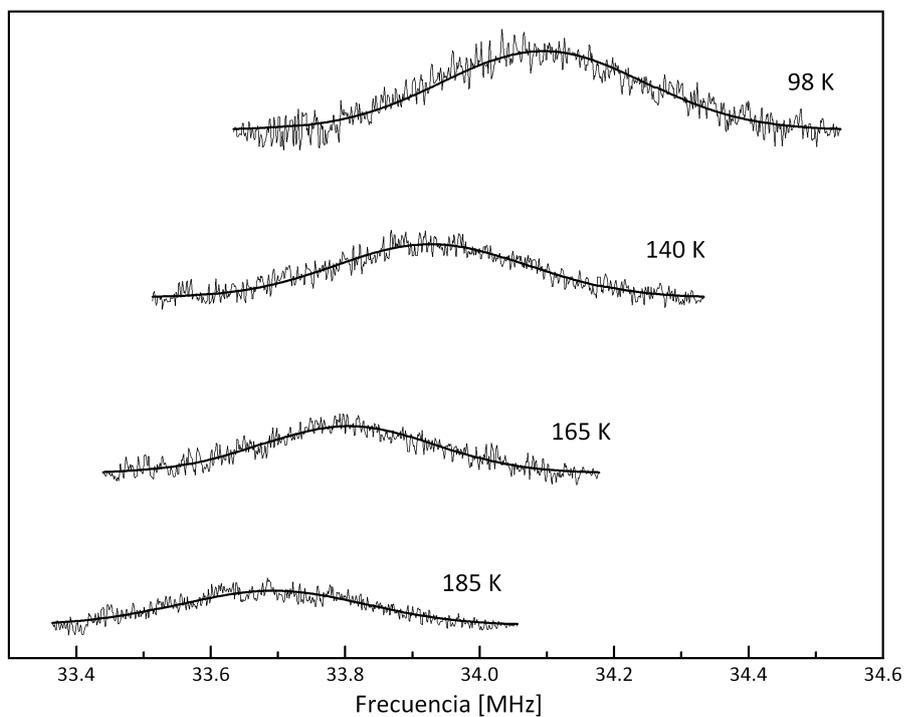


Figura 3.15: Formas de línea para el ortoclorotolueno a 99 K, 140 K, 165 K y 185 K.

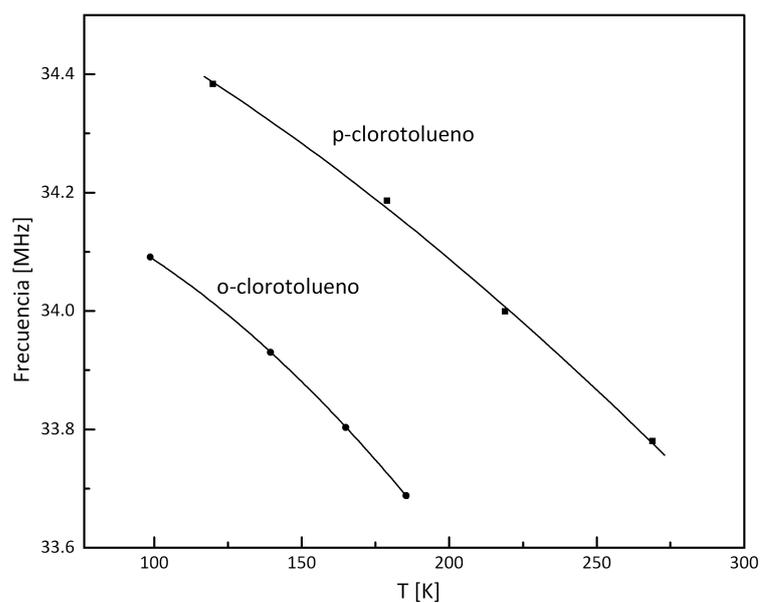


Figura 3.16: Frecuencia central del espectro de resonancia en función de la temperatura.

Al igual que en el p-clorotolueno, la distribución en frecuencias es gaussiana, con un ancho de línea promedio a mitad de altura de $\Delta\nu_Q = (330 \pm 20)$ kHz y una dependencia de la frecuencia central con la temperatura como la mostrada en la figura 3.16. Se observa que el comportamiento de $\nu_Q(T)$ es similar al determinado en el p-clorotolueno. El ancho de línea es del mismo orden que el del compuesto anterior, consistente con una estructura cristalina orientacionalmente desordenada. Se podría asumir que el desorden se logra con el intercambio aleatorio de las posiciones del átomo de Cl y el grupo metilo en la molécula. Esto sería posible ya que los radios de Van der Waals del grupo CH_3 y del átomo de Cl son similares (2 \AA y 1.75 \AA respectivamente).

