

Università degli Studi di Pisa
Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Fisica

Spettroscopie Lineari e non Lineari
di Risonanza Paramagnetica Elettronica
in Mesofasi Polimeriche

tesi di laurea di
Laura Andreozzi

professor Marco Giordano, relatore

professori Erseo Polacco
e Nicolò Beverini, controrelatori

Anno accademico 1990/91

Tesine

Soppressione dell'emissione spontanea di atomi in cavità
Prof. Erseo Polacco, relatore

Il buco dell'ozono e tecniche di misura
Prof. Sergio Rosati, relatore

La metrica con simmetria sferica nelle coordinate di Lemaître
Prof. Roberto Vergara Caffarelli, relatore

INDICE

Indice	v
Introduzione	ix
Ringraziamenti	xv
 1-Materiali Polimerici	 1
1.1 Generalità sui materiali polimerici	3
1.2 Polimeri liquido cristallini: generalità e transizioni di fase	18
1.3 Polimeri liquido cristallini	31
1.4 Campi magnetici e mesofasi liquido cristalline polimeriche	42
 2-Spettroscopie di Risonanza Magnetica Elettronica	 53
2.1 Spettroscopia Lineare	55
2.2 Spettroscopie non Lineari	74
 3-Calcolo di Forme di Riga ESR	 83
3.1 Programma Polveri	85
3.2 Analisi Spettri Polveri	91
3.3 Programma Moto Lento	99
3.4 Lo Spettro Convergente	107
 4- Apparatì Sperimentali	 115
4.1 Spettrometro ESR	117
4.2 Spettrometro LODESR	120
4.3 Microscopia Ottica	122
4.4 DSC: Calorimetria Differenziale a Scansione	125
 5-Misure e Discussione	 131
5.1 Materiali	133
5.2 Misure di Calorimetria Differenziale e Microscopia Ottica	139
5.3 Proprietà Orientazionali di Polimeri Liquido Cristallini	145
in elevati Campi Magnetici: Effetti della Concentrazione e della Dimensione dei Campioni	
5.4 Proprietà Riorientazionali	156

5.5 Risultati Sperimentali in Regime di Moto Ultralento	160
5.6 Regime di Moto Lento: Risultati Sperimentali	165
5.7 Spettroscopia LODESR: Metodologia e Risultati Sperimentali	179
5.8 Conclusioni	197
Appendice	201
Bibliografia	207

INTRODUZIONE

La crescente attenzione rivolta ai materiali polimerici nasce, da un punto di vista teorico, dall'interesse verso lo studio della transizione vetrosa, delle proprietà strutturali e dinamiche e dalla necessità di interpretare in termini microscopici le leggi fenomenologiche, da un punto di vista applicativo dalla possibilità di ottenere materiali con caratteristiche specifiche.

I polimeri liquido cristallini, che presentano tipiche proprietà polimeriche associate con le anisotropie caratteristiche delle mesofasi di basso peso molecolare, si candidano, per esempio, per la realizzazione di fibre e materiali ad alto modulo, dispositivi di memoria, filtri selettivi.

In questa tesi è stato affrontato lo studio di materiali polimerici liquido cristallini di nuova sintesi con tecniche di risonanza paramagnetica elettronica lineare e non lineare e le tecniche ausiliarie di microscopia ottica e calorimetria differenziale a scansione.

Nel capitolo 1 è presentata una descrizione dei processi di polimerizzazione e di alcune delle proprietà generali dei materiali polimerici. Successivamente è descritta la transizione vetrosa, caratteristica dei materiali polimerici, ed è fornita una classificazione generale delle mesofasi. L'attenzione è quindi rivolta alla descrizione dei materiali polimerici liquido cristallini, alla definizione del grado e del tipo di ordine presente e sono brevemente illustrate alcune delle teorie sviluppate per lo stato liquido cristallino in sistemi polimerici. La descrizione degli effetti di un campo magnetico orientante su un sistema liquido cristallino conclude il capitolo. A causa del diamagnetismo generalmente presente nei sistemi polimerici liquido cristallini, gli studi di risonanza paramagnetica elettronica sono condotti disciogliendo opportune sonde paramagnetiche nella matrice polimerica e analizzandone la forma di riga; in particolare è stato scelto il colestano, un nitrossido che, per la sua geometria, è in grado di "sentire" il grado di ordine presente nella mesofase ospite.

Il capitolo 2 è dedicato al fenomeno della risonanza paramagnetica elettronica. E' fornita una classificazione dei possibili regimi dinamici riorientazionali e sono illustrati i rispettivi approcci teorici utilizzati per l'analisi delle forme di riga della spettroscopia ESR. Dopo aver brevemente illustrato i problemi incontrati dalla spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica lineare nello studio di sistemi che presentano scale temporali rallentate, come i sistemi polimerici

caratterizzati da elevata viscosità, e la necessità di introdurre tecniche in grado di superarli, è fornita una descrizione delle spettroscopie di risonanza magnetica elettronica non lineare LODESR e DOMESR. In particolare, l'attenzione è focalizzata sulla tecnica LODESR, che è stata utilizzata nel corso di questo lavoro nello studio delle proprietà dinamiche dei sistemi di interesse.

Il capitolo 3 presenta lo studio di forme di riga ESR effettuato nei regimi di moto riorientazionale di interesse: lento ed ultralento. L'analisi dell'andamento della forma di riga nel caso di regime dinamico ultralento è stato effettuato utilizzando un programma messo a punto appositamente. Dopo aver descritto teoricamente la forma di riga nel caso di campioni isotropi e nel caso di campioni in cui è presente ordine liquido cristallino a lungo range, sono presentati i risultati teorici ottenuti per le forme di riga e una guida pratica per l'analisi teorica di spettri sperimentali, isotropi ed orientati, in tale regime di moto. Lo studio delle forme di riga prosegue nel caso di regime di moto lento utilizzando un preesistente programma di simulazione. Dopo aver fornito breve illustrazione delle caratteristiche teoriche del programma per la comprensione dei parametri di ingresso e dei problemi incontrati nella simulazione teorica di spettri di moto lento, sono studiate le proprietà di convergenza dello spettro ESR in funzione dei parametri di ingresso.

Il capitolo 4 è dedicato alla descrizione degli apparati di misura utilizzati nel corso di questa tesi. Inoltre, nel caso delle tecniche ausiliarie di microscopia ottica e calorimetria differenziale a scansione (DSC), sono forniti gli elementi teorici e descrittivi di queste tecniche di misura, con particolare attenzione alla caratteristiche presentate nello studio di sistemi polimerici liquido cristallini.

Infine, il capitolo 5 comprende i risultati sperimentali ottenuti e la discussione. Dopo una descrizione dei materiali utilizzati, i risultati della caratterizzazione ottenuta con la microscopia ottica e la DSC sono presentati e discussi. Particolare attenzione è stata riposta all'andamento del grado di cristallizzazione dei campioni in funzione della storia termica a cui sono stati sottoposti.

Lo studio è proseguito con l'indagine, per campioni macroscopicamente isotropi, delle proprietà orientazionali in presenza di elevati campi magnetici, e, per campioni macroscopicamente ordinati, delle proprietà riorientazionali a diverse temperature. Nel primo caso è stata individuata, per piccoli campioni, una procedura orientazionale standard, nel secondo è stato verificato un andamento dei tempi di riorientazione analogo a quello dei sistemi liquido cristallini di basso

peso molecolare.

Una prima caratterizzazione microscopica dei materiali polimerici è stata effettuata analizzando spettri ESR in regime di moto ultralento. In tal modo, sono state ottenute informazioni sulla distribuzione orientazionale a bassa temperatura (parametro d'ordine microscopico) ed il valore delle componenti dei tensori magnetici della sonda disciolta nei vari solventi. Informazioni sulla dinamica della sonda paramagnetica, che non sono accessibili in regime di moto ultralento dalla spettroscopia ESR, sono state ottenute dall'analisi di spettri ESR in regime di moto lento. Simulazioni di spettri sperimentali hanno fornito l'andamento con la temperatura sia del parametro d'ordine microscopico sia dei tempi di correlazione della sonda paramagnetica disciolta nella fase polimerica. Nel caso indagato, il valore del parametro d'ordine microscopico a basse temperature è risultato superiore a quello dei composti di basso peso molecolare, a causa dell'influenza dello scheletro polimerico sull'ordine della mesofase. Nei casi analizzati, l'andamento del tempo di correlazione con la temperatura in scala logaritmica ha mostrato andamenti alla Arrhenius o andamenti ben riproducibili da una funzione lineare in $1/T-T_0$, quest'ultimo essendo tipico di matrici vetrose.

La spettroscopia di doppio irraggiamento LODESR in spazzata di frequenza si è rivelata estremamente sensibile ai dettagli della dinamica della sonda paramagnetica in regime di moto ultralento, riducendo inoltre i problemi connessi, in tali regimi di moto, con l'allargamento disomogeneo.

Misure preliminari del tempo di rilassamento longitudinale in funzione della temperatura sono state effettuate su un campione polimerico nematico a catena principale. L'andamento di T_1 in funzione della temperatura ha mostrato la sensibilità di questa tecnica alle variazioni di dinamica della sonda legate alla natura della fase ospite.

Considerazioni sui termini che determinano i processi di rilassamento spin-reticolo hanno permesso di estendere uno schema teorico, sviluppato precedentemente per un sistema di spin $S=1/2$ ed in cui il bagno termico è descritto non fenomenologicamente, a radicali liberi di tipo nitrossido. In questo schema, per regime di moto lento, i valori di T_1 risultano direttamente proporzionali al tempo di correlazione. Ciò ha permesso, tra l'altro, di confrontare gli errori sulla misura di T_1 , ottenuta con la spettroscopia LODESR, e quelli sul tempo di

correlazione, ottenuti con le simulazioni di moto lento degli spettri ESR corrispondenti, evidenziando la difficoltà di estrarre con la spettroscopia lineare informazioni precise nei regimi di moto più lento.

Indagini con la tecnica LODESR sono proseguite su un campione polimerico nematico a catena laterale, che presenta temperature caratteristiche inferiori.

Risultati rilevanti sono stati ottenuti sottoponendo il campione a storie termiche differenti. Misure di calorimetria differenziale eseguite su campioni sottoposti alle stesse storie termiche hanno permesso di misurare il grado relativo di cristallizzazione in funzione del processo di invecchiamento. Nel caso in cui il campione era invecchiato, l'andamento ottenuto in funzione della temperatura per il tempo di correlazione della sonda dalla spettroscopia LODESR in spazzata di frequenza è quello di un processo attivato alla Arrhenius con doppia attivazione. D'altra parte, per campioni non invecchiati, il tempo di correlazione della sonda paramagnetica presenta un andamento lineare in $1/T-T_0$ tipico di sistemi vetrosi, in ottimo accordo con la legge fenomenologica di Vogel-Fulcher ottenuta da misure macroscopiche di viscosità.

Parte dei risultati ottenuti nel corso di questo lavoro di tesi sono stati presentati in vari congressi internazionali e nazionali e sono inseriti in lavori già pubblicati o in corso di stampa.

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare il mio relatore, prof. Marco Giordano che è stato per me guida insostituibile nel mio lavoro.

Inoltre ringrazio il Prof. Emo Chiellini del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale ed il Prof. Pierluigi Magagnini del Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali per la preziosa collaborazione e la continua disponibilità dimostratami.

Alle altre molte persone che nel corso del tempo mi hanno incoraggiato fornendomi un aiuto pratico e morale sia nei problemi quotidiani che professionali va il mio riconoscente ringraziamento.

In particolare, ringrazio i miei figli Federico e Giulia, mio fratello Mario e mio marito Fabrizio che mi hanno consentito, non senza sacrifici personali, di terminare il mio corso di studi.

CAPITOLO 1

MATERIALI POLIMERICI

1.1-GENERALITA' SUI MATERIALI POLIMERICI

Sviluppo Storico.

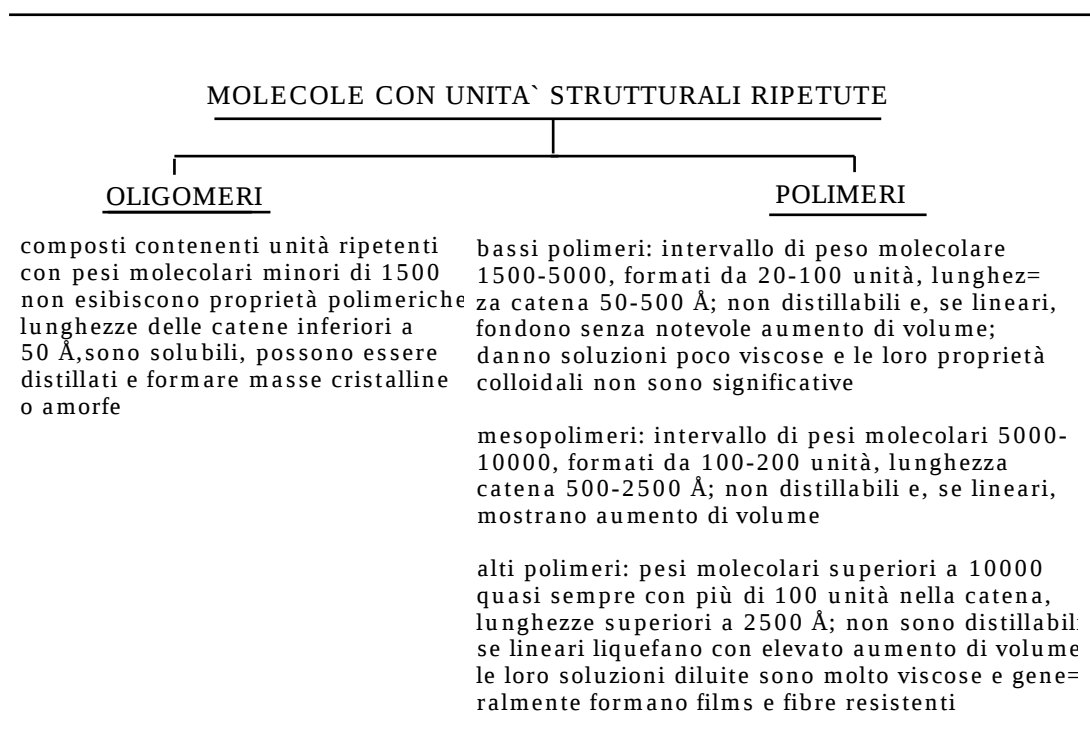
La possibilità di congiungere molecole a basso peso molecolare per formare macromolecole a catena lunga, o polimeri, si è realizzata molto tempo prima che nascesse la scienza dei polimeri. Rileggendo con le attuali conoscenze la letteratura, si trovano riportati, senza che l'autore ne fosse consapevole, parecchi esempi di polimerizzazione. Per esempio, Regnault (M.V. Regnault, 1838) descrisse lo sviluppo di turbolenze e il deposito di piccole quantità di polvere bianca non cristallina quando il cloruro di vinilidene era esposto alla luce del sole. [Possiamo dedurre che Regnault abbia probabilmente sintetizzato il poli(vinilidencloruro) che è oggi un polimero di interesse commerciale]. Ma, all'epoca, le tecniche sperimentali non erano in grado di caratterizzare tali sostanze e neanche la comprensione teorica del legame chimico era stata sufficientemente sviluppata. Dagli inizi del ventesimo secolo, particolari reazioni di certe molecole alla luce e al calore diventarono una importante branca della chimica organica. Procedure standard di chimica organica furono usate per caratterizzare i prodotti, ma reali progressi erano ostacolati dalla mancanza di qualsiasi conoscenza fondamentale della struttura di questi materiali. Circa fino al 1930, il punto di vista generalmente accettato era che queste molecole, apparentemente grandi, fossero in realtà aggregati colloidali di molecole più piccole tenute insieme in una struttura micellare da forze secondarie. Una nuova teoria, sviluppata nelle ormai classiche pubblicazioni di H. Staudinger (H. Staudinger, 1926 a) e b)) (premio Nobel nel 1953 per lo sviluppo della chimica macromolecolare), postulò che queste molecole erano in realtà lunghe sequenze di unità strutturali più piccole tenute insieme da legami covalenti per formare la lunga catena o macromolecola. La storia dello sviluppo di questo nuovo modello, ora accettato, è ben documentata nella raccolta di lavori di H. Staudinger (H. Staudinger, 1961). Non appena fu individuato il concetto di catena polimerica, i chimici teorici iniziarono ad indagare questo campo da un punto di vista fondamentale. Nel 1930, Kuhn sviluppò la prima applicazione della statistica al problema polimerico, derivando la relazione che esprime la distribuzione dei pesi molecolari nell'ipotesi che il legame tra unità si scinda casualmente. Da qui in poi

l'approccio statistico ha assunto un ruolo dominante nella trattazione di strutture polimeriche, reazioni e proprietà fisiche dei polimeri. Nel 1934, Guth e Mark (E. Guth e H. Mark, 1934) e Kuhn (W. Kuhn, 1934) pubblicarono indagini teoriche che fornirono il substrato per un approccio a problemi come l'alta viscosità mostrata da soluzioni diluite di polimeri ad alto peso molecolare, doppia rifrazione di flusso ed elasticità gommosa (W. Kuhn, 1936). Dal 1930 in poi ci furono molti progressi: fu sintetizzato il polietilene nel '32, nel '34 Carothers sintetizzò il nylon e pubblicò una serie di lavori sulle reazioni di policondensazione (W.H. Carothers, 1929; 1940). Dopo la seconda guerra mondiale la ricerca sia di tipo fondamentale che applicata nella formulazione e nell'utilizzo di nuovi materiali alternativi a prodotti naturali subì un notevole impulso di cui tutt'oggi ne avvertiamo gli effetti. La ragione di questa straordinaria crescita non è soltanto nella ricerca di mercati più vasti per le industrie (plastiche), ma soprattutto nella possibilità di ideare e modulare la struttura polimerica fino ad ottenere proprietà desiderate nel prodotto finito.

Nomenclatura e classificazione.

Il termine polimero, che deriva dal greco πολὺν + μέρος = molto meros=pezzo, implica che il numero di parti (-meri) unite nel composto sia sufficientemente elevato (poli-) affinché siano ottenuti certi valori di minima nelle proprietà chimiche e fisiche. Non c'è un soddisfacente metodo per determinare il valore limite del numero di segmenti in una molecola prima che possa essere classificata come polimero, perchè le unità strutturali (o monomeri) variano in peso e in dimensione molecolare. La difficoltà di classificazione nasce dal fatto che la transizione delle proprietà da non polimeriche a polimeriche è graduale con l'incremento del peso molecolare. Tuttavia si possono fare alcune generalizzazioni, e la prima suddivisione è fra oligomeri (W.H. Carothers e al., 1930) e polimeri:

- 1) il termine oligomero (oligon=poco) è generalmente impiegato per molecole che contengono unità ripetenti ma hanno pesi molecolari minori di 1500; non sono polimeri perchè hanno pochi monomeri e non esibiscono proprietà polimeriche.
- 2) i polimeri veri e propri si possono ulteriormente suddividere in polimeri a basso peso molecolare con peso molecolare massimo 5000, polimeri ad alto peso molecolare con peso molecolare di almeno 10000 fino ad alcuni milioni e mesopolimeri il cui peso molecolare assume valori intermedi:



Schema 1.1

L'Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata (IUPAC) (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1952) ha adottato una nomenclatura, accettata internazionalmente, nel campo della scienza dei polimeri.

Il termine macromolecola è un termine generale che investe tutte le grandi molecole, il termine polimero è ristretto a strutture che sono almeno approssimativamente multiple di una unità a basso peso molecolare (monomero).

Un polimero può inoltre essere specificato come segue:

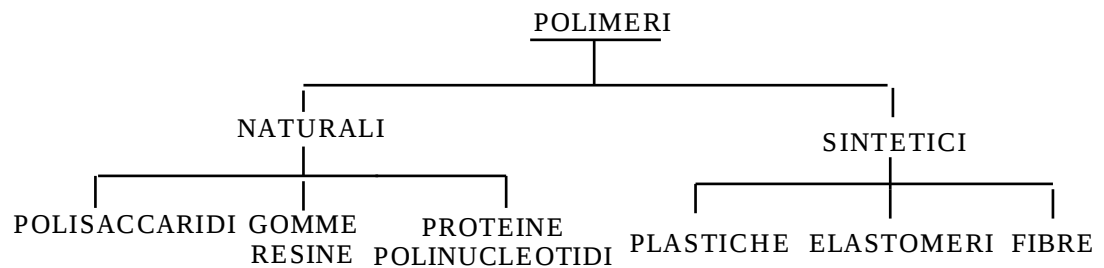
- omopolimero: catene costituite da un singolo tipo di monomero
- copolimero: catene costituite da due differenti unità monomeriche in sequenza generalmente irregolare
- terpolimero (ecc.): catene costituite da tre differenti unità monomeriche in sequenza irregolare (ecc.)

I copolimeri possono inoltre essere suddivisi in:

- copolimeri statistici in cui la distribuzione dei due monomeri è essenzialmente casuale
- copolimeri alternanti costituiti da sequenze regolarmente alternate delle due unità monomeriche lungo la catena

- copolimeri a blocchi formati da sequenze di blocchi delle due unità monomeriche
- copolimeri ad innesto in cui blocchi di un monomero sono innestati sullo scheletro dell'altro come ramificazione.

Una classificazione dei polimeri come materiali può essere fatta secondo lo Schema 1.2:



Schema 1.2

I polimeri naturali sono molto più complessi dei sintetici che saranno gli unici presi qui in considerazione.

La definizione di appartenenza a una di queste categorie per un materiale si può ottenere osservandone l'andamento del grafico sforzo-deformazione (L.Landau e E.Lifchitz, 1967; J.L. Rutherford e N.Brown, 1980).