3.3.3. Tiempos de relajación

Se midieron por RCN los tiempos de relajación espín-red y espín-espín en función de la temperatura en el rango 90 - 215 K. Los datos obtenidos se grafican en la figura 3.17.

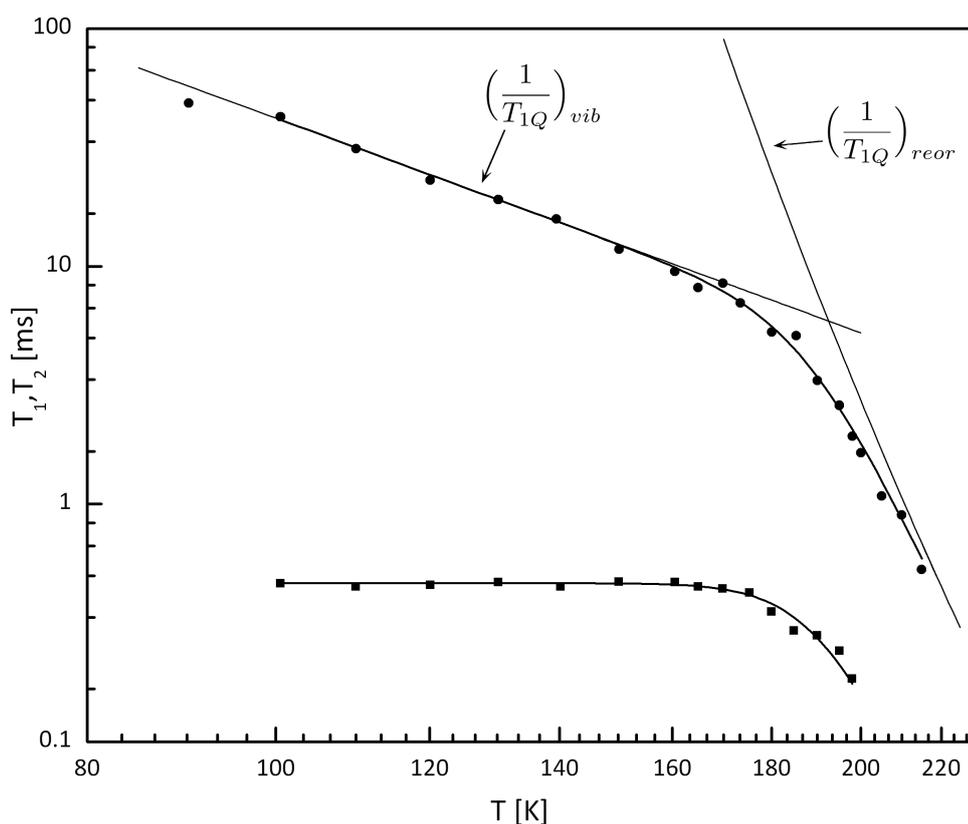


Figura 3.17: Tiempo de relajación espín-red (●) y tiempo de relajación espín-espín (■) en función de la temperatura.

En los dos tiempos de relajación se pueden destacar la presencia de dos zonas distintas. Para $T < 170$ K, el comportamiento de T_{1Q} es compatible con el asignado a las vibraciones

moleculares, siguiendo la relación

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{vib} = AT^\lambda \quad (3.9)$$

Del ajuste de $T_{1Q}(T)$ con esta expresión se obtiene $A = 2,38 \times 10^{-8}$ y $\lambda = (3,0 \pm 0,1)$. Este valor de λ es compatible con el modelo para cristales anarmónicos de Zamar [40]. En el mismo rango, el T_{2Q} se mantiene aproximadamente constante, con un valor medio de $T_{2Q} = (450 \pm 10)\mu s$. Para $T > 170$ K se observa que tanto T_{1Q} como T_{2Q} comienzan a decrecer rápidamente, indicando la existencia de un mecanismo extra de relajación.