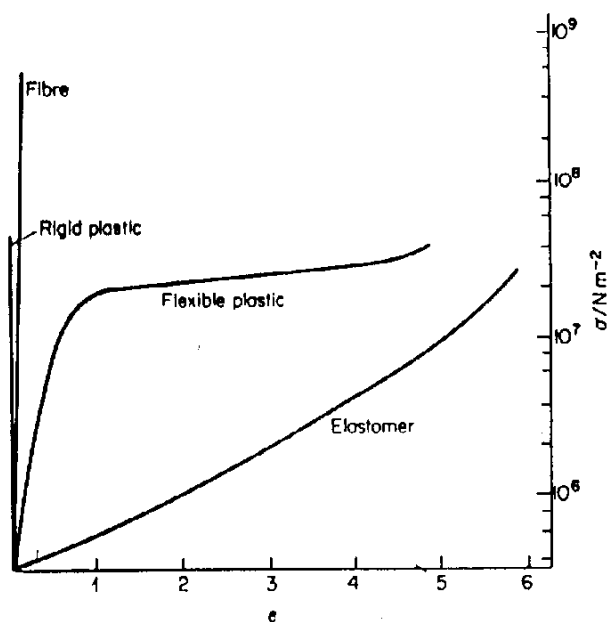


Figura 1.1 Tipico grafico sforzo-deformazione (σ - e) di una plastica rigida, una fibra, una plastica flessibile ed un elastomero

i) gli elastomeri o gomme sono materiali macromolecolari che esibiscono un lungo intervallo di elasticità a temperatura ambiente. Sono caratterizzati inizialmente da un basso modulo elastico di stiramento nell'intervallo 10^6 - 10^7 dine/cm² e da un grado di allungamento elevato quasi istantaneamente completo e reversibile. Riducendo la temperatura l'elastomero diventa fragile.

ii) la fibra è definita come materiale che presenta elevato rapporto lunghezza/spessore e che è composta principalmente da molecole lineari orientate longitudinalmente. Le fibre sono caratterizzate da un iniziale alto modulo nell'intervallo 10^{10} - 10^{11} dine/cm² e presentano basso grado di estensibilità dell'ordine del 10 o 20%. Parte di questo allungamento è permanente, parte mostra un recupero ritardato e parte ha un recupero di tipo elastico. Le proprietà meccaniche delle fibre sono indipendenti da T su un largo intervallo di temperatura da circa 0°C a 150°C, in dipendenza della fibra considerata.

iii) le plastiche sono polimeri con un modulo elastico iniziale che varia da 10^8 a 10^9 dine/cm². Presentano anche un vasto intervallo di deformabilità fino al 200%, specialmente a temperature elevate. Parte di questa deformabilità è reversibile, mentre la restante è permanente. La viscosità, l'estensibilità, il modulo di elasticità sono funzioni della temperatura e sono responsabili della natura plastica del polimero.

Questa classificazione dei polimeri sintetici non va intesa in senso rigoroso: in realtà non esiste una netta linea di divisione tra i gruppi. Un polimero normalmente usato come fibra può diventare una buona plastica se non si tenta di filarla. Analogamente una plastica, messa in condizioni opportune (a temperature superiori a T_g e reticolata), può diventare un ottimo elastomero. In generale, classificando gomme, plastiche e fibre si fa riferimento essenzialmente alla loro principale applicazione tecnologica in condizioni di lavoro standard. Altri metodi di classificazione possono essere adottati, basati sulla struttura microscopica della fase condensata o su proprietà fisiche del materiale stesso. In particolare, polimeri che esibiscono fasi liquido cristalline hanno recentemente acquistato considerevole interesse per lo sviluppo di nuove tecnologie. La combinazione, infatti, di proprietà polimeriche e proprietà liquido cristalline apre la possibilità di utilizzare tali materiali avanzati non solo nella produzione di fibre ad alto modulo ma anche, per esempio, nel campo della elettroconduzione, della fotoconduzione, nella costruzione di dispositivi a memoria reversibile, di

membrane e materiali compositi (T. Scheffer, 1975; H. Finkelmann e al., 1981; I. Terada e al., 1982; V.P. Shibaev e al., 1983; S. Washizu, 1983; L.L. Chapoy e al., 1983; T. Kaijyama e al., 1983; E.P. Raynes, 1983; S. Yamakawa e al., 1984; H.J. Kock e al., 1985; F. Kahn, 1985; J.M. Gilli e al., 1985; N. Koide, 1986; R. Simon e H.J. Coles, 1986)

Polidispersità, distribuzione dei pesi molecolari

La formazione di un polimero, sia sintetico che naturale, è il risultato di una serie di eventi casuali in cui le unità monomeriche sono unite insieme a formare molecole di grandi dimensioni. Tuttavia non c'è nessun polimero omodisperso in cui cioè le molecole sono tutte strettamente della stessa dimensione, o, in altre parole, che abbiano lo stesso grado di polimerizzazione. Accanto a molecole molto grandi il polimero può contenere molecole relativamente piccole e di dimensioni intermedie. Quindi i polimeri sono tutti più o meno eterogenei rispetto alla massa molecolare: sono polidispersi. Perciò, piuttosto che da un singolo peso molecolare, il polimero è meglio caratterizzato da una distribuzione di pesi molecolari (P.J. Flory, 1953; D.J. Pollock e R.F. Kratz, 1980) di cui un tipico esempio è mostrato in Figura 1.2

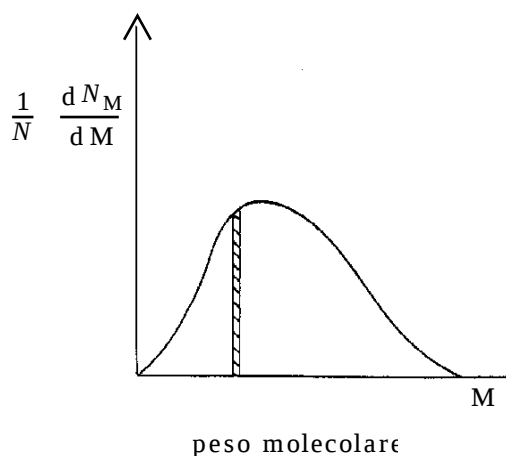


Figura 1.2 Funzione di distribuzione di pesi molecolari idealizzata

Per descrivere completamente la distribuzione, sono necessari i momenti. Il peso molecolare medio numerale M_n è definito come il peso medio di una macromolecola riferito all'unità di massa atomica. Espressioni di uso frequente sono $M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / M_i)} = w_T / N$, con n_i numero di molecole dell' i -ma frazione di molecole tutte di peso molecolare M_i e w_i peso della i -ma frazione.

Il secondo momento del peso molecolare è il peso molecolare del peso medio e la sua definizione è la media pesata $M_w = \sum w_i M_i / \sum w_i = \sum X_{w_i} M_i$ con forma corollaria $\sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i$.

M_w è sempre maggiore di M_n per un materiale polidisperso, solo nel caso di un materiale monodisperso $M_w = M_n$. Il valore del rapporto M_w / M_n , detto indice di eterogeneità (grado di dispersione), è un parametro impiegato frequentemente per descrivere la relativa polidispersità di un polimero. Un altro metodo per descrivere la lunghezza di un polimero è di misurare il grado medio di polimerizzazione, medio numerale $\bar{x}_n$ o medio ponderale $\bar{x}_w$, che rappresenta il numero di unità monomeriche o di residui nella catena dato da $x = M / M_0$ con M_0 massa del monomero ed M una appropriata media (M_n o M_w) che ne determina il valore.

I momenti di ordine superiore forniscono ulteriori descrizioni della distribuzione. Il primo di essi è chiamato in modo generico peso molecolare medio Z (M_Z) e gli altri di grado superiore $Z+1$, $Z+2$... Ognuno di essi è diviso per il momento immediatamente inferiore in modo da mantenere unità lineari nel peso molecolare. Allora $M_Z = \sum n_i M_i^3 / \sum n_i M_i^2$, $M_{Z+1} = \sum n_i M_i^4 / \sum n_i M_i^3$ ecc.

Aspetti generali dei processi di polimerizzazione.

Per quanto convenzionali od insolite possano essere, tutte le sintesi di polimeri da monomeri sono casi speciali di due unici meccanismi di formazione: la polimerizzazione per addizione e la polimerizzazione per condensazione.

Questa classificazione dei processi di formazione dei polimeri fu proposta da Carothers (W.H. Carothers, 1940) nel 1929 sulla base della seguente distinzione: la policondensazione da un prodotto polimerico con composizione differente da quella del monomero iniziale (ed è quindi accompagnata dallo sviluppo di composti a basso peso molecolare), la poliaddizione dà per risultato un prodotto che ha la stessa composizione del monomero da cui è derivato. Flory (P.J. Flory, 1953) ha mostrato più tardi che la definizione di Carothers non è abbastanza esauriente, fornendo esempi di casi anomali di policondensazioni che non corrispondono alla definizione data. Una appropriata classificazione del processo di formazione del polimero sarà allora basata sul meccanismo specifico di crescita della catena.

In una poliaddizione i siti reattivi si trovano soltanto alla fine della catena polimerica, e la catena cresce per la reazione del sito reattivo col monomero. Ogni atto di crescita della catena implica la scomparsa di un monomero e la

rigenerazione del sito reattivo alla fine della catena, sicché il numero dei siti reattivi prima e dopo la reazione rimane costante.

Per caratterizzare la policondensazione è necessario definire la funzionalità del monomero: col termine funzionalità si intende il numero di siti reattivi presenti: monomeri bifunzionali formano macromolecole lineari, monomeri polifunzionali possono generare molecole ramificate in grado di svilupparsi in networks tridimensionali contenenti branches e crosslinks. La policondensazione è un processo che implica una interazione chimica tra composti bi- e poli-funzionali, in contrasto alla reazione tra sito reattivo della catena e monomero caratteristica della poliaddizione. La propagazione della catena polimerica procede per interazione dei siti reattivi, cioè di quella parte di monomero che partecipa alla reazione e ne risulta alterata, ed ogni atto implica partecipazione e scomparsa di due siti reattivi.

Polimerizzazione per addizione

Il meccanismo completo di polimerizzazione procede in tre stadi distinti:

- a) inizio: creazione del centro attivo che agisce come propagatore della catena
- b) propagazione: crescita della catena con un meccanismo cinetico caratterizzato da una lunga sequenza di eventi identici
- c) terminazione: interruzione della crescita della catena per neutralizzazione o trasferimento del centro attivo (o sito reattivo).

I dettagli di questi stadi differiscono notevolmente in dipendenza del tipo di iniziatore prescelto, ed è l'iniziatore che determina il carattere del centro attivo: radicale libero, anione, catione (P.J. Flory, 1953; H.V. Boeing, 1973). Lunghe catene sono ottenute facilmente da monomeri non saturi del tipo $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ dove la speciale reattività del legame p nel doppio legame carbonio-carbonio li rende capaci di riarrangiarsi se opportunamente attivati.

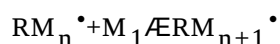
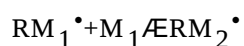
i) Polimerizzazione radicalica

Un radicale libero è una specie atomica o molecolare in cui è stato modificato il normale sistema di legami in modo che alla nuova struttura rimanga associato un elettrone spaiato. Il radicale $\text{R}^\bullet$ può reagire con un monomero e produrre in condizioni opportune una catena macromolecolare $\text{R}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CHR}_1 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CHR}_1^\bullet$.

Radicali liberi si possono formare attraverso vari meccanismi:

a) decomposizione termica; b) esposizione a luce ultravioletta: l'ultravioletto produce scissione della molecola assorbente e dà luogo a due monoradicali $I \rightarrow 2R^\bullet$ (I=iniziatore); c) esposizione a radiazione ionizzante: raggi α , β , γ e X causano espulsione di un elettrone, dissociazione e la cattura di e^- per produrre radicali: espulsione $C \rightarrow C^+ + e^-$, dissociazione $C^+ \rightarrow A^\bullet + Q^+$, cattura di e^- $Q^+ + e^- \rightarrow Q^\bullet$; d) decomposizione omolitica: molecole organiche contenenti legami covalenti instabili (le più comuni sono i composti azo e i perossidi) si decompongono creando due centri radicalici neutri: nei perossidi, per esempio, $R-O-O-R_1 \rightarrow R-O^\bullet + R_1-O^\bullet$.

Non appena un radicale reagisce con un monomero, inizia la propagazione della catena. La reazione procede per l'interazione dell'elettrone a spin spaiato con l'elettrone p dell'olefina ($CH_2=CR_1R_2$) per formare un legame covalente con uno dei due atomi di carbonio e un elettrone spaiato sull'altro. Si forma così un polimero lineare.



con M molecola monomerica, $R_n^\bullet$ catena polimerica in crescita con n unità strutturali e centro attivo.

In teoria la catena dovrebbe continuare a propagarsi finché non siano consumati tutti i monomeri presenti, ma i radicali liberi sono specie molto reattive e reagiscono molto rapidamente formando legami covalenti inerti. La terminazione della catena in crescita può avvenire in diversi modi: a) interazione di una catena attiva con un radicale iniziatore, b) trasferimento del centro attivo a un'altra molecola, per esempio solvente, iniziatore, monomero c) interazione con impurezze d) interazione di due catene attive. Quest'ultimo meccanismo è il più importante e si distingue in accoppiamento: due catene si combinano a formare una lunga catena, disproporzione: dà luogo a due catene polimeriche inattive.

Cineticamente parlando, la polimerizzazione con radicali liberi è un esempio tipico di reazione a catena (B.H. Mahan, 1971); infatti la reazione generica può esser rappresentata dai tre stadi:

inizio:



propagazione:



terminazione:



Nell'ipotesi di indipendenza della reattività del centro attivo dalla lunghezza della catena polimerica e di stazionarietà della concentrazione di equilibrio dei radicali liberi, semplici trattamenti cinetici (P.J. Flory, 1953) permettono di correlare alle variabili del sistema di reazione, come le concentrazioni dei reagenti e le costanti di velocità dei processi elementari che formano il meccanismo di reazione, le proprietà cinetiche di interesse nella polimerizzazione radicalica, per esempio la velocità di polimerizzazione, la lunghezza cinetica della catena che è il numero medio di monomeri che interagiscono con un centro attivo dal suo inizio fino alla terminazione, il grado di polimerizzazione che dà una misura del numero di monomeri della catena, la distribuzione dei pesi molecolari ecc. L'effetto della temperatura sulle costanti di velocità dei processi elementari e quindi sulle proprietà cinetiche della polimerizzazione radicalica può inoltre essere esplicitato esprimendo le costanti di velocità secondo l'equazione di Arrhenius.

ii) Polimerizzazione ionica.

Nella polimerizzazione di composti insaturi, come i monomeri vinilici, le alternative al carbonio radicalico come centro attivo sono lo ione carbonio e il carbanione. Queste possibilità sono fornite dalla capacità del legame p di reagire in modo differente con diversi tipi di iniziatori per produrre successivamente scissione eterolitica od omolitica.

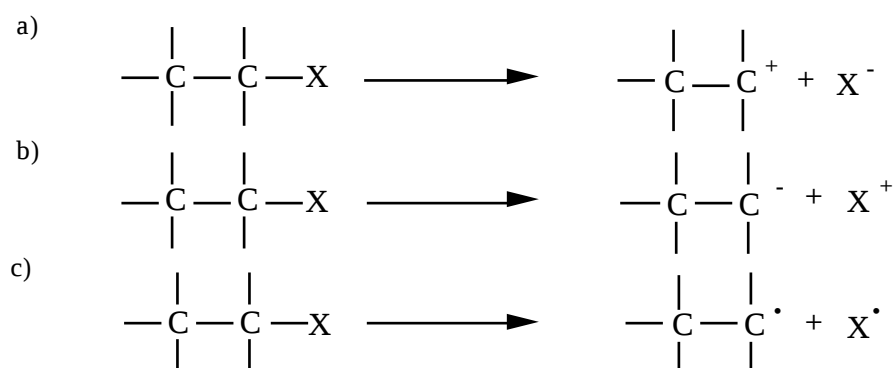


Figura 1.3 a) scissione eterolitica che dà luogo a ione carbonio b) scissione eterolitica che dà luogo al carbanione c) scissione omolitica che produce radicale libero

Nella maggior parte di monomeri $CH_2=CR_1R_2$ di interesse, il gruppo R_1 è H o CH_3 , di

conseguenza la formazione e stabilizzazione di uno ione carbonio o di un carbanione dipende profondamente dalla natura del gruppo R_2 che è classificabile come gruppo accettore (che trattiene un elettrone) o gruppo donore (che cede un elettrone) e che, alterando la negatività della nuvola dell'elettrone p, determina se sarà stabilizzato preferenzialmente un anione, un catione o un radicale libero. Quando gli ioni sono associati ad un controione, anche il solvente esercita una profonda influenza. Infatti, la propagazione della catena dipende dalla separazione dei due ioni e la separazione controlla il modo in cui il monomero si lega alla catena; inoltre, il controione stesso influenza sia la velocità che la stereochimica della reazione. Pur essendo ovvie scelte per la polimerizzazione ionica, molti composti polari e mezzi altamente solvatanti non possono essere usati perchè reagiscono neutralizzando gli iniziatori ionici.

Le reazioni iniziate ionicamente sono molto più complesse che quelle radicaliche: sono molto più veloci, difficili da riprodurre e generano, a bassa temperatura, materiali di alta massa molare con meccanismi spesso difficili da definire. Anche l'analisi cinetica viene complicata dalla presenza di co-catalizzatori che hanno grossa influenza sulla velocità di polimerizzazione. Tuttavia, anche per le polimerizzazioni ioniche è generalmente possibile esprimere le variabili cinetiche di interesse in funzione delle variabili del sistema di reazione e della temperatura. Le poliaddizioni ioniche sono tipiche reazioni a catena che procedono col tipico meccanismo a tre stadi: inizio, propagazione e terminazione della catena.

Un tipo comune di inizio di reazione cationica è $M + I^+ \rightleftharpoons MI^+$ dove I^+ è tipicamente un acido di Lewis forte. Gli iniziatori più importanti sono gli acidi di Lewis MX_n ma non sono particolarmente attivi ed hanno bisogno di un co-catalizzatore SH per poter agire come donori di protoni: $MX_n + SH = [SMX_n]^- H^+$

Il processo di inizio avviene attraverso il trasferimento di un catione dal complesso catalitico al monomero, la crescita della catena procede, in analogia con la polimerizzazione radicalica, per ripetute addizioni monomeriche allo ione carbonio con mantenimento costante del carattere ionico: il meccanismo particolare dipende dal controione, dal solvente, dalla temperatura e dal tipo di monomero. La terminazione può avvenire sia con meccanismo unimolecolare di riassetto delle coppie ioniche oppure con una reazione bimolecolare di trasferimento ad un monomero.

La polimerizzazione di monomeri con gruppi R molto elettronegativi (anionica),

può essere iniziata con due meccanismi: per il primo sono necessarie sostanze tipo XY dove l'anione X^- deve essere in grado di legarsi al doppio legame carbonio-carbonio a formare un carbanione $XY \rightleftharpoons Y^+ + X^-$, $M + X^- \rightleftharpoons MX^-$; il secondo meccanismo, possibile con metalli liberi, in generale alcalini, è un trasferimento diretto di un elettrone dal donore al monomero per formare un radicale anione $X^0 + M = M^- + X^+$.

Reali terminazioni sono assenti nella polimerizzazione carbanionica, ma possono avvenire trasferimenti del sito reattivo al solvente o a monomeri; le impurezze presenti possono rappresentare effettivi meccanismi di terminazione poichè i carbanioni reagiscono rapidamente con acqua, alcool, ossigeno e ne sono neutralizzati.

Polimerizzazione per condensazione

La caratteristica comune di ogni processo di policondensazione è la reazione di monomeri, bifunzionali o polifunzionali, con un altro. Questa definizione non specifica il tipo di reazione, il suo meccanismo od altri aspetti. In termini cinetici le reazioni di policondensazione possono essere di primo, secondo, terz'ordine o anche di ordine frazionario. La complessità della reazione chimica include reazioni che possono essere reversibili o irreversibili, simultanee e consecutive, il meccanismo dell'atto elementare può essere omolitico od eterolitico, il processo può essere esotermico o endotermico, può avvenire in fase solida o liquida e può essere omogeneo od eterogeneo. I vari tipi di reazione applicabili alla propagazione di polimeri per condensazione non includono reazioni a catena, che sono specifiche della poliaddizione. Nella policondensazione può essere usata ogni reazione di sintesi organica od inorganica che abbia per risultato la formazione di un legame tra siti reattivi di monomeri; di conseguenza il numero di reazioni di policondensazione è molto elevato (P.J. Flory, 1953; H.V. Boeing, 1973).

Si possono distinguere diversi tipi di interazione tra monomeri:

- 1) monomeri con siti uguali, tipo ARA, [possibili in reazioni tra molecole dello stesso monomero] $n(ARA) \rightleftharpoons \left(\text{RX} \right)_n + nZ$ dove X è il gruppo legante dei residui delle molecole che hanno reagito e Z è la molecola di sottoprodotto.
- 2) monomeri con siti reattivi diversi, tipo ARB, $n(ARB) \rightleftharpoons \left(\text{RX} \right)_n + nZ$
- 3) monomeri contenenti siti uguali che non reagiscono tra loro ma con altri monomeri contenenti siti uguali $n(ARA) + n(BR'B) \rightleftharpoons \left(\text{XRXR}' \right)_n + nZ$

4) monomeri contenenti siti diversi non interagenti

Il principale aspetto distintivo della crescita della catena nella policondensazione è che gli atti elementari non sono interdipendenti; mentre nella polimerizzazione per addizione la crescita della catena coinvolge reazioni tra n-meri e monomeri soltanto, nelle reazioni di policondensazione le reazioni avvengono tra n-meri ed m-meri e il numero dei siti reattivi diminuisce al crescere del peso molecolare della macromolecola.

La velocità di polimerizzazione è determinata dai meccanismi del processo, dalla struttura elettronica e dalla reattività dei gruppi funzionali. In genere la crescita della catena è interrotta da fattori puramente fisici senza nessun danneggiamento nella reattività del sito. Cause di arresto della crescita possono essere una rapida diminuzione nella velocità di diffusione delle catene molecolari una verso l'altra, esaurimento dei monomeri o del catalizzatore, oppure la formazione di gruppi funzionali non interagenti a entrambi i capi della catena.

Per monomeri bifunzionali, una semplice equazione collega il grado medio di polimerizzazione $\bar{x}_n$ a una quantità p , il grado di reazione, che è definita dalla frazione di gruppi funzionali che hanno subito reazione al tempo t . Semplici approcci statistici permettono di valutare in termini di p la distribuzione dei pesi molecolari mediati sia su numero che su peso. Analoghi, sebbene più complicati, trattamenti sono possibili per monomeri polifunzionali.

Flessibilità della catena: proprietà locali e globali

La flessibilità della catena in polimeri lineari è responsabile di proprietà e fenomeni caratteristici (elasticità, viscosità, dispersione elettrica e meccanica, cristallizzazione..) e determina, in dipendenza del modello di catena assunto, l'approccio teorico alla dinamica polimerica (M. Doi e S. F. Edwards, 1986). I due casi più semplici ed estremi sono quelli di polimero con catena flessibile dove, su scala sufficientemente grande, il polimero appare come un gomitolo (a), oppure quello di catena rigida, dove il polimero si presenta come una bacchetta (b).

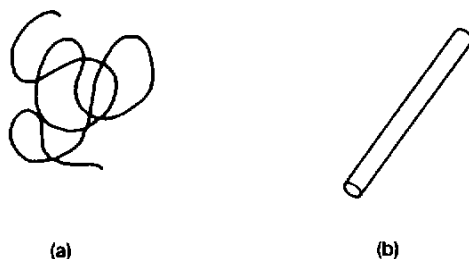


Figura 1.4 a) gomitolo flessibile b) bacchetta rigida

Questi aspetti della catena polimerica possono essere definiti a livello di studio delle variabili di conformazione polimerica (cioè la sua sistemazione tridimensionale geometrica che cambia facilmente per rotazioni intorno ai legami covalenti che ne collegano le unità) come: angoli di legame, lunghezze di legame, struttura dei gruppi laterali, barriere di potenziale, e da considerazioni sulle scale temporali e spaziali di interesse e quelle tipiche polimeriche.

Consideriamo, per esempio, la conformazione $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ nel polietilene (Figura 1.5a)). L'angolo φ tra successivi legami C-C è essenzialmente fissato dalla geometria molecolare, l'angolo f di rotazione intorno al legame C-C è caratterizzato da un potenziale U di interazione tra gruppi laterali che ostacola la rotazione libera.

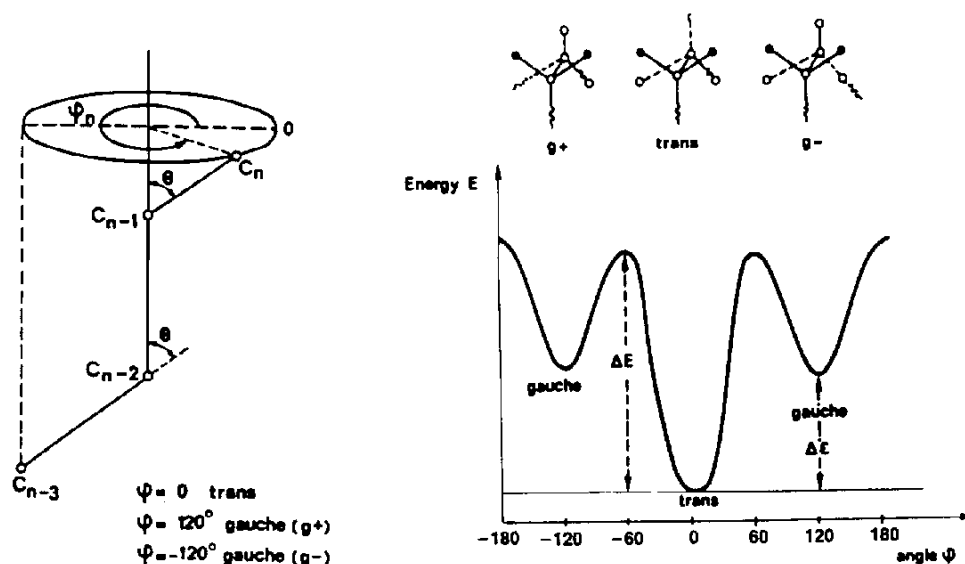


Figura 1.5 a) conformazione della catena del polietilene. b) energia potenziale U tra gruppi successivi in funzione dell'angolo f

In U compaiono tre minimi in corrispondenza delle tre principali configurazioni (trans e gauche) e due parametri d'energia: D_e e D_g (Figura 1.5 b)). D_e è la differenza di energia tra i minimi ed è responsabile della flessibilità statica del polimero, D_g è la barriera di energia che separa i due minimi ed è responsabile della sua flessibilità dinamica.

Sebbene la conformazione trans sia di minima energia, nella catena esisterà una distribuzione di stati gauche e trans governata dal fattore di Boltzmann $\frac{n_g}{n_t} \propto \exp(-D_e/k_B T)$. Il caso $D_e \ll k_B T$ definisce il limite di estrema flessibilità della catena, il peso relativo delle conformazioni trans e gauche è dell'ordine dell'unità e

la catena appare come un gomito flessibile (P.G. de Gennes, 1979). Per valori leggermente superiori di $DE/k_B T$ ci sarà una preferenza nella posizione trans e la catena sarà localmente rigida; tuttavia, scegliendo una scala di lunghezze abbastanza grande, la catena apparirà di nuovo come un gomito flessibile.

Più in generale, ignorando dettagli inferiori a una certa lunghezza caratteristica l_p , detta lunghezza di persistenza (T. Birshtein e O. Ptitsyn, 1966), la catena si presenta continua e flessibile: ogni volta che l_p è molto più piccolo della lunghezza totale L della catena, è sempre possibile scegliere una scala di osservazione in cui la locale rigidità della catena non è osservabile e la catena è ancora flessibile su larga scala. D'altra parte, se l_p è maggiore di L , la catena apparirà una bacchetta rigida su tutte le scale.

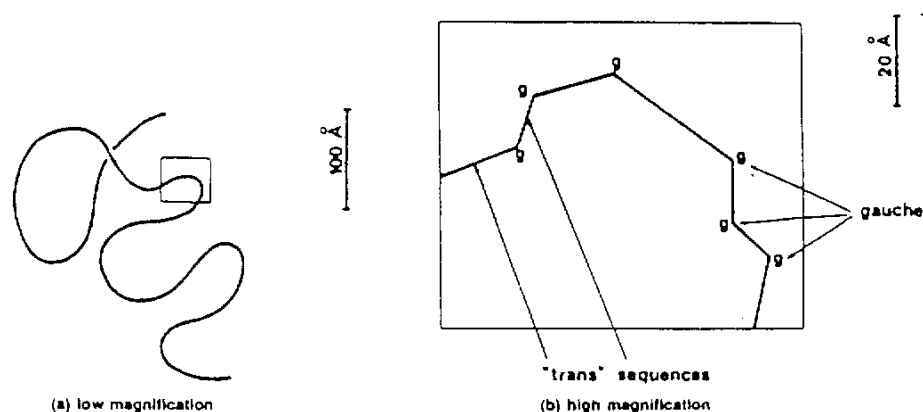


Figura 1.6 a) debole ingrandimento: proprietà globali b) forte ingrandimento: proprietà locali

Due legami successivi della catena possono trovarsi in conformazioni diverse (per esempio la trans o la gauche nel caso del polietilene). La flessibilità dinamica della catena polimerica è determinata dal tempo di persistenza t_p richiesto per una transizione tra i due stati ed è legato al valore di DE della barriera di energia che li separa. Se DE non è molto maggiore di $k_B T$, la barriera non ha molta importanza, l'isomerizzazione può avvenire in tempi dell'ordine 10^{-11} sec e la catena risulta dinamicamente flessibile; d'altra parte, se $DE \gg k_B T$, il tempo di persistenza diventa esponenzialmente lungo. Tuttavia, se ci interessiamo ai moti molecolari su grande scala, che implicano frequenze ω minori di $1/t_p$, si può ancora dire che la catena è dinamicamente flessibile.

Queste considerazioni sottolineano una distinzione fondamentale tra due aspetti della scienza polimerica:

- i) forte ingrandimento : proprietà locali, moti e conformazione di un monomero dentro la catena, dipendenza dai sostituenti chimici nei gruppi laterali
- ii) debole ingrandimento: proprietà globali, dipendenza delle proprietà fisiche osservabili da pochi parametri basilari di interazione.

La comprensione dei moti locali, e quindi le proprietà locali, sono di interesse nella scelta del polimero ottimale per applicazioni pratiche prefissate, ma il punto di vista globale permette di superare i dettagli della struttura della catena e di individuare andamenti semplici ed universali, validi per ampie classi di polimeri (P.G. de Gennes, 1979).

1.2-POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI: GENERALITA' E TRANSIZIONI DI FASE

Definizione e classificazione delle transizioni di fase

Lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema omogeneo, composto a livello microscopico da particelle mutualmente interagenti, è completamente determinato quando sono noti i valori assunti da due grandezze macroscopiche, per esempio il volume e la temperatura oppure il volume e la pressione. Tuttavia, a valori di coppie di variabili prefissati arbitrariamente, non corrisponde in generale lo stato di equilibrio termico di un sistema omogeneo: possono infatti esser presenti due o più parti uniformi in contatto caratterizzate da stati di equilibrio distinti. Queste parti omogenee coesistenti sono indicate comunemente come fasi del sistema e, da questo punto di vista, la definizione di fase è legata a criteri termodinamici di stabilità (L.Landau e E, Lifchitz, 1976).

La condizione di equilibrio tra fasi è individuata nella uguaglianza dei rispettivi potenziali termodinamici $G(T,P)$. Questa relazione individua nel piano TP curve di cui ogni punto rappresenta uno stato di equilibrio di coesistenza di due o più fasi; mentre i punti del piano che non giacciono sulle curve corrispondono a stati di equilibrio omogenei del sistema. La variazione dello stato del sistema secondo una traiettoria nel piano TP che interseca la curva di equilibrio produce una transizione di fase. Ordinarie transizioni tra fasi si accompagnano ad assorbimento o cessione di calore (calore latente) e, conformemente alle condizioni di equilibrio, possono avvenire a temperatura o pressione costante. Note transizioni di fase sono la fusione di un solido o la condensazione di un gas.

In alcuni casi la curva di equilibrio delle fasi nel piano TP può interrompersi in un certo punto, detto punto critico, le cui coordinate sono indicate come temperatura critica T_{cr} , pressione critica P_{cr} e volume critico V_{cr} . In questo caso il concetto di fasi diverse perde di chiarezza poichè ogni volta che esiste un punto critico è possibile passare da una fase all'altra con continuità senza che il sistema si separi in due fasi differenti (H.E. Stanley, 1971). Queste osservazioni conducono (L.Landau e E. Lifchitz, 1976) ad una distinzione tra possibili tipi di fase. Alcune fasi differiscono fra loro solo quantitativamente per la presenza di interazioni più o meno forti tra gli elementi del sistema e ammettono l'esistenza di un punto critico. Ne sono un esempio la fase liquida e gassosa.

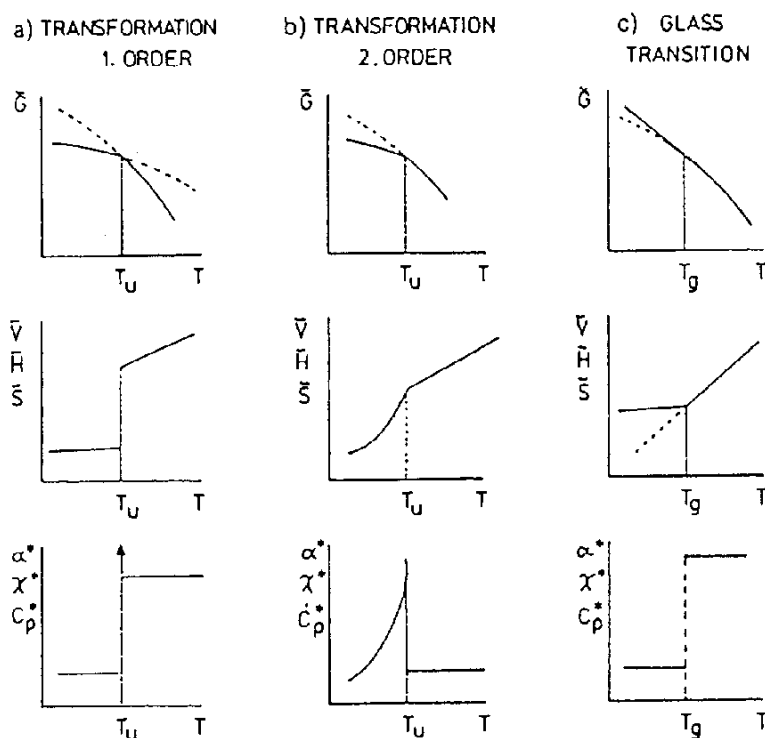


Figura 1.7 Schema delle variazioni dei dati termodinamici per transizioni di fase del primo e del second'ordine e per la transizione vetrosa

Al contrario, non esiste un punto critico per fasi che differiscono qualitativamente per la presenza di diverse simmetrie interne, che non possono sparire progressivamente ma in modo discontinuo (L.Landau e E. Lifchitz, 1984). Di questa classe sono esempi le fasi liquida e cristallina. Per un punto di transizione di fase ordinaria le derivate prime del potenziale termodinamico $G(T,P)$, cioè le entropie $S=-(dG/dT)_P$ ed i volumi specifici $V=(dG/dP)_T$, sono in generale diverse nelle due fasi, dando luogo quindi a discontinuità durante la trasformazione. Questa proprietà

definisce una transizione di fase del prim'ordine. Tuttavia, in corrispondenza di punti critici, la transizione avviene senza discontinuità dell'entropia e del volume specifico ed in presenza di discontinuità delle derivate seconde dell'energia libera: ciò suggerisce un criterio generale di classificazione per le transizioni di ordine superiore: una transizione di fase di ordine n-mo è definita da una discontinuità, alla transizione, nella n-ma derivata del potenziale termodinamico rispetto alla temperatura T o alla pressione P (H.E. Stanley, 1971).

Tale schema di classificazione delle transizioni di fase è noto come criterio di Ehrenfest (P. Ehrenfest, 1953). La Figura 1.7 mostra l'andamento dei dati termodinamici per transizioni di fase del prim'ordine, del second'ordine e per la transizione vetrosa, tipica di sistemi che non cristallizzano.

Stato vetroso e transizione vetrosa

E' noto che un liquido, raffreddato lentamente, generalmente cristallizza alla temperatura di fusione T_m con una transizione di fase del prim'ordine. Alla temperatura di fusione, la fluidità svanisce bruscamente ed il sistema si trova in un nuovo stato stabile e ordinato: lo stato cristallino. Tuttavia, in parecchi sistemi, raffreddando rapidamente il liquido a una temperatura inferiore a T_m , è possibile evitare la cristallizzazione (G. S. Grest e M. H. Cohen, 1981) ed ottenere valori limite di fluidità così bassi che le velocità di rilassamento diventano dell'ordine di giorni o anche maggiori; in tal caso lo stato del sistema è detto stato vetroso. Lo stato vetroso differisce da quello cristallino per essere disordinato e metastabile: in termini intuitivi, lo stato vetroso è una estensione dello stato liquido ed è caratterizzato da viscosità superiori a 10^{15} Poise.

In realtà la esatta natura termodinamica dello stato vetroso non è nota. Infatti vetro e liquido superraffreddato potrebbero essere una singola fase termodinamica in equilibrio metastabile, oppure lo stato vetroso potrebbe essere soltanto una configurazione stazionaria congelata, non all'equilibrio, che si presenta solo perchè i tempi di rilassamento sono molto lunghi. La questione se esista una reale transizione di fase vetrosa è tuttora aperta; in seguito saranno illustrati gli approcci teorici più significativi alla transizione vetrosa: quello del volume libero e la teoria termodinamica.

Durante il congelamento del liquido superraffreddato, le variabili termodinamiche del sistema esibiscono marcate variazioni in un ristretto intervallo intorno ad una

temperatura T_g detta temperatura di transizione vetrosa. Gli andamenti sono mostrati in Figura 1.7c). Tuttavia il valore di T_g individuato dalle curve sperimentali è dipendente dalla velocità di riscaldamento e di raffreddamento adottata nelle misure e dalla storia termica del campione a causa della incapacità, da parte del sistema in esame, di raggiungere l'equilibrio termodinamico quando i tempi di misura diventano paragonabili con i tempi di rilassamento del sistema stesso. Come può essere osservato in Figura 1.8 per il caso particolare del volume specifico v , quanto maggiore è la velocità di raffreddamento tanto maggiore è la temperatura a cui il volume specifico del sistema si discosta dal valore assunto nel caso di un liquido (retta AB).

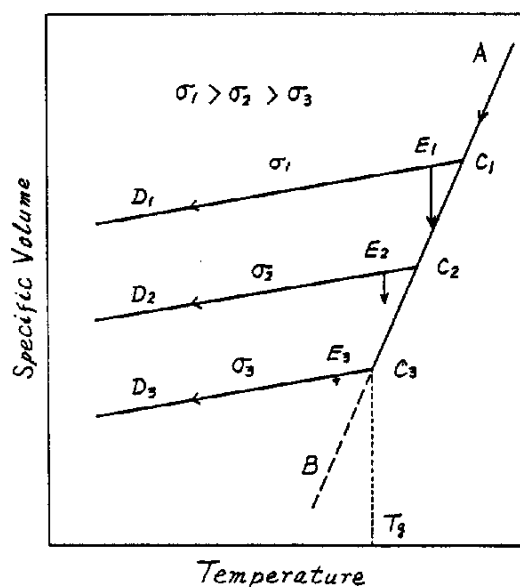


Figura 1.8 Dipendenza del volume specifico dalla temperatura in prossimità di T_g per varie velocità di raffreddamento

Sulle rette $C_i D_i$, che individuano gli andamenti di non equilibrio del sistema per le velocità di raffreddamento s_i , la configurazione molecolare relativa a C_i risulta congelata e la dipendenza dalla temperatura del volume specifico presenta l'andamento tipico dei solidi che nasce dalla anarmonicità vibrazionale delle molecole (N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, 1976). Tuttavia, mantenendo il sistema ad una temperatura costante non lontana da T_g (aging), il valore del volume v decade verso un valore asintotico più basso v_0 che può situarsi o sulla curva volume temperatura estrapolata per un liquido oppure sopra di essa, se la temperatura di aging è sufficientemente bassa. Questa ultima osservazione suggerisce l'esistenza di

un valore di v di equilibrio metastabile, v_0 , che interrompe, alla temperatura vetrosa T_g nel limite di velocità di raffreddamento infinitamente lente, l'andamento estrapolato di tipo liquido della curva volume specifico temperatura. Infatti, la estrapolazione della porzione di retta del volume specifico di un semplice liquido (o di altre variabili termodinamiche) (Figura 1.9) condurrebbe al contrastante risultato che per temperature inferiori a T_g il volume specifico diventa minore del corrispondente valore nella fase cristallina (W. Kauzmann, 1948). La conclusione è che deve esistere uno stato amorfo di equilibrio, metastabile e non instabile, caratterizzato da valori delle variabili specifiche termodinamiche superiori ai corrispondenti valori nella fase cristallina.

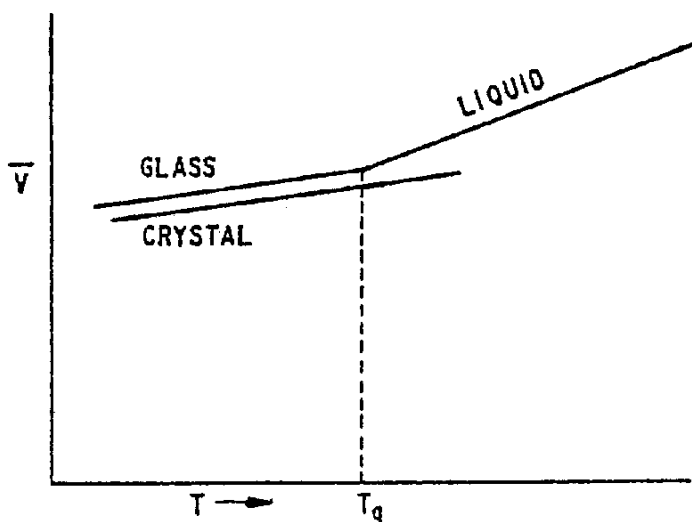


Figura 1.9 Andamento schematicizzato della curva volume specifico-temperatura per le fasi amorfa e cristallina di un materiale

Questa descrizione evidenzia due aspetti importanti del fenomeno transizione vetrosa:

- 1) la transizione vetrosa è un drastico cambiamento nelle proprietà termodinamiche del polimero (o di altri materiali che formano vetri) in un ristretto intervallo di temperatura
- 2) la transizione vetrosa, così come osservata in laboratorio, mostra gli aspetti caratteristici di un fenomeno cinetico dipendente dalla scala temporale delle misure.

Il concetto di stato vetroso ideale, suggerito inizialmente da Gibbs e DiMarzio (J. W. Gibbs e E. A. DiMarzio, 1958 a), 1958 b), 1959, 1963) per sistemi polimerici che tipicamente esibiscono nello stato solido elevate porzioni di materiale amorfo, è

stato esteso da Cohen e Turnbull (M. H. Cohen e D. Turnbull 1959, 1964) anche al caso di vetri monoatomici. Un vetro ideale è un solido in equilibrio interno in cui esiste un insieme definito di posizioni di equilibrio intorno alle quali ogni atomo oscilla. Tuttavia, diversamente dal cristallo, queste posizioni sono distribuite casualmente e non esibiscono simmetrie tipiche di reticoli tridimensionali. Una tale struttura, se esiste, deve avere un grandissimo numero di strutture simili non ordinate di quasi uguale energia ma con rispettive entropie configurazionali nulle poichè queste strutture sono mutuamente inaccessibili per sistemi classici. Una sola, in cui il sistema permane, viene realizzata durante il congelamento. Poichè esiste un gran numero di configurazioni quasi equivalenti il sistema presenterà una entropia residua diversa da zero anche a zero gradi Kelvin.

Due opinioni differenti sulla origine della transizione vetrosa nel vetro ideale hanno prodotto le prime teorie a riguardo: la teoria termodinamica di Gibbs e DiMarzio (J. W. Gibbs e E. A. DiMarzio, 1958 a), 1958 b), 1959, 1963) e di Adams e Gibbs (G. Adams e J. H. Gibbs, 1965) e la teoria del volume libero applicata da Fox e Flory (T. G. Fox e P. J. Flory, 1950, 1951, 1954) e successivamente sviluppata da un gran numero di autori (G. S. Grest e M. H. Cohen, 1981).