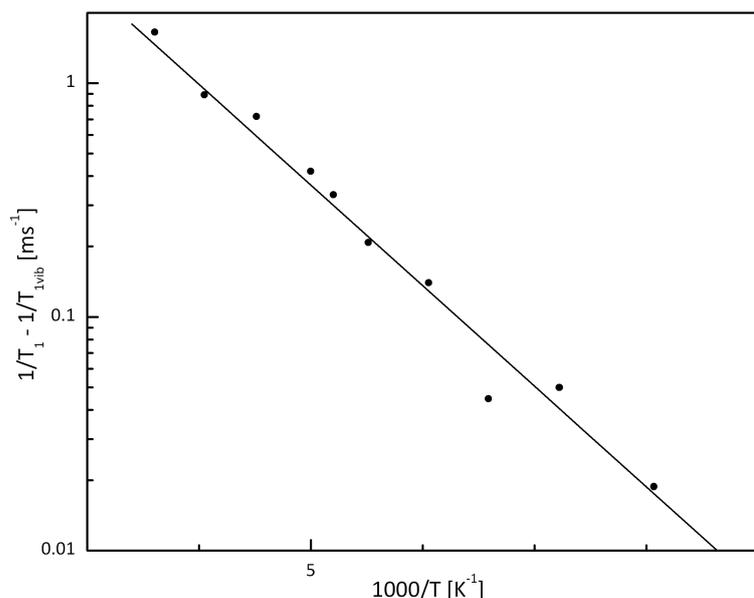


Figura 3.18: Comportamiento de $\frac{1}{T_{1Q}}$ reorientacional en la zona de movimientos lentos, $T > 170$ K.

En la figura 3.18 se muestra un gráfico semi-log de $\left(\frac{1}{T_{1Q}} - \left(\frac{1}{T_{1Q}}\right)_{vib}\right)$ vs. $1000/T$. El comportamiento observado es lineal y típico de los llamados movimientos lentos. Los posibles movimientos en el o-clorotolueno son la reorientación del grupo CH_3 o el intercambio del Cl con el grupo CH_3 alrededor del eje de pseudosimetría indicado en la figura 3.19.

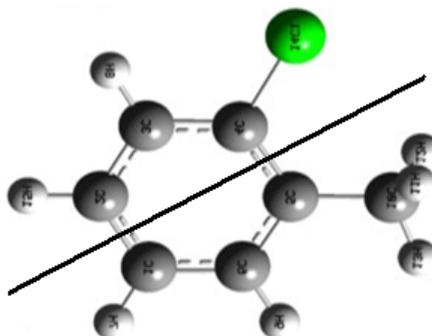


Figura 3.19: Eje de de pseudosimetría en la molécula de o-clorotolueno.

En el caso de reorientaciones del CH_3 , se sabe que tanto en RMN como en RCN, el mínimo en T_{1Q} sucede cuando:

$$\nu_H \tau_{CH_3}^{min} = 1, \quad \nu_Q \tau_{CH_3}^{min} = 1$$

$$\nu_H \tau_o e^{E_{CH_3}/T^H_{min}} = 1, \quad \nu_Q \tau_o e^{E_{CH_3}/T^Q_{min}} = 1$$

Del trabajo de Ahmed et. al. [51] se tiene que, a $\nu_H = 26$ MHz, el mínimo para la reorientación del grupo CH_3 se produce a $T^H_{min} = 90$ K con una energía de activación $E_{CH_3} = 5,9$ kJ/mol $\equiv 711$ K. Haciendo un cociente de las expresiones anteriores con $\nu_Q \approx 34$ MHz, se obtiene que el mínimo en RCN debería observarse a $T^Q_{min} \approx 93$ K. Por lo tanto el apartamiento observado a temperaturas mayores que 170 K no puede estar relacionado con este mecanismo. En consecuencia, se podría asociar a las fluctuaciones del GCE por el intercambio del Cl con el grupo metilo. En estas condiciones y conforme al modelo de Alexander y Tzalmona para reorientaciones entre pozos dobles de potencial equivalente [41], o de acuerdo a Gordeev et. al. para reorientaciones entre pozos no equivalentes [60] y para un ángulo de reorientación de 60° ,

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}} \right)_{reor} = \frac{1}{\tau} \quad (3.10)$$

donde

$$\tau = \tau_o e^{E_M/kT} \quad (3.11)$$

E_M es la energía de activación para la reorientación molecular. Ajustando simultáneamente con las expresiones 3.12 y 3.13 los datos de $T_{1Q}(T)$ y $T_{2Q}(T)$ e imponiendo que compartan la misma energía de activación, se obtuvo $\tau_o = (4 \pm 3) \times 10^{-12}$ s y $E_M = (33 \pm 2)$ kJ/mol. Esta última es comparable con la obtenida por Pérez et. al. [33] en la fase I del o-clorobromobenceno (orientacionalmente desordenada) de 27 kJ/mol.