Gibbs e DiMarzio suggerirono che una transizione del second'ordine ha luogo a T_g nel limite di raffreddamento infinitamente lento. La base statistica per il vetro ideale fu da essi fornita mescolando in un reticolo legami polimerici e siti vacanti. In tal modo la teoria valuta sia l'entropia di mescolamento che quella configurazionale del polimero, ottenendo una transizione del second'ordine ad una temperatura $T_2 \pi 0^0 K$ a cui l'energia configurazionale del sistema diventa nulla. T_g coinciderebbe con T_2 se l'esperimento fosse effettuato in modo da mantenere il sistema sempre all'equilibrio. I calcoli forniscono per T_2 , che non è naturalmente una quantità misurabile sperimentalmente, un valore che cade approssimativamente $50^0 K$ sotto T_g . I principali difetti della teoria termodinamica consistono nell'ottenere a) una T_g di $0^0 K$ per catene infinitamente flessibili b) una T_g essenzialmente indipendente da qualsiasi interazione intermolecolare.

Malgrado queste limitazioni, la teoria di Gibbs e DiMarzio permette di prevedere in maniera soddisfacente la dipendenza di T_g dal grado di polimerizzazione e fornisce una giustificazione teorica alla legge sperimentale di Vogel-Fulcher (M. H. Cohen e D. Turnbull, 1959, 1964; H. Vogel, 1921; G. S. Fulcher, 1925; G. Tamman e G. Hesse,

1926) per l'andamento della viscosità con la temperatura:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_A}{RT - T_\infty} \quad [1.1]$$

dove T_∞ , detta temperatura di Vogel, è la temperatura a cui la viscosità del sistema diventa infinita e coincide con la temperatura a cui l'entropia in eccesso, definita come $S_{ex} = S_{liquido} - S_{glass}$ si annulla. La [1.1] è seguita dalla maggior parte dei sistemi che formano vetri in regimi di bassa viscosità ($\eta \approx 10^4 - 10^6$ Poise) e in genere non è verificata vicino a T_g . In quest'ultimo caso la viscosità esibisce un andamento alla Arrhenius ($T_\infty \approx 0^\circ K$).

Il modello del volume libero prende le mosse dall'osservazione sperimentale che la fluidità dei liquidi decresce marcatamente all'aumentare della pressione. Tale dipendenza porta a supporre che la fluidità debba essere strettamente connessa con il volume libero medio $\bar{v}_f$ definito da

$$\bar{v}_f = \bar{v} - v_0 \quad [1.2]$$

dove $\bar{v}$ è il volume specifico e v_0 il volume di van der Waals della molecola. Flory e Fox suggerirono che un decremento in temperatura è accompagnato da una diminuzione di volume libero $\bar{v}_f$ del sistema finché non sia raggiunta T_g . A T_g il volume libero raggiunge un valore caratteristico v_c , costante per ulteriori diminuzioni di temperatura (D. Turnbull e M. H. Cohen, 1961) provocando la transizione vetrosa del sistema.

Infatti, assumendo che il moto di ogni molecola (o segmento di molecola flessibile) sia localizzato in una cella o gabbia costituita dalle prime vicine, è possibile associare su scala molecolare un volume v ad ogni molecola. L'energia libera locale $f(v)$ consta di due contributi: il lavoro $f_0(v)$ per rimuovere la molecola dall'interno della gabbia di volume v ed il lavoro $f_1(v)$ per espandere la gabbia da un certo valore medio al valore v .

Il primo contributo presenta in funzione del volume della gabbia lo stesso andamento di un potenziale intermolecolare di coppia in funzione della distanza (Lennard-Jones) (Figura 1.10 a). $f_0(v)$ non risulta modificato da effetti termici e presenta un minimo a v_0 ed un flesso a v_1 . L'andamento di $f_1(v)$ è più complicato

poichè dipende dal particolare intorno della cella. Tuttavia si può supporre che per piccoli v la $f(v)$ totale sia quadratica in v e che all'aumentare di v oltre un certo limite $f_1'(v)$ sia decrescente a causa della ridotta interazione attraverso le buche.

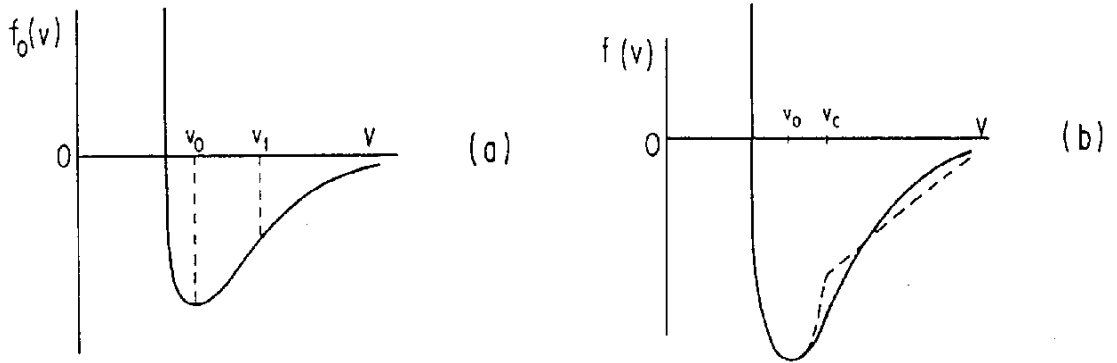


Figura 1.10 a) grafico con segno negativo del lavoro per rimuovere una molecola dal centro della cella in funzione del volume della cella b) energia libera locale

Si può assumere quindi per la $f(v)$ il modello di Figura 1.10 b)

$$f(v) = f_0 \frac{1}{2} k (v-v_0)^2 \quad \text{per } v < v_c \quad [1.3 a]$$

$$f(v) = f_0 \frac{1}{2} k (v_c-v_0)^2 + x (v-v_c) \quad \text{per } v > v_c \quad [1.3 b]$$

dove f_0 , v_0 , k , $v_0 < v_c < v_1$ ex sono parametri funzioni di T e della densità.

La suddivisione di $f(v)$ nelle [1.3] porta a suddividere anche le celle in due classi: quelle che competono ad una regione di tipo solido per $v < v_c$ e quelle di un regime di tipo liquido per $v > v_c$. Nel primo caso la variazione di volume con la temperatura $Dv = v - v_0$ tende ad essere uniformemente distribuita tra le celle e tutta l'espansione termica proviene dalla anarmonicità della parte vibrazionale del moto molecolare. All'aumentare della temperatura, aumenta l'espansione termica finchè Dv raggiunge un valore v_c al di sopra del quale è possibile associare alla cella un volume libero v_f definito come

$$D\bar{v} = v_f + v_c$$

In questo caso l'energia libera media di celle tipo liquido ($v_i > v_c$) dipende solo dal valor medio di v_i tra celle di tipo liquido e quindi dal loro volume libero medio $\bar{v}_f$ che rimane invariato per una qualunque ripartizione tra celle (equazione [1.3 b]).

E' da notare che nella [1.2] è stato trascurato il contributo di v_c assumendo $D\bar{v} @ v_f$. La teoria del volume libero non individua a T_g una transizione di fase termodinamica. Vetro ideale e liquido quindi identificano la stessa singola fase termodinamica. La principale carenza di questo approccio risiede nel fatto che a T_g non esiste un valore universale per la frazione di volume libero. Sebbene il concetto di volume libero sia considerato una approssimazione, si è tuttavia rivelato molto utile. In particolare, teorie di trasporto molecolare sviluppate sulla base del modello del volume libero (D. Turnbull e M. H. Cohen 1959; 1961; 1970) permettono di derivare l'equazione empirica proposta da Doolittle (A. K. Doolittle, 1951) che collega in modo semplice la viscosità con il volume libero

$$\log h = \log A + B \frac{(v - v_f)}{v_f} \quad [1.4]$$

Williams Landel e Ferry (M. L. Williams e al., 1955) hanno proposto per l'andamento del volume libero con la temperatura la relazione

$$f = f_0 + a (T - T_0) \quad [1.5]$$

dove $a = a_l - a_g$ è la differenza tra i coefficienti di espansione termica del liquido e del vetro, $f = v_f/v$ alla temperatura T e $f_0 = v_f/v$ alla temperatura arbitraria T_0 .

La [1.4] e la [1.5] forniscono una giustificazione alla equazione semiempirica di Williams-Landel-Ferry (WLF), di uso diffuso nel campo della scienza polimerica (J. D. Ferry, 1980)

$$\log a_T = \frac{-c_1^0 (T - T_0)}{c_2^0 + T - T_0} \quad [1.6]$$

dove il fattore di shift $a_T = [\tau]_T / [\tau]_{T_0} = h T_0 r_0 / T r h_0$ è definito come il rapporto tra i tempi di correlazione alla temperatura T e T_0 ed h , T , r sono rispettivamente la viscosità, la temperatura e la densità. Trascurando la lenta variazione di r con la temperatura T , i coefficienti c_1^0 e c_2^0 sono legati da semplici relazioni ai coefficienti che compaiono in [1.4] e [1.5]. E' interessante notare che dalla [1.6] è possibile risalire, se si trascurano le leggere differenze tra la dipendenza di temperatura tra t

ed h , alla equazione [1.1] di Vogel-Fulcher.

A partire dalle teorie fenomenologiche abbastanza semplici sopra brevemente illustrate, la transizione vetrosa è stata studiata intensivamente, sia sperimentalmente che teoricamente, ma, nonostante esistano parecchi lavori sul soggetto, che utilizzano sviluppi della teoria del volume libero (M. H. Cohen e G.S. Grest 1979, 1980), teorie di campo medio (T. Schneider e al., 1970; T. Schneider, 1971), o teorie microscopiche (E. Leutheuser, 1982 a) e b)), non esiste ancora una chiara comprensione del fenomeno.

Descrizione delle mesofasi (B. Wunderlich e J. Grebowicz, 1984)

I principali tipi di ordine mesomorfo sono classificati come

- 1) cristalli liquidi
- 2) cristalli plastici
- 3) cristalli condis

Il termine cristallo condis è una contrazione di cristallo conformazionalmente disordinato ed è stato coniato per indicare la mesofase più importante per macromolecole flessibili lineari.

Tale classificazione si basa sui diversi contributi entropici presenti nelle varie mesofasi.

In un cristallo completamente ordinato, il processo di fusione (A. R. Ubbelohde, 1965) è caratterizzato da una variazione di entropia DS_f che può essere approssimativamente separata in tre contributi: posizionale, orientazionale e conformazionale (B. Wunderlich, 1980)

$$DS_f = DS_{pos} + DS_{or} + DS_{conf}$$

Per unità sferiche che alla fusione esibiscono solo disordine posizionale DS_f è generalmente compresa tra 7 e 14 J/K mol indipendentemente dalla dimensione molecolare; per cristalli che fondono in piccole unità rigide non sferiche l'entropia di fusione DS_f , di tipo posizionale e orientazionale, presenta contributi nell'intervallo 30-60 J/K mol. Infine, se una molecola alla fusione esibisce disordine conformazionale, l'ulteriore contributo a DS_f dipende dal numero di legami intorno ai quali è possibile disordine conformazionale. Analisi dei dati sulla fusione di parecchie macromolecole hanno mostrato che DS_{conf} vale circa 9.5 J/K mol per mole di legami utili.

D'altra parte nel processo di devitrificazione non si hanno discontinuità

nell'entropia, ma nel calore specifico. Alla transizione vetro-liquido viene realizzato infatti un guadagno di mobilità molecolare o conformazionale. Per piccole unità DC_p vale circa 11.3 J/K mol (B. Wunderlich, 1960), mentre per unità più grandi il contributo può essere due o tre volte maggiore (U. Gaur e B. Wunderlich, 1979).

Sulla base di questa descrizione molto semplificata dei processi di fusione e di transizione vetrosa, possono essere proposti sei principali tipi di mesofasi che sono mostrate e poste in relazione con gli stati limite in Figura 1.11.

1) I cristalli liquidi, il cui nome è determinato da proprietà di fluidità analoghe a quelle della fase liquida isotropa, mostrano ordine orientazionale a lungo raggio e disordine posizionale (A. Ciferri e al., 1983; P. G. deGennes, 1974).

2) Il successivo gruppo di materiali, noto come cristalli plastici a causa della facilità con cui possono essere deformati, presenta una mesofase dotata di disordine orientazionale ed ordine posizionale (G. W. Gray e P. A. Winsor, 1974; N. Sherwood, 1979).

3) I cristalli condici mantengono ordine posizionale ed orientazionale a lungo raggio, ma non conformazionale (H. Staudinger, 1950).

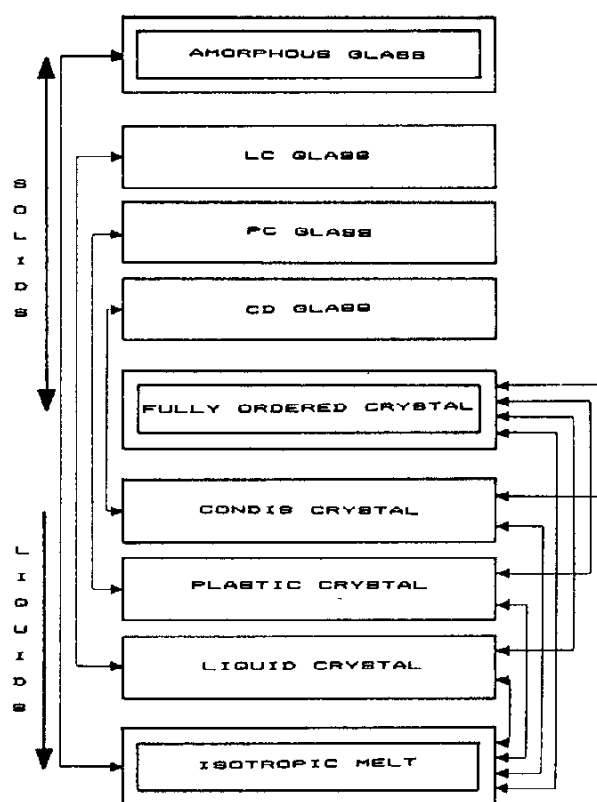


Figura 1.11 Diagramma schematico della relazione tra le tre fasi limite (riquadro doppio) e le sei mesofasi. Le cinque fasi in alto sono solide, le quattro fasi in

basso mostrano una mobilità crescente cioè un andamento di tipo liquido. Mentre tutte e tre le mesofasi hanno un certo grado di ordine a lungo raggio in comune con il cristallo, presentano anche un certo grado di moto non vibrazionale in comune con un liquido. Come conseguenza, tutte le mesofasi possono esibire, proprio come i liquidi, una transizione vetrosa se, raffreddando, è possibile evitare cristallizzazione a un ordine completo. Oltre al normale amorfo, a temperature inferiori alle rispettive transizioni vetrose, si possono quindi avere tre ulteriori mesofasi:

4) vetri posizionalmente disordinati (vetri L.C.)

5) vetri orientazionalmente disordinati (vetri P.C.)

6) vetri conformazionalmente disordinati (vetri C.D.)

Le principali transizioni tra le tre fasi limite e le sei principali mesofasi sono indicate con frecce in Figura 1.11.

Tuttavia, macromolecole lineari flessibili mostrano spesso una cristallizzazione solo parziale, con tipici gradi di cristallizzazione che variano dal 30 al 90% (B. Wunderlich 1973, 1976). Infatti polimeri sintetici possono cristallizzare solo se la struttura risultante dal processo di polimerizzazione permette agli scheletri polimerici di impacchettarsi in una configurazione parallela ordinata. Ciò è possibile solo in presenza di una regolarità quasi completa sia chimica che stereo. Regolarità chimica esiste se, nella polimerizzazione, tutti i monomeri si attaccano ordinatamente in maniera testa-coda: addizioni testa-testa o coda-coda oppure presenza di diramazioni o catene laterali in polimeri altrimenti lineari costituiscono difetti nella configurazione dello scheletro polimerico. Se poi le macromolecole presentano gruppi laterali, la addizione testa-coda non è un requisito sufficiente per la cristallizzazione: il polimero deve essere stereoregolare. Infatti, se i gruppi laterali sono disposti a caso intorno alla direzione individuata dallo scheletro polimerico stesso, la cristallizzazione non può avvenire. In realtà nessun sistema polimerico, per un gran numero di motivi (B. Wunderlich 1973, 1976), è mai completamente cristallizzabile: tutt'al più si ottengono conglomerati di regioni cristalline ed amorfe.

I cristalli liquidi polimerici, uniche mesofasi che saranno considerate d'ora in poi, presentano cinque possibili fasi pure (cristallo completamente ordinato, vetro liquido cristallino, vetro amorfo, cristallo liquido e fuso isotropo) e quattro stati bifasici: cristallo completamente ordinato e vetro liquido cristallino, cristallo

completamente ordinato e vetro amorfo, cristallo completamente ordinato e fuso isotropo ed infine cristallo completamente ordinato e cristallo liquido. Le correlazioni tra queste fasi sono mostrate in Figura 1.12.

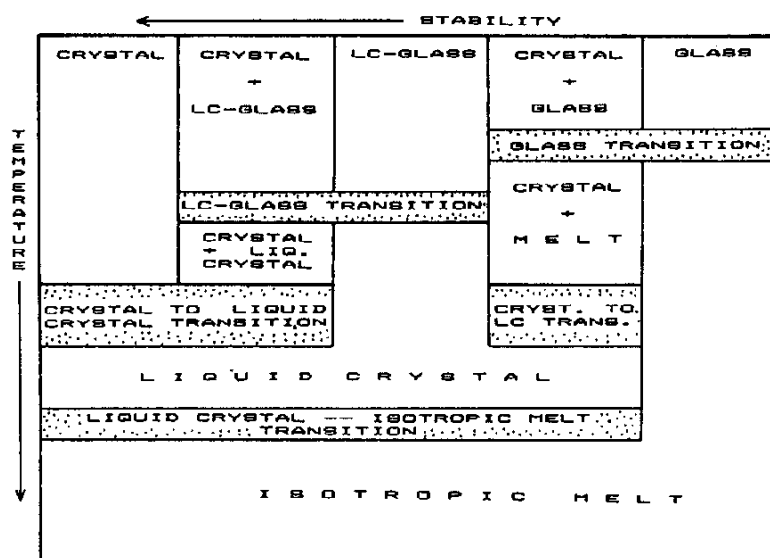


Figura 1.12 Diagramma schematico dei possibili stati di un polimero liquido cristallino. Soltanto il lato sinistro del diagramma corrisponde ad equilibrio. Spostandosi verso destra, gli stati diventano metastabili od instabili in maniera crescente, ma sono spesso presenti in macromolecole flessibili lineari

La stessa Figura 1.12 indica come la stabilità delle fasi aumenti per le varie combinazioni di fase passando dal vetro amorfo al cristallo completamente ordinato, in accordo con l'opinione comune che lo stato vetroso non sia mai lo stato più stabile per nessun tipo di materiale (D. Turnbull, 1964). Sebbene non esista una prova teorica rigorosa per questa affermazione, è tuttavia consistente con l'osservazione sperimentale che le temperature di transizione vetrosa sono sempre più basse della temperatura di cristallizzazione T_m (P. Chaudari e D. Turnbull, 1978).

Ogni transizione vetrosa esibisce andamenti delle variabili termodinamiche mostrati in Figura 1.7c). Dall'entità dell'incremento nella capacità termica alla transizione è possibile ottenere informazioni sull'ammontare di mobilità guadagnato; inoltre, in sistemi ben caratterizzati, la transizione vetrosa può essere utilizzata per determinare la frazione di cristallinità w^c :

$$Dc_p = (1 - w^c) Dc_p^0$$

dove D_{c_p} è il calore specifico misurato e $D_{c_p}^0$ è l'incremento di calore specifico alla transizione vetrosa per il vetro amorfo o liquido cristallino.

La transizione da cristallo completamente ordinato a cristallo liquido è una transizione del prim'ordine i cui calori latenti di transizione sono generalmente solo leggermente più bassi di quelli di una fusione a liquido isotropo. I maggiori cambiamenti nelle interazioni avvengono quindi alla transizione di fusione (cristallo-cristallo liquido).

Per campioni parzialmente cristallini, il calore latente di fusione misurato DH_m può fornire una stima della frazione di cristallinità w^c

$$DH_m = w^c DH_m^0$$

se è noto il valore del calore latente di fusione DH_m^0 del campione completamente cristallino.

Oltre a diminuire il calore latente di fusione, una parziale cristallizzazione conduce generalmente all'abbassamento della temperatura di fusione T_m , che può variare da pochi Kelvin fino alla temperatura vetrosa, e ad un allargamento dell'intervallo di fusione. Le principali cause di queste variazioni sono individuate nella dimensione dei cristalliti ed nel grado di interconnessione tra le fasi (B. Wunderlich, 1980).

La transizione del cristallo liquido a fuso isotropo alla temperatura di isotropizzazione T_i è governata dall'entropia, è cioè una transizione di fase del prim'ordine. Sulla base dei valori delle entropie di fusione, potrebbero essere previsti contributi all'entropia orientazionale almeno dell'ordine di 15-45 J/K mol. In realtà l'entropia di transizione è molto minore, indicando che l'ordine nel cristallo liquido è imperfetto.

Una descrizione più dettagliata delle fasi polimeriche liquido cristalline ed una breve rassegna sui fattori che influenzano la formazione di mesofasi in sistemi polimerici è fornita nel paragrafo successivo.

1.3-POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI

Introduzione e classificazione

L'attività di ricerca e l'interesse rivolto recentemente ai polimeri liquido cristallini sono legati alle particolari proprietà che tali materiali possono esibire come combinazione dell'andamento anisotropo proprio dei cristalli liquidi e delle

proprietà specifiche del materiale macromolecolare.

La definizione di una fase liquido cristallina di molecole di basso peso molecolare (S. Chandrasekhar, 1977) e quella di un polimero liquido cristallino non sono tra loro differenti. In contrasto allo stato cristallino in cui i centri di gravità delle molecole esibiscono un ordine tridimensionale a lungo range e allo stato liquido in cui l'ordine a lungo range orientazionale e posizionale è completamente assente, lo stato liquido cristallino è caratterizzato da assenza di ordine posizionale a lungo range in almeno una dimensione: la mancanza di ordine posizionale a lungo range dà origine allo stato liquido, mentre il rimanente ordine orientazionale ed eventualmente posizionale è alla base delle proprietà anisotrope dello stato liquido cristallino.

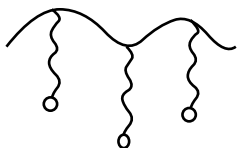
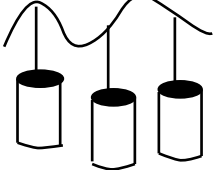
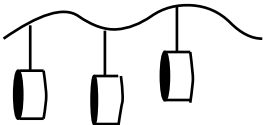
unità monomerica	anfifilica	non anfifilica	
		cilindrica	discotica
			
polimero LC main chain			
polimero LC side chain			

Figura 1.13 Classificazione di monomeri e polimeri liquido cristallini

Per cristalli liquidi di basso peso molecolare, la formazione di mesofasi di determinata organizzazione molecolare è collegata direttamente alla costituzione chimica delle molecole (G.W. Gray, 1976, 1979, 1982; G.W. Gray and P.A. Winsor, 1974). Seguendo la classificazione di Gray e Winsor (G.W. Gray and P.A. Winsor, 1974), possono essere distinti, come mostrato in Figura 1.13, due tipi di costituenti chimici:

- 1) Cristalli liquidi non anfifilici
- 2) Cristalli liquidi anfifilici

Le molecole anfifiliche formano, in soluzioni organiche o acquose, aggregati micellari planari o cilindrici che possono esibire strutture liquido cristalline (P. Ekwall, 1975; S. Friberg e K. Larsson, 1976; R. G. Laughlin, 1978; L.J. Yu e A. Saupe, 1980) al di sopra di una concentrazione critica. Tali fasi sono chiamate liotropiche.

Le molecole non anfifiliche possono ulteriormente essere suddivise, in dipendenza della forma dell'unità mesogena, come a) cilindriche b) discotiche:

a) le prime presentano (S. Chandrasekhar, 1977) mesomorfismo di tipo smettico, dotato di ordine posizionale ed orientazionale, oppure colesterico e nematico, caratterizzati dal solo ordine orientazionale (Figura 1.14);

b) le seconde esibiscono (J. Billard, 1980) un ricco polimorfismo di ordine sia orientazionale che posizionale a lungo range.

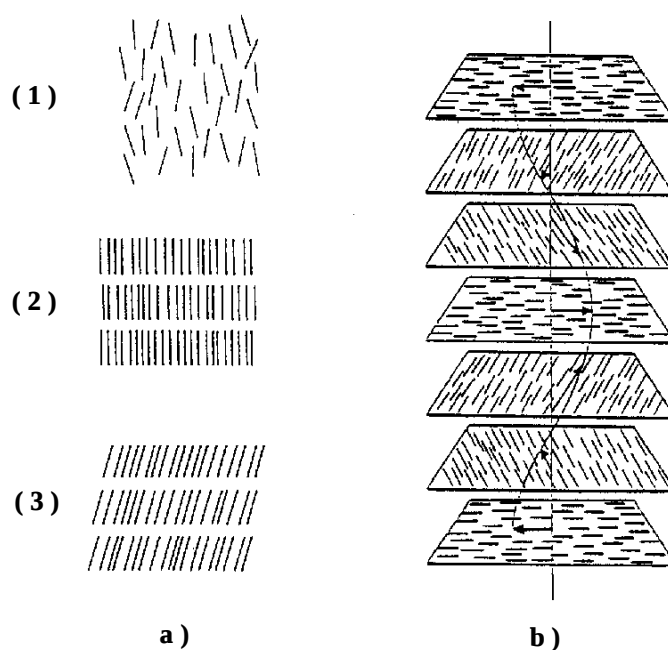


Figura 1.14 Rappresentazione schematizzata dell'ordine molecolare nelle mesofasi: a) nematica (1), smettica (2), smettica inclinata (3); b) colesterica

Lo stato liquido cristallino di molecole non anfifiliche non richiede la presenza di solvente e si manifesta nello stato fuso al variare della temperatura: tali sistemi sono quindi detti termotropici.

La formazione di un polimero liquido cristallino è legata all'idea di unire molecole mesogene in una macromolecola attraverso adeguate reazioni chimiche. Tuttavia, in contrasto al caso di cristalli liquidi di basso peso molecolare in cui l'ordine a lungo raggio è correlato alla singola molecola, nel caso di cristalli liquidi polimerici l'ordine può essere associato o all'intera macromolecola o all'unità mesogena della macromolecola, in dipendenza della costituzione chimica del polimero liquido cristallino stesso. Infatti esistono due diverse possibilità di realizzare una macromolecola contenente unità mesogene:

1) Polimeri liquido cristallini main chain: le unità mesogene sono legate in

maniera testa-coda a formare la catena principale della macromolecola

2) Polimeri liquido cristallini side chain: le unità mesogene sono legate in maniera testa-testa ad uno scheletro polimerico; in questo caso i gruppi mesogeni sono posti in catene laterali della macromolecola

In base alla classificazione dei cristalli liquidi convenzionali e al ruolo del gruppo mesogeno nella macromolecola, sono possibili sei differenti sistemi liquido cristallini polimerici come mostrato in Figura 1.13. Tuttavia, una importante ed ulteriore classificazione si basa sulla struttura della catena principale polimerica che può essere, come già visto nel paragrafo 1.1

1) lineare

2) ramificata

3) reticolata

E' quindi realizzabile una gran varietà di sistemi le cui proprietà specifiche sono legate alla struttura dello scheletro polimerico stesso.

Nel seguito saranno considerati solo polimeri liquido cristallini lineari termotropici cilindrici di tipo main e side chain.

Direttore, parametri d'ordine

Le proprietà orientazionali dei cristalli liquidi sono descritte da un campo vettoriale, il direttore, e da un insieme di parametri d'ordine.

Il direttore è un versore, definito in ogni punto del campione, che fornisce la direzione dell'orientazione preferenziale locale; si assume che vari lentamente e con continuità da un punto ad un altro tranne che in certe regioni del campione, dette disclinazioni, in cui l'orientazione cambia repentinamente (S. Chandrasekhar, 1977; A. Saupe, 1973). Quello di direttore è un concetto macroscopico, sebbene ne possa essere fornita una definizione statistica molecolare. In termini dell'energia di deformazione del campo del direttore è stata sviluppata la teoria del continuo (S. Chandrasekhar, 1977) che descrive l'andamento dello stato nematico in presenza di perturbazioni esterne, per esempio campi elettrici o magnetici. Tuttavia, la teoria del continuo non fornisce informazioni dirette sulle caratteristiche dello stato liquido cristallino a livello molecolare.

Da quest'ultimo punto di vista è utile introdurre un set di parametri d'ordine orientazionali che descrivono il grado di allineamento delle molecole rispetto al

direttore. Generalmente si assume che il parametro d'ordine orientazionale di un cristallo liquido uniassiale è la media di ensemble del secondo polinomio di Legendre $\langle P_2 \rangle = \langle (3\cos^2 z - 1) \rangle / 2$ dove z è l'angolo tra l'asse di simmetria della molecola e quello della mesofase: questa scelta verifica le condizioni al limite, cioè $\langle P_2 \rangle = 0$ per un sistema isotropo e $\langle P_2 \rangle = 1$ nel caso di allineamento perfetto.

In modo generale, il set di parametri d'ordine orientazionali può essere definito come il minimo set di quantità necessario per descrivere completamente la funzione orientazionale di singoletto $f(\mathbf{e}, z, h)$ che esprime la densità di probabilità che l'orientazione di una molecola sia individuata dai tre angoli di Eulero $\tilde{W} = (\mathbf{e}, z, h)$ (M.E. Rose, 1957). La descrizione del sistema anisotropo mediante una unica funzione di distribuzione angolare è giustificata dalla teoria di campo medio molecolare (T.J. Krieger e M.H. James, 1954; R. Brought, 1965) secondo la quale l'interazione di una particolare molecola con le rimanenti è espressa da uno pseudopotenziale (P.G. James e G.R. Luckhurst, 1970; 1971) a singola molecola ottenuto mediando opportunamente l'energia potenziale $U(R_1, \dots, R_N, \tilde{W}_1, \dots, \tilde{W}_N)$ del sistema a N molecole (C. Zannoni, 1975). La media di ensemble di ogni funzione orientazionale a singola particella è quindi definita come

$$\bar{A} = \int A(\mathbf{e}, z, h) f(\mathbf{e}, z, h) d\mathbf{e} \sin z dz dh \quad [1.7]$$

La funzione di singoletto f può essere sviluppata in una base di matrici di rotazione di Wigner (M.E. Rose, 1957) $D_{m,n}^L(\mathbf{e}, z, h)$ come

$$f(\mathbf{e}, z, h) = \hat{A} \sum_{L,m,n} c_{L,m,n} D_{m,n}^L(\mathbf{e}, z, h) \quad [1.8]$$

Moltiplicando ambo i membri della [1.8] per $D_{m,n}^{L*}(\mathbf{e}, z, h)$ e integrando sugli angoli si ottiene, per l'ortogonalità delle matrici di Wigner,

$$c_{L,m,n} = \frac{2L+1}{8\pi^2} \overline{D_{m,n}^{L*}} \quad [1.9]$$

Le medie $\overline{D_{m,n}^{L*}}$ sono il set di parametri d'ordine orientazionali (L.C. Snyder, 1965; A.D. Buckingham, 1967). Risulta quindi evidente che nel limite di campo molecolare dovrebbe essere considerato non uno, ma un infinito set di parametri d'ordine dati dalle medie di ensemble di tutti i polinomi di Legendre: $\langle P_2 \rangle \langle P_4 \rangle \langle P_6 \rangle \dots$ (R.L.

Humphries e al. 1972; C. Zannoni, 1975). L'espansione della funzione di distribuzione di singoletto può essere semplificata utilizzando le proprietà di simmetria della mesofase o delle molecole liquido cristalline. In particolare per mesofasi uniassiali, come le nematiche, la $f(\mathbf{e}, \mathbf{z}, \mathbf{h})$ deve essere invariante per rotazioni intorno all'asse $\mathbf{z}$, se quest'ultimo è scelto nella direzione individuata dal direttore: ciò implica $m=0$ in $\overline{D_{m,n}^{L*}}$. Nella fase nematica inoltre le direzioni $\mathbf{n}$ e $-\mathbf{n}$ sono completamente equivalenti cioè la fase nematica è non polare. La proprietà di simmetria pari sotto operazione di inversione comporta che nello sviluppo della f compaiano solo indici L pari. Ulteriormente, nel caso più semplice che le molecole esibiscano simmetria cilindrica, una rotazione intorno al loro asse di simmetria non modifica la funzione di distribuzione angolare e quindi si ha anche $n=0$. In questo limite, la funzione di distribuzione dipende solo dall'angolo z tra direttore ed asse di simmetria molecolare e

$$f_{\mathbf{n}}(z) = \hat{A} \sum_{L \text{ pari}} c_L D_{0,0}^L(z) = \hat{A} \sum_{L \text{ pari}} c_L P_L(\cos z) \quad [1.10]$$

dove $c_L = (2L+1)\overline{P}_L/2$ e $P_L(x)$ sono i polinomi di Legendre.

Teoria dello stato nematico in polimeri liquido cristallini

Il mesomorfismo nematico è caratterizzato (Figura 1.14) da ordine orientazionale a lungo raggio delle molecole, ma da nessun ordine traslazionale; differisce quindi dal liquido isotropo per il fatto che le molecole sono spontaneamente orientate con gli assi lunghi approssimativamente paralleli, almeno in domini relativamente ampi. La mesofase deve la sua fluidità alla facilità con cui le molecole scivolano l'una sull'altra, pur mantenendo il loro parallelismo.

Lo stato nematico di cristalli liquidi termotropici di basso peso molecolare è ben descritto dalla teoria classica di Maier e Saupe (W. Maier e A. Saupe, 1958; 1959; 1960), basata sull'approssimazione di campo molecolare. Lo spirito dell'approccio di campo molecolare è di sostituire, trascurando variazioni locali ed interazioni a corto raggio, la dettagliata interazione tra molecole con un potenziale effettivo (o pseudopotenziale) che rappresenta la interazione media di tutte le molecole con quella presa in considerazione.

Non è necessario specificare la esatta natura della forza intermolecolare per lo sviluppo della teoria. Tuttavia nella loro originaria presentazione Maier e Saupe

assunsero che la stabilità della fase nematica sorgesse dalla parte dipolo-dipolo delle forze anisotrope di dispersione. Considerando molecole rigide e cilindricamente simmetriche lo pseudopotenziale ottenuto da Maier e Saupe ha la forma

$$U(\tilde{x}) = x P_2(\tilde{x}) \quad [1.11]$$

dove $\tilde{x}$ è il coseno dell'angolo tra l'asse di simmetria della molecola e quello della mesofase, il parametro di interazione $x = -\frac{3}{2} b c_2 N \langle P_2 \rangle$ dipende da un coefficiente medio della forza di interazione c_2 che proviene dalla ripartizione della interazione locale di una molecola su tutte le N molecole del sistema e dal parametro d'ordine della mesofase $\langle P_2 \rangle$. $\langle P_2 \rangle$, definito nella sezione precedente, è determinato dalla condizione di consistenza

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int P_2(x) \exp(-b U(x)) dx}{\int \exp(-b U(x)) dx} \quad [1.12]$$

con $b=1/kT$. $\langle P_2 \rangle=0$ è sempre soluzione della [1.12], tuttavia esiste un'altra soluzione con $\langle P_2 \rangle \neq 0$ al di sotto di una certa temperatura critica T_k che corrisponde alla fase nematica. L' espressione [1.11] del potenziale, ottenibile anche con considerazioni puramente euristiche sulla simmetria della mesofase, è stata successivamente derivata (C. Zannoni, 1975) in modo generale partendo dalla funzione di partizione totale del sistema ed estesa anche al caso di molecole a simmetria non assiale. La funzione di distribuzione di equilibrio della orientazione molecolare rispetto al sistema del direttore è espressa in questo approccio dalla equazione

$$f(\tilde{W}) = \frac{\exp\{x P_2(\tilde{x})\}}{\int \exp\{x P_2(\tilde{x})\} d\tilde{x}} \quad [1.13]$$

Un altro approccio teorico al mesomorfismo nematico parte dalla osservazione che la asimmetria della molecola è un elemento importante per determinare se una

sostanza può esibire una fase liquido cristallina. La forza sterica repulsiva in combinazione con l'anisotropia della forma molecolare diventa quindi l'altra ovvia candidata per la formazione di una mesofase. E' intuitivo che un fluido di bacchette rigide, all'aumentare della densità, subisca una transizione ad una fase anisotropa più ordinata con simmetria assiale. Una delle teorie statistiche del fluido di bacchette rigide è la teoria reticolare di Flory (P.J. Flory, 1976) in cui lo spazio è rappresentato da una disposizione cubica di celle; una bacchetta di lunghezza L è una serie di L celle piene diretta lungo un asse del cubo. In presenza di M celle ed N bacchette, con frazione di bacchette che punta nella i -ma direzione data da a_i , la teoria calcola la funzione di distribuzione orientazionale e la densità N/M corrispondenti ad un minimo dell'energia libera. Poichè non c'è interazione tra siti, l'energia libera può essere calcolata in termini di entropia configurazionale. Tuttavia la teoria reticolare ed altre teorie steriche sviluppate (S. Chandrasekhar, 1977) danno origine a transizioni di fase indipendenti dalla temperatura e si mostrano quindi non molto adeguate per la trattazione di mesofasi termotropiche sebbene siano state utilizzate per studiare i problemi connessi con gli effetti della forma e della flessibilità molecolare (S. Chandrasekhar, 1977).

I polimeri liquido cristallini mostrano insolite proprietà come conseguenza della competizione tra ordine orientazionale, imposto dal loro carattere liquido cristallino, e la tendenza alla massima entropia comune a tutti i sistemi a catena. In polimeri side chain, dove la catena principale può presentare un certo grado di rigidità locale, sono presenti ulteriori aspetti tra loro in competizione poichè la tendenza del gruppo nematico lavora contro quella dello scheletro polimerico, almeno che gli ostacoli molecolari non siano molto deboli. Infatti in un fuso polimerico liquido cristallino side chain possono essere individuati almeno cinque diverse influenze sull'ordine molecolare:

- i) la interazione fra le unità mesogene delle catene laterali, individuata da un termine v_a
- ii) una interazione v_b tra le sezioni della catena principale; tale accoppiamento sarà tuttavia inferiore a quello presente nel caso in cui la catena principale contenga unità mesogene
- iii) l'accoppiamento v_c tra catena principale e laterale che tende a favorire il reciproco allineamento
- iv) la flessibilità dello spaziatore della catena laterale che determina il grado di

perpendicolarità tra catena principale e laterale (accoppiamento v_d). Questo accoppiamento e quello descritto in iii) sono accoppiamenti tra loro in competizione

v) deve inoltre essere considerato l'aspetto polimerico della catena principale: massima entropia conformazionale compatibile con un minimo di energia di "bending" evitando configurazioni troppo contorte della catena principale.

Teorie (X.J. Wang e M. Warner, 1987; A.N. Semenov e A.R. Kokhlov, 1988) sviluppate sulla base delle interazioni sopra citate prevedono la presenza di più fasi liquido cristalline in dipendenza dei pesi relativi delle interazioni i)-v); va tuttavia notato che polimeri side chain in cui lo spaziatore laterale sia sufficientemente lungo sono assimilabili ai cristalli liquidi convenzionali (H. Finkelmann and G. Rehage, 1984).

Le condizioni di esistenza di una fase liquido cristallina per un polimero main chain, costituito dall'alternanza di gruppi mesogeni e spaziatori flessibili, è stato analizzato utilizzando il metodo reticolare di Flory (P.J. Flory, 1976), ricorrendo quindi all'effetto di impacchettamento dovuto alla forma anisotropa delle molecole mesogene.

Le variabili di interesse per tale studio sono il rapporto lunghezza-larghezza L/d dell'unità mesogena, la frazione di volume a della componente flessibile dello spaziatore, e la lunghezza del segmento flessibile. E' stata teoricamente (S.V. Vasilenko e al., 1985) dimostrata la possibilità di due fasi nematiche differenti nel grado di anisotropia a causa delle due diverse tendenze che la componente flessibile della catena può originare. Infatti la componente flessibile, se presente come piccola frazione della struttura macromolecolare, può aumentare la asimmetria della molecola orientandosi fortemente nella fase liquido cristallina da un lato, oppure dall'altro può giocare il ruolo di diluente della fase anisotropa orientandosi solo debolmente nel caso in cui la frazione di volume a sia elevata.

La presenza dello spaziatore flessibile assume quindi in questi sistemi un ruolo determinante nel grado di ordine ottenibile che può essere maggiore di quello presente negli analoghi monomerici di basso peso molecolare, come d'altra parte è stato sperimentalmente confermato (K. Mueller e al., 1983). Un altro approccio al mesomorfismo nematico in polimeri liquido cristallini main chain, che fornisce un tipico esempio di studio delle proprietà polimeriche partendo dalle proprietà globali (vedi paragrafo 1.1) del sistema, si basa sul modello di catena vermiforme (worm like), dove la catena polimerica è considerata come una lunga catena

elastica, trascurando la disomogeneità della sequenza chimica. Interazioni intramolecolari ed intermolecolari sono rappresentate dalla elasticità di bend della catena e dalla parte anisotropa delle forze di dispersione. Un interessante risultato di tale teoria è, in contrasto alla convenzionale teoria di Maier e Saupe, la dipendenza del parametro d'ordine dalla elasticità di bend della catena, rivelando in tal modo l'aspetto polimerico della teoria.

La trattazione teorica del mesomorfismo in sistemi polimerici è tutt'ora in fase di sviluppo. Le teorie brevemente illustrate in questo paragrafo sono state riportate quali esempi del lavoro effettuato a tutt'oggi nel campo specifico. Effetti sterici, potenziali di interazione a lungo raggio, flessibilità e lunghezza della catena, proprietà locali e globali, la delicata interconnessione tra catena laterale e principale in sistemi side chain, e, ulteriormente, effetti del grado di polimerizzazione e polidispersità sono esempi della varietà di interazioni e delle peculiari proprietà che dovranno essere considerati per lo sviluppo di teorie esaurienti.

Macroordine

Una mesofase liquido cristallina può esibire a livello macroscopico una distribuzione molecolare isotropa risultante da una struttura non orientata a polidomini (J.S. Moore e S.I. Stupp, 1987; G. Kothe e al., 1980).

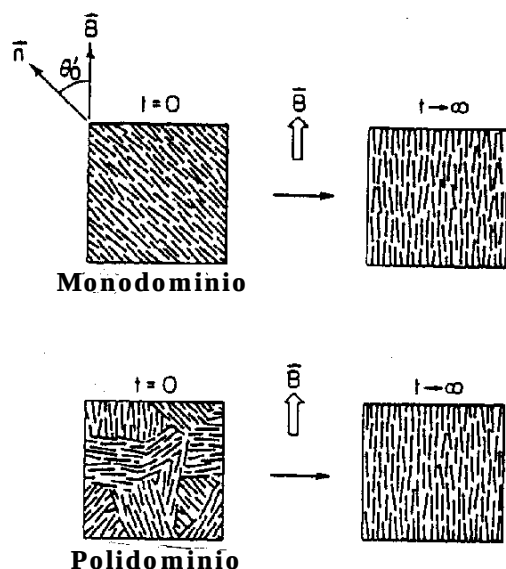


Figura 1.15 Rappresentazione schematica di esperimenti di allineamento in campo magnetico. Il diagramma in alto illustra la riorientazione di un monodominio in cui la direzione iniziale del direttore forma un angolo θ_0 rispetto al campo esterno. Il diagramma in basso illustra l'allineamento macroscopico di un campione a polidomini che ha

orientazione macroscopica nulla al tempo $t=0$

L'applicazione di campi orientanti permette, in linea di principio, di ottenere strutture a monodominio macroscopicamente ordinate.