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \left(\frac{1}{T_{1Q}} \right)_{vib} + B e^{-E_M/T} \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{T_{2Q}} = C e^{-E_M/T} + D \quad (3.13)$$

Si al igual que en el p-clorotolueno pensamos que la reorientación molecular es la responsable de la relajación β asociada a la transición vítrea observada en ATD a los 221,5 K aproximadamente, se obtiene, con los parámetros del ajuste, un $\tau_\beta \approx 350 \mu\text{s}$ y un parámetro $\beta_{KWW} = 0,60$, que también se encuentra dentro del rango de valores esperado para formadores de vidrios.

Conclusiones

En el presente trabajo se han presentado las mediciones efectuadas de análisis térmico diferencial y de la dependencia con la temperatura de los parámetros de la resonancia cuadrupolar nuclear (frecuencia de resonancia, tiempo de relajación espín-espín y espín-red y forma de línea) y de la resonancia magnética nuclear (tiempos de relajación) en dos compuestos de la familia de los clorotoluenos.

En el p-clorotolueno, las corridas de ADT revelaron las mismas transiciones que las reportadas por otros autores, excepto por un pico endotérmico a $T \approx 215$ K, que puede tratarse de una transición sólido-sólido de una fase ordenada a la fase cristal-vítrea de una pequeña fracción de la muestra. La fusión se observó a 278.1 K y la transición vítrea cerca de 230 K. En el caso del o-clorotolueno, la fusión se detectó a 235.9 K y se observó una transición tipo vítrea a 221 K aproximadamente. También se comprobó con esta técnica que ambos compuestos pueden sobreenfriar su estado líquido 30 y 37 K respectivamente.

Por otro lado, los anchos de línea de los espectros de resonancia cuadrupolar, tanto en el p-cloro ((370 ± 30) kHz) como en el o-clorotolueno ((330 ± 20) kHz), resultaron compatibles con los anchos medidos en compuestos con estructuras cristalinas que presentan desorden orientacional como el p-cloronitrobenceno, el p-clorobromobenceno y el p-cloriodobenceno. Esta evidencia experimental, junto con la transición tipo vítrea detectada en ambos compuestos por ATD, permite pensar que estamos en presencia de una fase cristal-vítrea, es decir, una fase con orden posicional de largo alcance pero con desorden orientacional. En el caso del p-clorotolueno, éste estaría asociado a un desorden del tipo *head to tail* de las moléculas (como el reportado en el p-cloriodotolueno) mientras que en el o-clorotolueno podría estar relacionado con un cambio aleatorio de las posiciones de los átomos de cloro y de los grupos metilos.

De la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación espín-red en ambos compuestos, y además del tiempo de relajación espín-espín en el o-clorotolueno, se observó que existe a altas temperaturas un movimiento efectivo de relajación que puede ser relacionado con la reorientación molecular. En el caso del p-clorotolueno, la misma sería de 180° alrededor de un eje perpendicular al anillo bencénico mientras que en el o-clorotolueno sería una reorientación alrededor de un eje que pasa entre el átomo de cloro y el grupo metilo. Las

energías de activación encontradas para estas reorientaciones son de $(32,8 \pm 0,8)$ kJ/mol y (33 ± 5) kJ/mol, respectivamente, y son del orden de las encontradas en p-clorobromobenceno y o-clorobromobenceno.

Por otra parte, a temperaturas menores que 140 K para el p-clorotolueno y que 170 K en el o-clorotolueno se encuentra que la relajación debida a vibraciones moleculares es más débil en el p-clorotolueno $\lambda = (1,30 \pm 0,05)$ que en el o-clorotolueno con un $\lambda = (3,0 \pm 0,1)$. El valor de λ obtenido en el p-clorotolueno es más parecido al esperado para una fase tipo vítrea ($\lambda \approx 1$).

En el caso particular del p-clorotolueno también se detectó, tanto en RMN como en RCN, la reorientación del grupo metilo, que en el caso de la RCN modula el GCE en el sitio del cloro vecino. La energía de activación obtenida para esta reorientación es de $(14,5 \pm 0,4)$ KJ/mol y está en un completo acuerdo con valores reportados por otros autores en cristales moleculares.