Tuttavia, è sperimentalmente difficoltoso ottenere monodomini in sistemi polimerici liquido cristallini, a causa delle elevate viscosità esibite dalla fase. La difficoltà nasce sia dalla necessità di lunghi tempi di esposizione a campi orientanti, sia dalla disponibilità di elevati valori del campo orientante. Situazioni di ordine macroscopico non perfetto, spesso incontrate in studi di campioni polimerici liquido cristallini, sono caratterizzate dalla distribuzione orientazionale $f_{\mathbf{N}}(l, m, n)$ che descrive la probabilità che l'orientazione del direttore microscopico rispetto all'orientazione media, individuata dal direttore macroscopico, sia definita dalla terna di angoli di Eulero $W'=(l, m, n)$

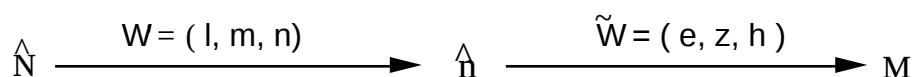


Figura 1.16 Terne di angoli di Eulero che collegano i sistemi di riferimento molecolare, del direttore microscopico e del direttore macroscopico

La $f_{\mathbf{N}}(W')$ (M.E. Rose, 1957; C. Zannoni 1975) può essere sviluppata in una serie di matrici di Wigner i cui coefficienti di espansione sono i parametri d'ordine della distribuzione del direttore microscopico $\mathbf{n}$:

$$f_{\mathbf{N}}(W) = \hat{\mathbf{A}}_{L,m,n} c_{L,m,n} D_{m,n}^L(W) \quad [1.14]$$

con $c_{L,m,n} = \frac{2L+1}{8\pi^2} \overline{D_{m,n}^{L*}(W)}$.

La $f_{\mathbf{N}}(W)$, d'altra parte, esibisce simmetria cilindrica sia nel sistema di riferimento del direttore macroscopico che nel sistema del direttore microscopico: gli indici m ed n risultano quindi identicamente nulli. Ulteriormente, l'indice L può assumere solo valori pari, poichè la mesofase nematica risulta non polare. Da queste proprietà di simmetria discende che la $f_{\mathbf{N}}(W)$ dipende solo dal coseno dell'angolo m tra la direzione individuata dal direttore macroscopico e quella del direttore

microscopico (C. Zannoni, 1979)

$$f_N(m) = \hat{A} \sum_{L \text{ pari}} \frac{2L+1}{8\pi^2} \overline{D_{0,0}^{L*}}(W) P^L(\cos m) \quad [1.15]$$

Il secondo coefficiente (L=2) dello sviluppo [1.14] presenta il corretto andamento del sistema orientato sia nel caso di completo allineamento macroscopico sia nel caso in cui il campione si presenti macroscopicamente isotropo. Nel corso di questa tesi verrà quindi identificato come il parametro d'ordine macroscopico $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}}$ del sistema.

L'espressione più semplice che possa essere ipotizzata per la funzione di distribuzione $f_N(W)$ deriva da considerazioni euristiche di simmetria del sistema. La non polarità della fase e la simmetria assiale conducono, nell'ipotesi più semplice, ad un andamento alla Maier e Saupe (S. Chandrasekhar, 1977)

$$f_N(W) = \frac{\exp[a P_2(\cos m)]}{\int \exp[a P_2(\cos m)] dW} \quad [1.16]$$

dove a è una costante che dipende da $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}}$.

1.4-CAMPI MAGNETICI E MESOFASI LIQUIDO CRISTALLINE POLIMERICHE

Teoria del continuo

Parecchie delle più importanti proprietà esibite dalle mesofasi, come le proprietà di flusso o la risposta a campi elettrici o magnetici, possono essere studiate in termini di una teoria del continuo che tralasci i dettagli della struttura microscopica (C. W. Oseen, 1933; H. Zocher, 1933; F. C. Frank 1958; J. L. Ericksen, 1960, 1961; F. M. Leslie, 1966, 1968).

Lo stato macroscopico di un cristallo liquido nematico può essere descritto per mezzo del direttore $\mathbf{n}(r)$ definito nel paragrafo 1.3. A causa delle interazioni a lungo raggio, anche in caso di orientazione non uniforme, $\mathbf{n}(r)$ è una funzione lenta delle

coordinate. Di conseguenza, le derivate di $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ rispetto alle coordinate sono tanto minori quanto maggiore è l'ordine di derivazione.

L'energia libera totale di un cristallo liquido è data dall'integrale

$$F_T = \int dV F$$

Uno sviluppo della densità di energia libera F (C. W. Oseen, 1933; F. C. Frank 1958) conterrà unicamente combinazioni scalari di $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ e delle sue derivate. E' possibile dimostrare (L. Landau e E. Lifchitz, 1984) che l'espressione della densità di energia libera F in termini di scalari e pseudoscalari lineari e quadratici rispetto alle derivate prime di $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ è espressa dalla

$$F = F_0 + K_2 \mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n} + \frac{K_{11}}{2} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{K_{22}}{2} (\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} ((\nabla \times \mathbf{n}) \cdot \mathbf{n})^2 + K_{12} (\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n}) \cdot \nabla \mathbf{n}$$

dove le costanti $K_2, K_{11}, K_{22}, K_{33}$ e K_{12} sono dipendenti dalla temperatura. Poichè i versi $\mathbf{n}$ e $-\mathbf{n}$ sono equivalenti, il termine K_{12} è identicamente nullo; inoltre nel caso di nematici $K_2 = 0$ e dove F_0 rappresenta l'energia libera dello stato di orientazione uniforme. La densità di energia libera in un cristallo liquido nematico è quindi espressa dalla

$$F = F_0 + \frac{K_{11}}{2} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{K_{22}}{2} (\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} ((\nabla \times \mathbf{n}) \cdot \mathbf{n})^2 \quad [1.17]$$

dove i tre coefficienti K_{ii} devono essere positivi (S. Chandrasekhar, 1977) poichè l'energia libera è definita positiva.

L'equazione [1.17] è nota come equazione di Oseen-Zocher-Frank (C. W. Oseen, 1933; H. Zocher, 1933; F. C. Frank 1958).

Le costanti che compaiono nella [1.17], rispettivamente chiamate modulo di divaricazione (splay), di torsione (twist) e di curvatura (bend), caratterizzano le tre principali deformazioni elastiche legate ai cambiamenti di orientazione del direttore (S. Chandrasekhar, 1977). Questi tipi di deformazione sono mostrati in

Figura 1.17.

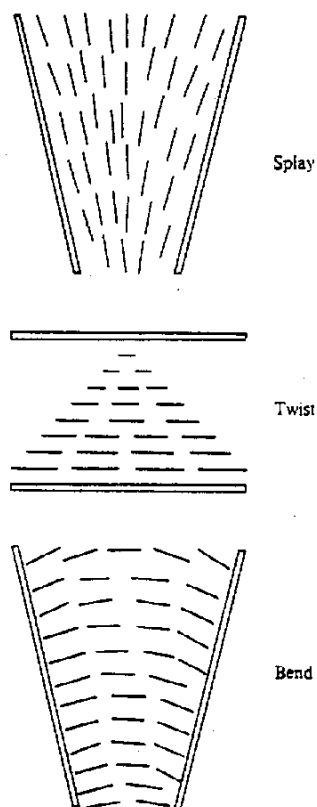


Figura 1.17 I tre principali tipi di deformazione in un cristallo liquido nematico

Leggi generali di conservazione ed equazioni costitutive, che descrivono l'andamento meccanico dello stato nematico in termini della teoria del continuo, sono dovute ad Ericksen (J. L. Ericksen, 1960, 1961) e Leslie (F. M. Leslie, 1966, 1968). Le più utilizzate equazioni della teoria, dalle quali è possibile studiare l'andamento della fase nematica in varie situazioni fisiche, sono l'equazione di Oseen e la legge di conservazione del momento lineare. Adottando la notazione tensoriale cartesiana, con la convenzione di somma sugli indici ripetuti, tali equazioni possono essere espresse in termini delle quantità: ρ densità del fluido assunto incompressibile ed a temperatura costante, r_1 una costante del materiale con dimensioni di un momento di inerzia, n_i il direttore, v_i velocità lineare, f_i forza per unità di volume, t_{ij} tensore di stress (L. Landau e E. Lifchitz, 1967), G_i forza esterna sul direttore, g_i forza intrinseca sul direttore e p_{ij} stress di superficie sul direttore (S. Chandrasekhar, 1977). In forma differenziale le equazioni di Oseen e di conservazione del momento lineare sono rispettivamente

$$r_1 \ddot{n}_i = G_i + g_i + p_{ji,j} \quad [1.18a]$$

$$r \dot{v}_i = f_i + t_{ji,j} \quad [1.18b]$$

dove la virgola denota l'operazione di derivazione parziale rispetto alle coordinate spaziali.

Sia il tensore di stress t_{ij} che la forza intrinseca sul direttore g_i possono essere separate in due contributi, uno statico (od elastico) l'altro idrodinamico (o viscoso). In particolare, il contributo elastico dipende dalle derivate parziali della densità di energia libera [1.17] rispetto alle derivate parziali del direttore nel caso del tensore di stress t_{ij} e dalle derivate parziali della [1.17] rispetto al direttore nel caso di g_i introducendo in tal modo una dipendenza dai moduli elastici K_{ii} nelle [1.18]. D'altra parte il contributo idrodinamico alle equazioni [1.18] è espresso in termini di sei coefficienti di viscosità η del cristallo liquido nematico dai quali dipende la parte viscosa di t_{ij} e g_i .

Per deformazioni statiche l'equazione di Oseen diventa una equazione di equilibrio, la cui espressione in termini del contributo elastico di t_{ij} e g_i , risulta

$$\left(\frac{dF}{dn_{i,j}} \right)_{,j} - \frac{dF}{dn_i} + G_i + g_{n_i} = 0 \quad [1.19]$$

Effetti di campi magnetici

Il primo calcolo della deformazione indotta sul cristallo liquido nematico da un campo magnetico esterno fu effettuato da Zocher (H. Zocher, 1933) nel caso di deformazioni statiche (deformazioni normali) che non producono flussi di fluido od altri effetti dinamici. Le deformazioni normali sono intimamente correlate con le costanti elastiche del cristallo liquido: la presenza di questa relazione fornisce un semplice mezzo per la valutazione di K_{11} , K_{22} e K_{33} (L. Landau e E. Lifchitz, 1967; V. Freedericksz e T. Tsvetkov, 1934; V. Freedericksz e V. Zolina, 1933). Scegliendo geometrie semplici con condizioni al contorno note, può essere calcolata la forma esatta della distorsione prodotta dall'effetto orientante del campo magnetico in contrasto con l'orientazione iniziale del cristallo liquido (ottenuta, per esempio nel caso di sottili strati di materiale nematico, trattando le superfici con cui il cristallo liquido è in contatto).

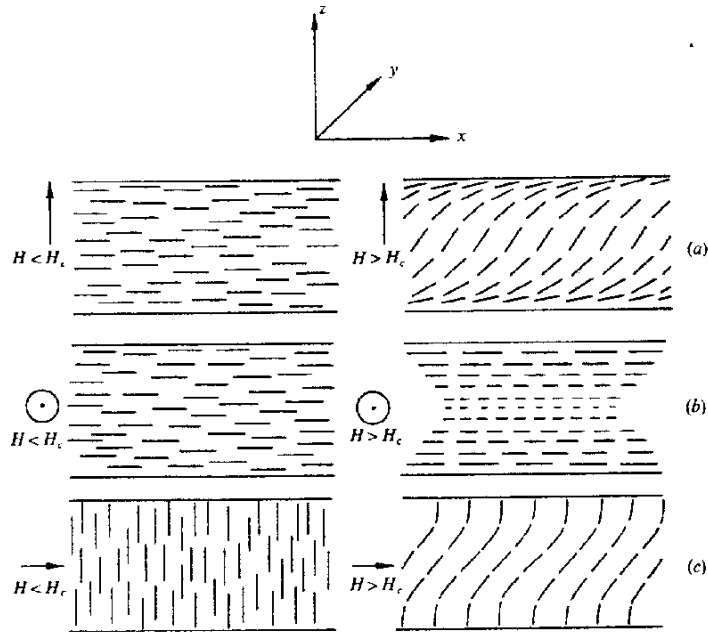


Figura 1.18 I tre principali tipi di deformazione di Fredericksz

In Figura 1.18 sono mostrate le geometrie importanti per la determinazione sperimentale delle costanti elastiche.

Lo sviluppo della teoria statica utilizza l'equazione [1.19] di equilibrio dove G_i è la forza esercitata sul direttore dal campo magnetico $\mathbf{H}$. Se $c_{||}$ e $c_{\perp}$ sono le componenti principali del tensore suscettività magnetica per unità di volume rispettivamente parallela e perpendicolare al direttore, legate (W. Maier and A. Saupe, 1961) alle componenti molecolari $c_{i \text{ mol}}$ dalla relazione $c_i = c_{i \text{ mol}} r \langle P_2 \rangle$ con r densità del mezzo e $\langle P_2 \rangle$ parametro d'ordine, la forza G_i può essere espressa:

$$G_i = D c_{||} c_{\perp} H_j n_j H_i \quad [1.20]$$

con $D c_{||} c_{\perp}$ anisotropia della suscettività magnetica di volume.

Le equazioni risultanti dalla [1.19] per le tre geometrie di Figura 1.18 possono essere risolte in termini di un unico parametro q , che individua l'angolo tra la direzione locale del direttore in presenza di distorsione e la direzione iniziale del direttore $\mathbf{n}_0$ nel campione imperturbato. In particolare, l'equazione [1.19] può essere risolta nel caso della geometria di Figura 1.18a) con $\mathbf{n} = (\cos q, 0, \sin q)$ $\mathbf{H} = (0, 0, H)$; per la geometria di Figura 1.18b) con $\mathbf{n} = (\cos q, \sin q, 0)$ $\mathbf{H} = (0, H, 0)$, infine per la geometria di Figura 1.18c) con $\mathbf{n} = (\sin q, \cos q, 0)$ $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$ (S. Chandrasekhar, 1977). Per ognuna

di queste configurazioni, le equazioni forniscono il valore di un campo critico H_c al di sotto del quale non può presentarsi deformazione nel campione (C. M. Dafermos, 1968) e la cui espressione esplicita è (S. Chandrasekhar, 1977; H. Gruler e al., 1972)

$$H_c = \frac{p}{d} \left(\frac{K_{ii}}{Dc} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [1.21]$$

dove $i=1, 2, 3$ rispettivamente per le geometrie a), b), c) di Figura 1.18.

Questo fenomeno è noto come effetto Freedericksz. Le condizioni di soglia possono essere utilizzate per una determinazione diretta dei moduli elastici del materiale.

De Gennes (P. G. de Gennes, 1971) ha introdotto un parametro, chiamato lunghezza di coerenza magnetica x , per definire lo spessore dello strato di transizione vicino al contorno. In particolare, se lo spessore d del campione è molto maggiore di x , la maggior parte del materiale sarà allineato in direzione del campo magnetico. Il valore di x , che può essere teoricamente calcolato dalla condizione di equilibrio [1.19], è generalmente dell'ordine del micron per campi di 10^4 Gauss ed aumenta al diminuire del campo magnetico.

La teoria dell'effetto Freedericksz può essere estesa a studiare l'andamento dinamico del sistema quando il campo magnetico viene acceso o spento improvvisamente. In questo caso il contributo idrodinamico alle equazioni [1.18] deve essere preso in considerazione. La riorientazione di film nematici esibisce contributi transienti periodici (backflow) per ognuna delle geometrie di Figura 1.18 (S. Chandrasekhar, 1977; F. Lonberg e al. 1984; E. Guyon e al. 1979; P. Pieranski e al. 1973).

Tali contributi, indotti dall'accoppiamento tra velocità e deformazione orientazionale, individuano la loro origine fisica nel fatto che una distorsione periodica riduce la viscosità effettiva del sistema. La teoria fornisce per ognuna delle geometrie di Figura 1.18 in presenza di backflow, tempi di riorientazione del direttore dipendenti dal campo magnetico applicato e da quello critico, dal vettore d'onda della distorsione periodica che ha maggiore velocità di crescita e da valori di viscosità apparenti che ne riducono il valore. Effetti di backflow possono essere trascurati per piccole distorsioni in composti nematici di basso peso molecolare (basse anisotropie nella viscosità) nel caso della geometria di twist (Figura 1.18b) e per la transizione planare-omeotropica (Figura 1.18a). In questo caso (P. Pieranski e

al., 1973) il tempo di riorientazione assume l'espressione

$$t^{-1} = \frac{Dc}{g_1} (H^2 - H_c^2) \quad [1.22]$$

dove g_1 , viscosità di twist, è definita in termini di coefficienti di viscosità dalla relazione $g_1 = m_2 - m_3$.

L'analisi dinamica della transizione di Freedericksz è stata estesa (E. Guyon e al., 1979) a grandi campioni (dimensioni $\gg$ della lunghezza di coerenza magnetica x) inizialmente orientati uniformemente in direzione del campo magnetico (per comodità sia x) nel caso in cui il campo magnetico venga rapidamente ruotato in direzione ortogonale. Per uno studio che comprende gli effetti del backflow è essenziale considerare nella equazione [1.18a] il contributo, generalmente trascurato, dell'inerzia del direttore, poichè è questo contributo che limita la possibilità di ottenere allineamento uniforme ed uniforme shear (taglio) su grandi distanze. I tempi di riorientazione del sistema nematico ricavati dalla teoria dipendono dal vettore d'onda q_x della distorsione periodica transiente, il cui valore ottimale, che fornisce la massima velocità di crescita per la lunghezza d'onda della distorsione, dipende, oltre che dall'intensità del campo magnetico riorientante, dalle proprietà fisiche del sistema quali coefficienti di viscosità, moduli elastici, densità (E. Guyon e al., 1979). In particolare, quando $q_x \neq 0$, l'espressione di t^{-1} coincide con il risultato classico ottenuto in assenza di backflow:

$$t^{-1} = \frac{Dc}{g_1} H^2 \quad [1.23]$$

Campi magnetici e polimeri liquido cristallini

Studi delle proprietà di sistemi polimerici liquido cristallini di tipo side e main chain mediante l'applicazione di campi magnetici, sono di sviluppo recente (C. Noel, 1983).

In sistemi polimerici mesomorfici, allineamenti uniformi in configurazione planare od omeotropica per le tre geometrie di Freedericksz possono essere ottenuti con trattamenti delle superfici della cella analoghi a quelli adottati nel caso di cristalli liquidi di basso peso molecolare (C. Noel, 1983; N. Koide, 1986); tuttavia, a causa delle elevate viscosità dei sistemi polimerici, l'orientazione uniforme

richiede tempi di invecchiamento (aging) di parecchie ore o anche giorni a temperature di qualche grado inferiori alla temperatura di isotropizzazione T_i , dipendendo dalla costituzione chimica del materiale. L'applicazione di campi magnetici consente di valutare il valore dei moduli elastici K_{ii} per mezzo della [1.21] valida anche nel caso di sistemi polimerici. In sistemi liquido cristallini di basso peso molecolare K_{11}, K_{22}, K_{33} sono dello stesso ordine di grandezza ($3-7 \cdot 10^{-7}$ dine), ed analoghi valori sono esibiti da nematici polimerici di tipo side-chain; non così succede per sistemi polimerici nematici di tipo main-chain per i quali il valore di K_{22} è simile all'analogo di basso peso molecolare, mentre K_{11} e K_{33} possono risultare superiori anche di ordini di grandezza (R.B. Meier, 1982; B. Valenti, 1988). Questo fatto, legato alla flessibilità globale dello scheletro polimerico e quindi alla lunghezza degli spaziatori, è in accordo con l'osservazione di de Gennes secondo la quale le deformazioni di splay e di bend devono risultare difficili in nematici composti da molecole lunghe e rigide. In realtà in un sistema di gomitoli flessibili, che diventa nematico per l'instaurarsi di interazioni locali, la deformazione di bend può avvenire più facilmente, rimanendo invece lo splay ancora difficile. De Gennes suggerì che K_{11} aumentasse con la lunghezza molecolare, che K_{22} dipendesse dalle interazioni tra catene vicine, e che K_{33} fosse dominata dalla rigidità della catena.

Studi dinamici della transizione di Freedericksz consentono la valutazione del valore della viscosità di twist η_1 che sia nel caso di polimeri liquido cristallini side-chain che main-chain risulta parecchi ordini di grandezza superiore a quella esibita da sistemi nematici di basso peso molecolare (N. Koide, 1986; J.S. Moore, 1987) (per un cristallo liquido di basso peso molecolare tipicamente 10^{-1} poise). Questo risultato giustifica i valori dei tempi di risposta mostrati dai sistemi polimerici che sono parecchi ordini di grandezza superiori a quelli degli analoghi di basso peso molecolare.

D'altra parte proprio per le elevate viscosità, studi dinamici di riorientazione in tali sistemi hanno rivelato la presenza dei fenomeni di backflow, non notati in anni di ricerca nel campo di nematogeni di basso peso molecolare poichè, in composti di moderato rapporto lunghezza larghezza, la risposta periodica alla distorsione del campo riorientante decade rapidamente allo stato fondamentale omogeneo. In sistemi polimerici, invece, le strutture periodiche abbondano poichè

regioni ruotanti in verso opposto sostituiscono il valore g_1 con una viscosità effettiva inferiore.

Campioni polimerici liquido cristallini macroscopicamente disordinati, possono essere orientati macroscopicamente applicando campi magnetici nell'intervallo di temperatura della mesofase. Le cause dell'allineamento magnetico risiedono nella anisotropia della suscettività diamagnetica e nella cooperatività intermolecolare. In presenza di campo magnetico, l'anisotropia dà origine ad una energia libera magnetica F_m dipendente dall'orientazione data da (P.G. de Gennes, 1969):

$$F_m = -\frac{Dc}{6} B^2 (3 \cos^2 q_0 - 1) \quad [1.24]$$

Poichè Dc è positiva per la maggior parte dei cristalli liquidi termotropici, il minimo di energia libera è ottenuto nel caso di allineamento parallelo ($q_0=0$). Sebbene la maggior parte delle molecole presentino anisotropia nella suscettività magnetica, non viene tuttavia osservata orientazione macroscopica data l'assenza di cooperatività molecolare. Questa cooperatività conserva l'ordine orientazionale della fase liquido cristallina disturbata da forze esterne ed il suo risultato fisico è un momento della forza a lungo range nella mesofase. Il processo di orientazione per piccole molecole liquido cristalline è stato descritto (R.A. Wise e al., 1975) da una equazione del moto espressa in termini di momento torcente magnetico $L_m = -1/2 Dc B^2 \sin 2q_0$, che tende a ruotare il direttore nella direzione del campo applicato, e di un momento torcente viscoso $L_v = -g_1 (dq/dt)$, che contrasta l'effetto di L_m . Assumendo lo stato stazionario l'equazione del moto diventa

$$2t(dq_0/dt) + \sin 2q_0 = 0 \quad [1.25]$$

con t tempo di orientazione dato da

$$t^{-1} = Dc B^2 / g_1 \quad [1.26]$$

La soluzione della [1.25] descrive la orientazione di monodomini. Tuttavia, è sperimentalmente difficoltoso ottenere allineamenti macroscopici completi in polimeri liquido cristallini di elevato peso molecolare per la necessità di rimanere

a temperature elevate per lungo tempo ed in presenza di elevati campi orientanti. Modelli più accurati per la dinamica orientazionale di sistemi polimerici macroscopicamente isotropi dovranno quindi considerare funzioni di distribuzioni di tempi di riorientazione per la presenza di distribuzioni di viscosità rotazionali in domini nematici di massa molecolare variabile (F. Volino e al., 1984).

CAPITOLO 2

SPETTROSCOPIE DI RISONANZA MAGNETICA ELETTRONICA

2.1-SPETTROSCOPIA LINEARE

Generalità

La spettroscopia di risonanza magnetica elettronica, in grado di fornire informazioni sulle proprietà statiche e dinamiche del sistema di interesse, rappresenta uno dei metodi più potenti nello studio di fasi liquide isotrope od anisotrope come: liquidi ordinari, cristalli liquidi, polimeri, materiali biologici, ecc.

In sistemi diamagnetici, in cui non è possibile una rivelazione diretta con tecniche di risonanza magnetica elettronica, si diluiscono nel solvente in esame piccole quantità di sonde molecolari paramagnetiche, dette spin-probe, sensibili alle caratteristiche dell'ambiente circostante, oppure si marca chimicamente il solvente stesso con centri paramagnetici detti spin-label (L.J. Berliner, 1976).

L'Hamiltoniana di un sistema di spin in condizioni di risonanza ed in contatto con un bagno termico può essere scritta:

$$H_C = H_S + H_L + H_R + H_{SR} + H_{SL}$$

con H_S Hamiltoniana di spin pura, H_L Hamiltoniana dei gradi di libertà reticolari, H_R Hamiltoniana del campo di radiazione, H_{SL} Hamiltoniana di interazione spin-reticolo, H_{SR} Hamiltoniana di interazione spin-radiazione.

In una esperienza di risonanza magnetica, le elevate densità di fotoni presenti consentono di considerare imperturbata H_R e di trattare classicamente il campo elettromagnetico (A. Di Giacomo e S. Santucci, 1969; C. Cohen-Tannoudji e al., 1988), inoltre in esperienze di tipo lineare la risposta del sistema alla perturbazione è esprimibile attraverso le proprietà del sistema imperturbato (R. Kubo, 1957).

L'Hamiltoniana che determina le proprietà e la risposta del sistema si riduce così ai termini reticolare, di spin e di interazione spin reticolo:

$$H_0 = H_S + H_L + H_{SL} = H + H_{SL}$$

L'Hamiltoniana H_L di reticolo, le cui proprietà sono assunte indipendenti dalla presenza del sistema di spin, comprende tutti i termini che non dipendono dallo spin ed è funzione soltanto di coordinate intermolecolari ed intramolecolari¹.

L'Hamiltoniana di spin pura H_S contiene soltanto costanti molecolari ed operatori di spin e fornisce ad H_0 un contributo invariante per moto.

L'Hamiltoniana di interazione H_{SL} , dipendente sia da operatori di spin che da variabili reticolari, collega la dinamica dello spin a quella di gradi di libertà reticolari. Infatti la modulazione di H_{SL} da parte dell'Hamiltoniana reticolare produce campi magnetici fluttuanti che assicurano l'equilibrio termodinamico del sistema di spin alla temperatura del bagno termico. Lo spettro di potenza dei campi fluttuanti determina le caratteristiche rilevanti dello spettro di assorbimento da cui, in linea di principio, informazioni sulla dinamica molecolare possono essere estratte.

L'intensità dei campi locali e quindi il valore del contributo alle frequenze caratteristiche del sistema di spin che dipende anche dai tempi microscopici della dinamica molecolare, è determinato dalla fluttuazione delle costanti di accoppiamento scalari o delle anisotropie delle costanti di accoppiamento delle interazioni magnetiche.

Di seguito sono riportate le espressioni delle Hamiltoniane magnetiche di interazione più frequentemente incontrate nello studio di processi di rilassamento di radicali liberi in soluzione (D. Kivelson, 1972).

L' Hamiltoniana Zeeman :

$$H_Z = - \gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$$

dove $\gamma = \frac{e h}{4 \pi m c}$.

L'anisotropia del tensore $\mathbf{g}$ dipende, attraverso l'accoppiamento spin-orbita, dalle proprietà del sito molecolare in cui lo spin elettronico è localizzato.

L'interazione dello spin elettronico con lo spin del proprio nucleo, interazione iperfine, è:

$$H_I = \mathbf{I} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}$$

dove il tensore iperfine $\mathbf{a}$ consta di un contributo isotropo (interazione di Fermi) legato alla probabilità di trovare l'elettrone sul nucleo e di un contributo anisotropo

¹Tuttavia per sistemi magnetici in cui sia presente oltre che l'interazione dipolo dipolo tra momenti magnetici in diversi siti reticolari un'interazione di scambio, quest'ultima costituisce l'Hamiltoniana di reticolo (M. Giordano e al., 1977).

di tipo dipolare. Accoppiamenti tra spin elettronico e spin di nuclei vicini originano il termine superiperfine

$$H_{SIp} = \sum_i \hat{\mathbf{A}}_i \mathbf{I}_i \mathbf{a}_i \mathbf{S}$$

in cui i tensori $\mathbf{a}_i$ hanno struttura analoga a quella del tensore iperfine.

Talvolta, il rilassamento indotto dalla modulazione delle anisotropie dei tensori $\mathbf{g}$ ed $\mathbf{a}$ non rende conto completamente dei valori delle larghezze di riga osservate. Larghezze di riga residue, indipendenti dal campo magnetico statico applicato e dal momento magnetico nucleare, suggeriscono l'esistenza di un ulteriore meccanismo di rilassamento dovuto all'interazione dello spin col momento magnetico rotazionale della molecola

$$H_{S\text{Rot}} = \mathbf{J} \mathbf{C} \mathbf{S}$$

Tuttavia, questi termini forniscono contributi alla larghezza di riga inversamente proporzionali alle viscosità del solvente (R. Wilson e D. Kivelson, 1966) e non risultano effettivi in sistemi ad elevate viscosità come i polimeri.

Alla H_0 possono contribuire altri accoppiamenti di tipo intramolecolare; ne è un esempio il termine di struttura fine, che nasce da un contributo al second'ordine dell'interazione spin orbita e della Zeeman orbitale. Tuttavia questi termini non saranno considerati nella H_0 di interesse poichè non forniscono contributi in sonde paramagnetiche con $S < 1$.

In soluzioni diluite, i processi di rilassamento e le forme di riga dipendono solo da interazioni intramolecolari (J.P. Lloyd e G.E. Pake, 1954).

Al crescere della concentrazione del soluto paramagnetico o al diminuire della viscosità microscopica del solvente (per solventi poco viscosi già a concentrazioni di qualche 10^{-4}M/l) divengono importanti nella determinazione dei processi di rilassamento e nella influenza delle caratteristiche delle forme di riga interazioni di tipo intermolecolare.

L'Hamiltoniana di interazione intermolecolare spin spin è:

$$H_{SS} = \sum_{i \neq j} \hat{\mathbf{A}}_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{i \neq j} \hat{\mathbf{A}}_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{D}_{ij} \mathbf{S}_j$$

dove gli indici i, j corrono sulle molecole paramagnetiche, $\mathbf{D}$, a traccia nulla, è il tensore di interazione tra i dipoli magnetici e dipende dalle relative distanze ed orientazioni, Θ è il tensore di scambio che fornisce un contributo importante per piccole separazioni intermolecolari ed è sensibile alla diffusione molecolare traslazionale.

Lo studio condotto in questa tesi si limita ad indagini su soluzioni diluite di monoradicali nitrossidi in solventi polimerici liquido cristallini; i termini di interesse nella Hamiltoniana di spin si riducono così ai soli contributi Zeeman ed iperfine:

$$H = - \gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \mathbf{B} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{a} \mathbf{S}$$

I tensori $\mathbf{g}$ ed $\mathbf{a}$ sono diagonali in sistemi di riferimento principali molecolari non necessariamente coincidenti, mentre il sistema di spin, nell'approssimazione di alti campi, è quantizzato nel sistema del laboratorio, secondo l'asse z coincidente con la direzione del campo magnetico statico (A. Abragam e B. Bleaney, 1970). Una rotazione dal sistema molecolare a quello del laboratorio è realizzata mediante opportune matrici dipendenti dagli angoli di Eulero c, q, f (M.E. Rose, 1957) in cui, in presenza di moto, la dipendenza temporale è confinata; la variabile stocastica di interesse, nell'approssimazione di inerzialità (M. Giordano e al., 1985), è $W_f(c, q, f)$. L'Hamiltoniana H può essere separata in un contributo isotropo, che individua H_S , determinato dalla traccia (g, a) dei tensori $\mathbf{g}$ ed $\mathbf{a}$ ed in un contributo anisotropo, che individua H_{SL} , determinato dalla parte anisotropa ($\mathbf{G}, \mathbf{A}$) dei tensori magnetici espressi nel sistema del laboratorio.

$$H = -\gamma g S_z B + a I_z S_z - \gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{G} \mathbf{B} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \mathbf{S} \quad [2.1]$$

La struttura della forma di riga dipende dal regime di moto della sonda paramagnetica attraverso la funzione di correlazione di H_{SL} .

Il regime di moto del sistema è definibile in termini dei rapporti di scala temporale fra quella microscopica, caratteristica del moto molecolare, e quella macroscopica della magnetizzazione, che identifica la durata dell'osservazione (R. Kubo, 1962). Per tempi microscopici molto minori dei macroscopici, le due scale temporali risultano nettamente separate ed il regime di moto è veloce.

In questo caso i campi magnetici locali dipendenti dagli angoli di Eulero vengono rapidamente modulati dal moto molecolare in modo che, durante il tempo di

misura, ogni spin del sistema è soggetto a tutti i possibili campi locali. Ogni spin si comporta in modo equivalente rispetto ad H_{SL} (unico pacchetto di spin) e la riga centrata alla frequenza di assorbimento determinata da H_S risulta allargata in modo omogeneo. Tuttavia se i campi magnetici statici locali producono una distribuzione di shifts in frequenza, piccoli rispetto alla larghezza di riga del singolo pacchetto di spin, lo spettro risultante è la convoluzione di righe omogenee (pacchetti di spin) strettamente spaziate e non risolte e la riga di assorbimento risulta allargata in modo disomogeneo (Figura 2.1). Nella sonda paramagnetica utilizzata nella nostra indagine questo effetto può nascere da una interazione superiperfine non risolta con i protoni dei gruppi metilici presenti nel radicale (vedi Figura 5.6).

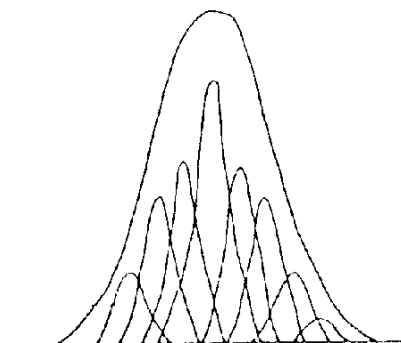


Figura 2.1 Rappresentazione schematica di un inviluppo disomogeneo

La valutazione degli effetti spettroscopici e della sensibilità della spettroscopia ESR lineare ai dettagli della dinamica microscopica richiede ulteriori considerazioni. I valori delle intensità dello spettro di potenza (C.P. Slichter, 1964), $J(\omega)$, dei campi locali alle frequenze caratteristiche dell'Hamiltoniana [2.1], determina il regime di moto della sonda paramagnetica e le informazioni che dallo spettro di assorbimento possono essere estratte.

Le componenti di interesse $J(0)$, $J(\omega_{IP})$, $J(\omega_0)$ rappresentano rispettivamente contributi di bassa frequenza, detti secolari, dei campi magnetici lentamente fluttuanti in direzione del campo magnetico statico che contribuiscono alla larghezza di riga del singolo pacchetto di spin, quelli a frequenza ω_{IP} , detti pseudosecolari che determinano transizioni di dipolo magnetico nucleare ad opera di termini di H_{SL} contenenti operatori di tipo $I_{\pm}S_Z$, e quelli alla frequenza di Larmor elettronici, detti non secolari, contenenti operatori del tipo $S_{\pm}$, $I_ZS_{\pm}$, che determinano transizioni di dipolo magnetico elettronico ad opera di termini di H_{SL} (D. Kivelson, 1972); sia i termini pseudosecolari che i non secolari contribuiscono

alla larghezza di riga del singolo pacchetto e al tempo di vita dei livelli di interesse. In base ai valori di $1/t_c$ rispetto alle frequenze caratteristiche della Hamiltoniana, sono individuate le seguenti regioni di moto:

$1/t_c > \omega_0$	<u>estremo narrowing</u> caratterizzato da righe Lorentziane ben separate
$\omega_0 > 1/t_c > 10 \omega_{IP}$	regione di <u>moto rapido</u> , sostanziale sensibilità dello spettro solo ai valori dei tempi microscopici ottenibili dalle larghezze di riga
$10 \omega_{IP} > 1/t_c > \omega_{IP}/10$	regione di <u>moto lento</u> , la forma di riga è sensibile al tipo e ai dettagli di moto della specie paramagnetica
$\omega_{IP}/10 > 1/t_c$	regione di <u>moto ultralento</u> , insensibilità completa al moto dello spettro ESR (detto di polveri), determinato dalle anisotropie dei tensori magnetici e dagli angoli tra sistema principale molecolare e sistema di riferimento del laboratorio

Questa classificazione non rigorosa è stata introdotta a scopo orientativo ed è valida per gradi di anisotropia dei valori delle componenti dei tensori magnetici tipici di radicali liberi nitrossidi, quali quelli impiegati come spin probe nello studio delle matrici polimeriche oggetto di questo lavoro di tesi; un'analisi più rigorosa dovrebbe tenere conto esattamente dell'ampiezza dei campi locali legata alle differenze fra le componenti principali omogenee dei vari tensori magnetici di interesse.

Forme di riga ESR in regime di moto rapido

i) Termini che determinano le frequenze

In elevati campi magnetici statici, l'interazione iperfine può essere trattata come una perturbazione, i cui contributi al second'ordine possono essere trascurati, sui livelli Zeeman (A. Abragam e B. Bleaney, 1970). In questo caso, in regime di moto veloce,

$$H_S = -\mu_B g S_Z B + a I_Z S_Z$$

gli autostati del sistema sono caratterizzati dai numeri quantici $|M_S m_I\rangle$ e le transizioni di dipolo magnetico elettronico ubbidiscono alle regole di selezione

$$DM_S = \pm 1 \quad Dm_I = 0$$

Nel caso di sonde paramagnetiche con $S=1/2$ $I=1$ si ha per i livelli di energia lo schema di Figura 2.2, dove le frecce indicano le transizioni possibili con frequenze di risonanza:

$$w(m_I) = \frac{2p}{h} (g m_B + a m_I)$$

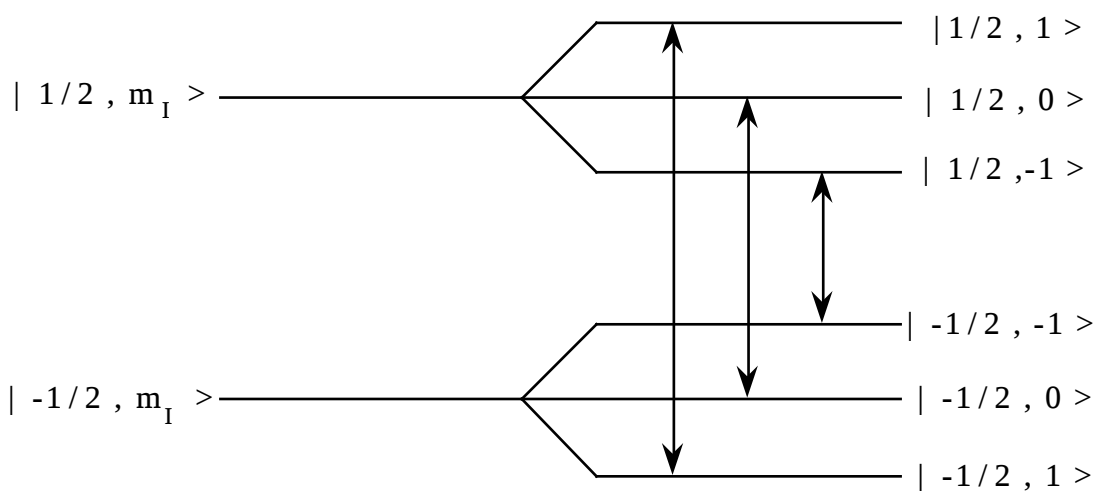


Figura 2.2 Schema dei livelli di energia e transizioni permesse in approssimazione di dipolo elettronico per un sistema con $S=1/2$ e $I=1$

Lo spettro di assorbimento è costituito da tre Lorentziane centrate sulle tre frequenze di assorbimento (D. Kivelson, 1972) (Figura 2.3).

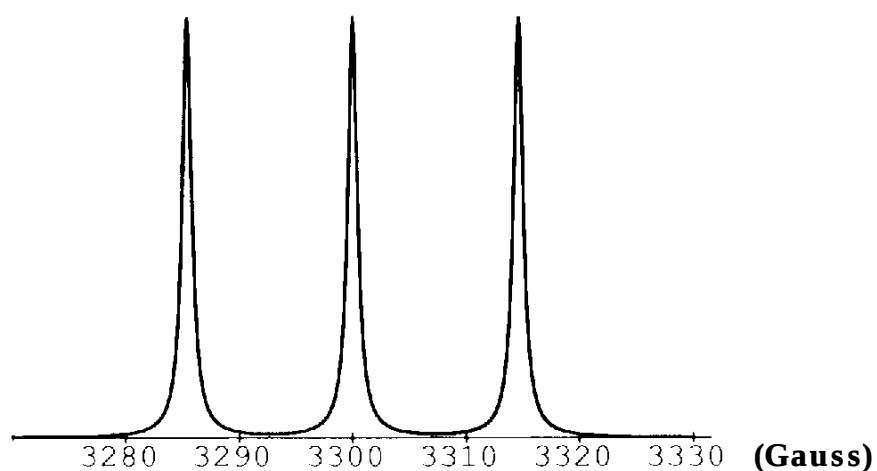


Figura 2.3 Tipico spettro in assorbimento in regime di moto rapido per un radicale nitrossido disciolto in una fase isotropa. $a=14.6$ Gauss, $T_2=2$ Gauss⁻¹

In solventi isotropi in regime di moto veloce misure di frequenza permettono di ricavare i valori di g ed a . Per solventi anisotropi, come le mesofasi liquido cristalline (S. Chandrasekhar, 1977), informazioni dirette sul grado di ordine orientazionale delle molecole possono essere ottenute (G.R. Luckhurst, 1972; P.L. Nordio e U. Segre, 1979) dai valori delle frequenze di assorbimento degli spettri di risonanza magnetica elettronica in regime di moto veloce .

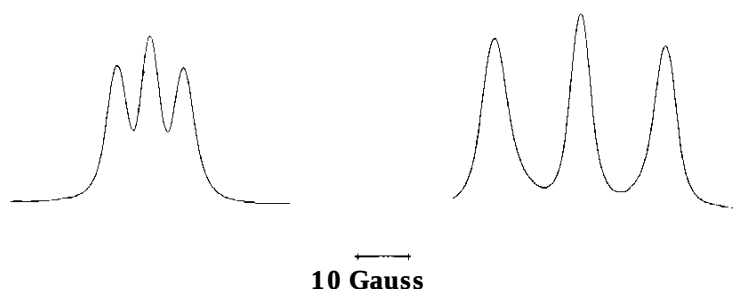


Figura 2.4 Tipico spettro in assorbimento in regime di moto rapido per un radicale nitrossido disciolto in una fase anisotropa. $A_M^{(2,0)} = -9.75$ Gauss $A_M^{(2,2)} = 12.28$ Gauss $\tilde{A}_{||} = 7.43$ Gauss $\tilde{A}_{\perp} = 18.6$ Gauss

Infatti, la presenza di un potenziale orientante (M. Born, 1916; M. Born e F. Stumpf, 1916; F. London 1930 a) e b); L. Onsager, 1949; W. Maier e A. Saupe, 1958, 1959, 1960) fa sì che il moto molecolare medi le anisotropie dei tensori magnetici non più al valore isotropo, la traccia, bensì (Figura 2.4) a un valore determinato dall'orientazione media molecolare descritta da un campo vettoriale $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, detto direttore, la cui direzione è parallela alla direzione preferita in $\mathbf{r}$ (G.R. Luckhurst, 1972; C. Zannoni, 1975; P.L. Nordio e U. Segre, 1979).