Finalmente, si se asume que las reorientaciones moleculares son las responsables de la relajación β de JG, se encuentra que el parámetro característico β_{KWW} asociado a la relajación α es 0,35 en el p-clorotolueno y 0,60 en el o-clorotolueno, ambos compatibles con los valores esperados para formadores de vidrio.

Bibliografía

- [1] R. Schilling, *Collective Dynamics of Nonlinear and Disordered Solids*, Springer, New York (2003)
- [2] K. L. Ngai and S. Capaccioli, *Phys. Rev. E* **69**, 031501 (2004)
- [3] T. Blochowicz and E. Rossler, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 225701 (2004)
- [4] G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970)
- [5] M. Vogel and E. Rossler, *J. Chem. Phys.* **114**, 5802 (2001)
- [6] M. J. Zuriaga, L. C. Pardo, P. Lunkenheimer, J. L. Tamarit, N. Veglio, M. Barrio, F. J. Bermejo and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 075701 (2009)
- [7] J. D. Stevenson and P. G. Wolynes, *Nature Phys.* **6**, 62 (2010)
- [8] M. D. Ediger, C. A. Angell and S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996)
- [9] K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids* **275**, 7 (2000)
- [10] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, D. F. McMillan and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000)
- [11] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand and A. Loidl, *Contemp. Phys.* **41**, 15 (2000)
- [12] M. Romanini, P. Negrier, J. L. Tamarit, S. Capaccioli, M. Barrio, L. C. Pardo and D. Mondieg, *Phys. Rev. B* **13**, 134201 (2012)
- [13] L.C. Pardo, F. J. Bermejo, J. L. Tamarit, G. C. Cuello, P. Lunkenheimer and A. Loidl, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (8-10), 999 (2007)
- [14] B. Parat, L. C. Pardo, M. Barrio, J. L. Tamarit, P. Negrier, J. Salud, D. O. López and D. Mondieg, *Chem. Mater.* **17** (13), 3359 (2005)

- [15] L. C. Pardo, B. Parat, M. Barrio, J. L. Tamarit, D. O. López, J. Salud, P. Negrier and D. Mondieg, *Chem. Phys. Lett.* **402** (4-6), 408 (2005)
- [16] N. G. Parsonage and L. Staveley, *Disorder in Crystals*, Oxford University, Oxford (1998)
- [17] J. N. Sherwood, *The Plastically Crystalline State*, Wiley, New York (1979)
- [18] K. Adachi, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1072 (1968)
- [19] R. Brand, P. Lunkenheimer and A. Loidl, *J. Chem. Phys.* **116** (23), 10386 (2002)
- [20] K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.* **109**, 6982 (1998)
- [21] K. L. Ngai, *Macromolecules* **32**, 7140 (1999)
- [22] K. L. Ngai, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1107 (2003)
- [23] K. L. Ngai and M. Paluch, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6865 (2003)
- [24] K. L. Ngai, P. Lunkenheimer, C. León, U. Schneider, R. Brand and A. Loidl, *J. Chem. Phys.* **115**, 1405 (2001)
- [25] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed., Springer-Verlag, New York (1990)
- [26] E. Fukushima and S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1981)
- [27] V. I. Chizhik, Y. S. Chernyshev, A. V. Donets, V. V. Frolov, A. V. Komolkin, M. G. Shelyapina, *Magnetic Resonance and its Applications*, 1st ed., Springer, St. Petersburg (2014)
- [28] D. E. O'Reilly and T. Tsang, *Phys. Rev.* **157** (2), 417 (1967)
- [29] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley and sons, New York (1975)
- [30] Das and Hahn, *Solid Stat. Phys.*, Supplement 1, 1 (1958)
- [31] C. A. Meriles, S. C. Pérez and A. H. Brunetti, *Phys. Rev.* **B 54** (10), 7090 (1996)
- [32] C. A. Meriles, S. C. Pérez, A. E. Wolfenson and A. H. Brunetti, *J. Chem. Phys.* **110** (15), 7392 (1999)
- [33] S. C. Pérez, A. E. Wolfenson and M. J. Zuriaga, *Solid State NMR* **57-58**, 39 (2014)
- [34] S. C. Pérez and A. E. Wolfenson, *Solid State NMR* **41**, 68 (2012)

- [35] S. C. Pérez, M. J. Zuriaga, P. Serra, A. E. Wolfenson, P. Negrier and J. L. Tamarit, *J. Chem. Phys.* **143**, 134502 (2015)
- [36] H. Bayer, *Z. Physik* **130**, 227 (1951)
- [37] R. C. Brown, *J. Chem. Phys.* **32**, 166 (1960)
- [38] M. H. Cohen and F. Reif, *Sol. Stat. Phys.* **5**, 321 (1957)
- [39] D. E. Woessner and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **39**, 440 (1963)
- [40] R. Zamar and C. Gonzales, *Phys. Rev.* **B 51**, 932 (1995)
- [41] S. Alexander and A. Tzalmona, *Phys. Rev.* **138**, A845 (1965)
- [42] C. A. Meriles, S. C. Pérez and A. H. Brunetti, *J. Chem. Phys.* **107**, 1753 (1997)
- [43] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press INC., San Diego (1990)
- [44] D. Pusiol, *Movimientos moleculares semi-externos y su influencia en la resonancia cuadrupolar nuclear: el caso de los X-C₆H₄-SO₂L*, Tesis Doctoral, FaMAF - UNC, Córdoba (1982)
- [45] A. P. Bussandri and M. J. Zuriaga, *J. Mag. Res.* **131**, 224 (1998)
- [46] H. Chihara, NQRS database 1992.
- [47] J. C. Van Miltenburg, A. Alvarez-Lorena, M. Labrador, L. Palacios, J. Rodriguez-Romero, E. Tauler and E. Estop, *Termochimica Acta.* **273**, 31 42 (1996)
- [48] H. Serrano-Gonzales, K. D. M. Harris, S. J. Kitchin, A. Alvarez-Lorena, E. Estop, X. Alcobe. E. Tauler and M. Labrador, *J. Solid State Chem.* **143**, 285 (1999)
- [49] B. F. Mentzen, *Mater. Res. Bull.* **27**, 953 (1992)
- [50] H. Langen* and W. Müller-Warmuth, *Z. Naturforsch* **46 a**, 1123 (1991)
- [51] A. M. I. Ahmed and D. R. G. Eades, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **68**, 1623 (1972)
- [52] D. Gerhard, A. Hellwey, I. Merke, W. Stahl, M. Baudelet, D. Petitprez and G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* **220**, 234 (2003)
- [53] S. Jurga, *Phys. Stat. Sol.* **81**, 77 (1984)
- [54] H. Ishida, R. Ikeda and D. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **86**, 1003 (1982)
- [55] N. Pislewski, J. Tritt-Got and R. Jakubas, *Solid State Nuc. Mag. Res.* **3**, 293 (1994)

- [56] B. Nogaj, J. Wasicki, M. Mendlikowska-Humerczyk, A. Glaser and R. Utrecht, *Appl. Mag. Res.* **15**, 227 (1998)
- [57] J. Szeftel and H. Alloul, *Phys. Rev. Lett.* **34** (11), 657 (1975)
- [58] K. Handrich and J. Resch, *Phys. Stat. Sol. B* **108** (1), K57 (1975)
- [59] F. Devreux and L. Mailer, *Phys. Rev. B* **54**, 10 7090 (1996)
- [60] A. D. Gordeev, A. N. Osipenko and G. B. Soifer, *Crystallography Reports* **46** (6), 1000 (2001)

Agradecimientos

Durante todo el transcurso de mi carrera estuve acompañada por muchas personas importantes, algunas que siempre estuvieron y otras que me fui cruzando en el camino y comenzaron a formar parte de mi vida. Todas ellas hicieron de esta etapa de mi vida algo muy especial, y por eso quiero aprovechar este espacio para agradecerles.

A Clyde, por su gran dedicación, no sólo conmigo durante este año sino con todos mis compañeros desde nuestros primeros pasos en la Física Experimental, allá por segundo año, y por todo lo que aprendí de ella y que espero poder seguir aprendiendo.

A Clemar, Alberto y Mariano, por ofrecerme su ayuda desinteresada siempre que lo necesitara.

A mis amigos y compañeros, que siempre estuvieron apoyándome y con quienes compartí tantos momentos increíbles, en especial a Belén, Agustín, Javier, Diego y Andrés.

A mis padres, Guillermo y Viviana, que siempre me apoyaron y nunca se alejaron de mi lado, a pesar de las adversidades de la vida.

A mi hermano Bruno, que lo adoro y da alegría a mis días siempre.

A Rami, que me acompañó desde el principio en cada paso que di.