Riscrivendo la Hamiltoniana di spin [2.1] come contrazione di tensori irriducibili (M.E. Rose, 1957)

$$H = \hat{\mathbf{A}}^{(-)^p} F_{mM}^{(L,p)} D_{q,-p}^L(\tilde{\mathbf{W}}(t)) D_{r,q}^L(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{g}) T_{mL}^{(L,r)} \quad [2.2]$$

dove m indica la natura della interazione, F le componenti irriducibili dei tensori Zeeman ed iperfine espresse nel sistema molecolare (vedi Tabella 2.1), T le corrispondenti componenti degli operatori di spin nel sistema del laboratorio (vedi Tabella 2.1), D le matrici di Wigner che definiscono la rotazione degli operatori di spin dal sistema del laboratorio a quello del direttore attraverso la terna $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{g})$ e dal sistema del direttore a quello molecolare con la terna $\tilde{\mathbf{W}}$ (Figura 2.5), la H_S

statica che determina le frequenze di assorbimento è data (C. Zannoni, 1975) dalla media della H su una opportuna funzione di distribuzione angolare $\tilde{f}(\tilde{W})$ caratteristica del solvente.

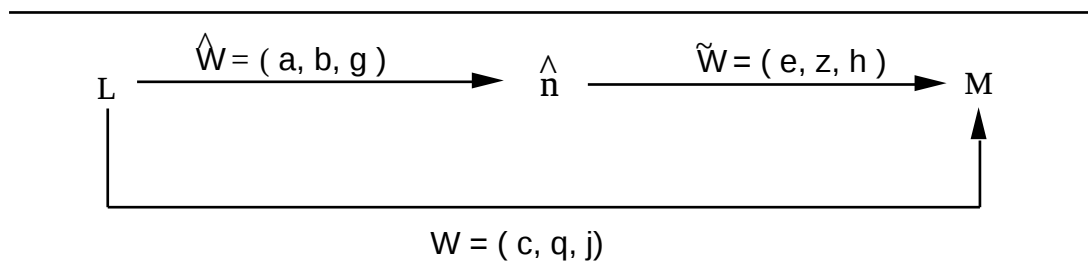


Figura 2.5 Rappresentazione schematica delle terne di Eulero che collegano i sistemi di riferimento di interesse

L'operazione di media sulla funzione di distribuzione (vedi paragrafo 1.3) nel caso di mesofasi uniassiali conduce all'espressione per H_S

$$H_S = \hat{A}^{(-)p} F_m^{(L,p)} \bar{D}_{q,-p}^L D_{r,q}^L(0 \ b \ 0) T_m^{(L,r)} = \hat{A} \tilde{F}_m^{(L,0)} D_r^L(0 \ b \ 0) T_m^{(L,r)} \quad [2.3]$$

dove $\bar{D}$ sono i parametri d'ordine, $\tilde{F}$ è il tensore parzialmente mediato (G.R. Luckhurst, 1972) (vedi Tabella 2.2) e $D_r^L(a, b, g)$, nei casi di interesse, dipende solo dall'angolo b tra la direzione del campo magnetico statico e quella del direttore (C. Zannoni, 1975).

In approssimazione di transizioni di dipolo magnetico elettronico (A. Abragam e B. Bleaney, 1970) lo spettro di assorbimento per un sistema paramagnetico con $S=1/2$ $I=1$ disciolto in una mesofase uniassiale consta di tre righe centrate sulle frequenze (G.R. Luckhurst, 1972; C. Zannoni, 1975)

$$w(m_I) = \left(\frac{-2\mu_0}{h} \right) \bar{g}(b) B + \bar{a}(b) m_I$$

dove le espressioni, dipendenti dalla terna di Eulero, del fattore $\bar{g}$ e della costante di accoppiamento $\bar{a}$ sono

$$\bar{g}(b) = \left\{ \tilde{g}_\lambda^2 + (\tilde{g}_{||}^2 - \tilde{g}_\lambda^2) \cos^2 b \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\bar{a}(b) = \frac{1}{\bar{g}(b)} \left\{ \tilde{g}_\lambda^2 \tilde{A}_\lambda^2 + (\tilde{g}_{||}^2 \tilde{A}_{||}^2 - \tilde{g}_\lambda^2 \tilde{A}_\lambda^2) \cos^2 b \right\}^{\frac{1}{2}}$$

In molecole con tensori magnetici uniassiali, i valori di $\tilde{g}$ ed $\tilde{A}$ dipendono dal solo parametro d'ordine $\overline{D}_{0,0}^2 = \langle P_2 \rangle$, è quindi possibile ricavarne il valore attraverso misure di frequenze di risonanza.

(L, m)	$F^{(L, m)}$	$T^{(L, m)}$
(0, 0)	$-(F_{xx} + F_{yy} + F_{zz})/\div 3$	$-\{U_z V_z + \frac{1}{2}(U_+ V_- + U_- V_+)\}/\div 3$
(1, 1)	$-\{F_{xz} - F_{zx} + i(F_{yz} - F_{zy})\}/2$	$-(U_+ V_z - U_z V_+)/2$
(1, 0)	$-i(F_{yx} - F_{xy})/\div 2$	$-(U_+ V_- - U_- V_+)/\div 8$
(1, -1)	$-\{F_{xz} - F_{zx} - i(F_{yz} - F_{zy})\}/2$	$-(U_- V_z - U_z V_-)/2$
(2, 2)	$\{F_{xx} - F_{yy} + i(F_{xy} + F_{yx})\}/2$	$U_+ V_+ /2$
(2, 1)	$-\{F_{xz} + F_{zx} + i(F_{yz} + F_{zy})\}/2$	$-(U_+ V_z + U_z V_+)/2$
(2, 0)	$\{2F_{zz} - (F_{xx} + F_{yy})\}/\div 6$	$\{2U_z V_z - \frac{1}{2}(U_+ V_- + U_- V_+)\}/\div 6$
(2, -1)	$\{F_{xz} + F_{zx} - i(F_{yz} + F_{zy})\}/2$	$(U_- V_z + U_z V_-)/2$
(2, -2)	$\{F_{xx} - F_{yy} - i(F_{xy} + F_{yx})\}/2$	$U_- V_- /2$

Tabella 2.1 Componenti sferiche irriducibili del tensore F e dell'operatore UfV

$\tilde{F}_m^{(L,n)} = \hat{A}(-)^p F_m^{(L,p)} \overline{D}_{0,-p}^2 d_{0,n}$	
$\tilde{g}_{ } = g - \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{A}_p(-)^p g^{(2,p)} \overline{D}_{2,-p}^2$	$\tilde{A}_{ } = a - \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{A}_p(-)^p A^{(2,p)} \overline{D}_{0,-p}^2$
$\tilde{g}^{\wedge} = g - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{A}_p(-)^p g^{(2,p)} \overline{D}_{0,-p}^2$	$\tilde{A}^{\wedge} = a - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{A}_p(-)^p A^{(2,p)} \overline{D}_{0,-p}^2$

Tabella 2.2 Componenti parzialmente mediate per il tensore g ed iperfine a

ii) *Processi di rilassamento.*

Nell'ambito della teoria della risposta lineare (R. Kubo, 1957), lo spettro osservato (D. Kivelson, 1972) in un esperimento ESR in onda continua, determinato dalla potenza media assorbita dal sistema di spin in presenza di un campo magnetico $H_x \cos(\omega t)$ ortogonale al campo magnetico statico B e oscillante a frequenza angolare ω prossima a quella di Larmor, in approssimazione di alta temperatura è espresso dalla parte reale della trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione $\langle S_x(t) S_x \rangle$

$$I(\omega) = \int_0^\infty dt \langle S_x(t) S_x \rangle \cos(\omega t) \quad [2.4]$$

L'interesse teorico è quindi focalizzato sulla valutazione della quantità $\langle \mathbf{S}(t) \mathbf{S} \rangle$. Un approccio parte dalla H_0 e sviluppa $\mathbf{S}(t)$ in termini perturbativi rispetto ad H_{SL} la cui forma generale, valida sia nel caso di solventi isotropi che anisotropi, è ottenuta sottraendo alla Hamiltoniana di spin [2.2] la Hamiltoniana statica [2.3] che determina le frequenze

$$H_{SL} = \hat{\mathbf{A}}^{(-)p} F_m^{(L,p)} D_{-r,q}^L \{ D_{q,-p}^L(t) - \overline{D}_{0,-p}^L d_{0q} \} T_m^{(L,-r)} = \hat{\mathbf{A}}^{(-)r} F_m^{(L,r)}(t) T_m^{(L,-r)} \quad [2.5]$$

Il corrispondente sviluppo di $\langle \mathbf{S}(t) \mathbf{S} \rangle$ esibisce un termine all'ordine zero, che determina la forma di riga per un sistema di spin in precessione libera cioè in assenza di rilassamento, e termini di ordine superiore in H_{SL} che, includendo correlazioni nei termini di interazione spin-reticolo, rendono conto dell'effetto della dinamica molecolare, che pilota i processi di rilassamento, sulla funzione di autocorrelazione di spin e quindi sulla forma e larghezza di riga dello spettro di assorbimento ESR.

In particolare, all'ordine due in H_{SL} compaiono le funzioni di correlazione reticolare (C.P. Slichter, 1964; D. Kivelson, 1972; C. Zannoni, 1975)

$$\langle F_m^{L,r}(t) F_m^{L,r} \rangle \quad [2.6]$$

in cui l'operazione di media, per l'approssimazione di alta temperatura, è effettuata

sulla matrice densità (C.P. Slichter, 1964; R. C. Tolman, 1938) di equilibrio reticolare e dalla quale quindi informazioni sulle proprietà microscopiche possono essere estratte. Tuttavia una sua valutazione rigorosa, classica o quantomeccanica, è di fatto impossibile. Si ricorre quindi a un modello stocastico per la variabile rilevante reticolare W che modula attraverso le [2.6] il sistema di spin.

Per il processo stocastico (N.G. van Kampen, 1981) assunto è possibile definire (R Kubo, 1972) l'ampiezza di modulazione

$$D^2(mrLL'rr') = \langle F_m^{L,r} F_m^{L',r'} \rangle$$

e il tempo di correlazione, che individua la scala temporale microscopica del sistema,

$$t_c(mrLL'rr') = \int_0^\infty \frac{dt}{D^2(mrLL'rr')} \langle F_m^{L,r}(t) F_m^{L',r'} \rangle$$

i cui valori in generale dipendono dalle componenti che intervengono nella valutazione delle [2.6].

Nell'ipotesi che i tempi di osservazione t soddisfino la condizione $t > t_c$ e che per il processo stocastico sia soddisfatta la condizione di modulazione veloce (R Kubo, 1972), lo sviluppo di $\langle \mathbf{S}(t) \mathbf{S} \rangle$ può essere ricondotto (D. Kivelson, 1972) a quello di un'esponenziale pilotato dal termine di ordine due in H_{SL} che definisce la matrice di rilassamento.

Le forme di riga ottenute dalla trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione di spin sono quindi Lorentziane con semilarghezze determinate dalla matrice di rilassamento.

In particolare, le larghezze di riga dello spettro osservato dipendono dalle densità spettrali

$$\int_0^\infty dt \langle F_m^{L,r}(t) F_m^{L',r'} \rangle e^{i\omega t}$$

che intervengono nella matrice di rilassamento e quindi dalle densità spettrali delle matrici di Wigner dalle quali le $F_m^{(L,r)}$ dipendono. Per la valutazione di queste quantità si possono assumere diversi modelli Markoviani (N.G. van Kampen, 1981)

di riorientazione molecolare. Tuttavia, in regime di moto veloce, la spettroscopia ESR non si mostra sensibile al particolare modello dinamico molecolare adottato, conducendo in ogni caso alla stessa larghezza Lorentziana per lo stesso valore di t_c (J.H Freed, 1976).

E' bene sottolineare nuovamente le condizioni di validità dei risultati ottenuti:

- 1)- netta separazione di scale temporali macroscopiche-microscopiche
- 2)- $\langle H_{SL} \rangle^2 t_c^2 \ll 1$, che permette di ricondurre ad un'esponenziale lo sviluppo di $\langle \mathbf{S}(t) \mathbf{S} \rangle$

che sono soddisfatte in regime di moto rapido, detto anche limite Redfield, sperimentalmente osservato in fluidi non viscosi.

Forme di riga ESR in regime di moto lento

Nonostante le difficoltà formali incontrate per la simulazione di forme di riga in regime di moto lento, questo problema ha stimolato l'attenzione dei ricercatori per oltre due decenni. L'interesse di questo regime di moto nasce, oltre che dalla necessità di estrarre informazioni da sistemi complessi quali macromolecole e matrici ad alta viscosità, dal fatto che i dettagli della dinamica microscopica influenzano profondamente gli spettri di risonanza magnetica elettronica in queste regioni di moto (J.H. Freed, 1972). Tali regioni sono caratterizzate dalla impossibilità di separare completamente i tempi microscopici molecolari da quelli macroscopici propri del sistema di spin.

D'altra parte le teorie originali usate (N. Bloembergen e al., 1948; A.G. Redfield, 1963, 1965; F. Bloch, 1946, 1956) per sviluppare le equazioni di rilassamento di spin nel limite di moto veloce non permettono estensioni a moti lenti ed altri approcci (J.H. Freed, 1972), basati sull'equazione stocastica di Liouville (R. Kubo, 1967, 1969 a) b)), comportano in linea di principio diagonalizzazioni di matrici di dimensioni infinite, in pratica diagonalizzazioni di matrici troncate di dimensioni crescenti fino a raggiungere convergenza, e si traducono, a livello operativo, in programmi di calcolo per la simulazione di spettri di assorbimento molto costosi.

Un contributo decisivo per il calcolo della forma di riga in regime di moto lento proviene dai risultati teorici ottenuti da H. Mori (H. Mori, 1965 a)) riprendendo un'idea di M.C.Wang e G.E.Uhlenbeck (M.C. Wang e G.E. Uhlenbeck, 1945) secondo la quale ogni processo fisico può essere considerato come la proiezione di uno multidimensionale di Markov (N.G. van Kampen, 1981).

L'interesse rivolto ai processi markoviani nasce dalla semplicità della loro descrizione statistica che consente di scrivere l'equazione del moto della variabile lenta di interesse (variabile rilevante) per mezzo di equazioni differenziali stocastiche in cui l'effetto del bagno termico, cioè dell'insieme delle variabili irrilevanti molto veloci rispetto all'osservabile di interesse, è contratto in una opportuna funzione aleatoria.

L'idea di Mori è quella di costruire con tecniche proiettive, partendo dalla variabile di interesse A_0 , un set di variabili dinamiche $\{A_i\}$ che descrivano le variazioni lente del sistema, in modo da isolare, quando è possibile, la dinamica lenta da quella veloce. Ognuna delle A_i obbedisce (H. Mori, 1965 b)) ad una equazione del moto rigorosa, formalmente analoga all'equazione di Langevin (N.G. van Kampen, 1981), che collega la dinamica della variabile i -ma a quella della $(i-1)$ -ma e $(i+1)$ -ma. La costruzione della gerarchia di stati A_i e delle relative equazioni del moto procede rigorosamente fino ad un generico passo n -mo della iterazione a livello del quale la catena viene troncata nell'ipotesi che la A_n sia veloce e che per essa e per le successive sia possibile una descrizione stocastica. Il set costituito dalla A_0 e dalle successive $(n-1)$ variabili costituisce un processo multidimensionale di Markov.

Il risultato rilevante ottenuto con questo algoritmo proiettivo consiste nella possibilità di ricavare la trasformata di Laplace della funzione di correlazione della variabile di interesse A_0 , da cui dipendono le forme di riga sperimentalmente osservate, in modo completamente analitico come frazione continua (G. Grosso e G. Pastori Parravicini, 1985).

L'introduzione della descrizione stocastica delle variabili veloci del sistema si ripercuote sulla frazione continua, teoricamente infinita, in un troncamento all'ordine n -mo e nella comparsa di un termine fenomenologico che simula la parte restante della catena.

L'applicazione della teoria di Mori per il calcolo di forme di riga ESR non ha tuttavia avuto successo a causa della lenta convergenza della frazione continua e dei problemi numerici connessi. Un approccio che prende le mosse dall'equazione stocastica di Liouville e generalizza al caso non Hermitiano (N.G. van Kampen, 1981) la procedura proiettiva indicata da Mori si è dimostrato molto efficace e versatile per la simulazione di forme di riga ESR di specie paramagnetiche in regime di moto lento in presenza e non di un potenziale orientante (M. Giordano e

al., 1985).

A partire dalla teoria della risposta lineare in approssimazione di alti campi, la forma di riga può essere più convenientemente riscritta (D. Kivelson, 1972; P. Sapia, 1989) come trasformata di Laplace della funzione di autocorrelazione $\langle S_- S_+(t) \rangle / \langle S_- S_+ \rangle$

$$I(z) = \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-zt} \frac{\langle S_- S_+(t) \rangle}{\langle S_- S_+ \rangle} \quad [2.7]$$

Individuando negli angoli di Eulero, W , le variabili reticolari rilevanti (P. Grigolini, 1985; M. Giordano e al., 1985) e rinunciando ad una trattazione rigorosa dell'evoluzione temporale dell'operatore $S_+(t)$, il rigoroso superoperatore quantomeccanico iL :

$$iL \int iH_0^X = i[H_0, \quad]$$

è sostituito con un operatore dinamico efficace G

$$G = iH_S^X + iH_{SL}^X + G_W^+ \quad [2.8]$$

dove l'espressione esplicita dell'operatore G_W , che descrive la legge di probabilità dell'orientazione molecolare, dipende dal modello riorientazionale adottato

$$\frac{d}{dt} p(W,t) = G_W p(W,t)$$

La $I(z)$ può essere ottenuta (M. Giordano e al., 1985) introducendo un opportuno prodotto scalare

$$I(z) = \text{Re} \frac{\text{Tr}_{\{S,I\}} \left\{ \int dW f(W) \int dt e^{-zt} r_{eq}(S,I) S_- S_+(t) \right\}}{\text{Tr}_{\{S,I\}} \left\{ \int dW f(W) S_- S_+ \right\}} \quad [2.9]$$

dove $r_{eq}(S,I)$ è la distribuzione di equilibrio del sistema di spin e $f(W)$ quella dell'orientazione molecolare.

La generalizzazione della teoria di Mori è realizzata mediante la costruzione di una

opportuna gerarchia di stati biortogonali che consente di estendere i risultati della teoria di Mori al caso non Hermitiano. La trasformata di Laplace della funzione di correlazione dell'osservabile di interesse $S_+(t)$ è di nuovo espressa come frazione continua, in cui tuttavia la presenza di Liouvilliani efficaci nell'equazione del moto degli stati della catena si manifesta in interazioni col bagno termico ad ogni livello dei termini di espansione della frazione continua. Questo fatto risulta in una convergenza superiore a quella di Mori: in quel caso infatti l'interazione col bagno termico veniva introdotta soltanto nell'ultimo termine con un troncamento scelto arbitrariamente.

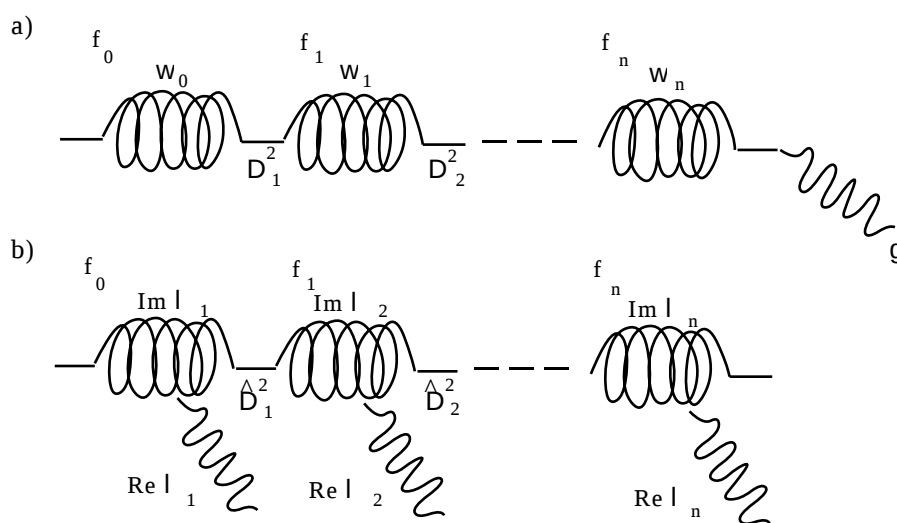


Figura 2.6 Interpretazione diagrammatica: a) della catena di Mori: n oscillatori di frequenza w_i accoppiati con forza D_i^2 . L'ultimo di essi è in contatto con il bagno termico tramite una forza fluttuante che origina il rilassamento delle variabili $f_0, f_1, \dots$; la variabile di interesse f_0 sente l'agitazione termica attraverso una catena di oscillatori. b) della catena di Mori nella teoria generalizzata: la presenza del Liouvilliano efficace non Hermitiano permette al bagno termico di operare su ogni singola variabile della catena e non più esclusivamente sull'ultima.

L'eleganza dei risultati ottenuti con le tecniche proiettive della teoria di Mori e teoria di Mori generalizzata è dovuta sostanzialmente al fatto che consentono di individuare tra tutte le possibili, la miglior base di autofunzioni (gli stati della catena) in cui sviluppare la variabile di interesse. In realtà una conoscenza diretta di tale set non è essenziale, poichè è stato dimostrato (M. Giordano e al., 1985) che il calcolo dei termini di espansione della frazione continua richiede solo la conoscenza dei momenti (N.G. van Kampen, 1981) della funzione di correlazione della variabile di interesse. Nel caso della spettroscopia di risonanza magnetica

elettronica, anche quest'ultimo risultato della teoria è rilevante: infatti, dimostrando la notevole velocità di convergenza ottenibile espandendo il profilo spettrale in una frazione continua i cui parametri sono calcolati in funzione dei momenti spettrali del profilo di riga di assorbimento, inquadra in modo preciso l'informazione contenuta in queste medie che teorie precedenti (vedi riferimenti in M. Giordano e al., 1985) non riuscivano ne' a collocare teoricamente ne' ad interpretare fisicamente ai fini del calcolo delle forme di riga.

Tuttavia, sebbene il calcolo di forme di riga sia possibile senza ricorrere a procedure di diagonalizzazione, è necessario utilizzare programmi di calcolo per la valutazione dei momenti spettrali.

In questa tesi è stato utilizzato un programma di calcolo, basato sui risultati ottenuti dalla teoria di Mori generalizzata e sviluppato in una precedente tesi (P. Sapia, 1989), in grado di simulare spettri di risonanza magnetica elettronica in regime di moto lento per radicali paramagnetici diluiti disciolti in solventi isotropi ed anisotropi.

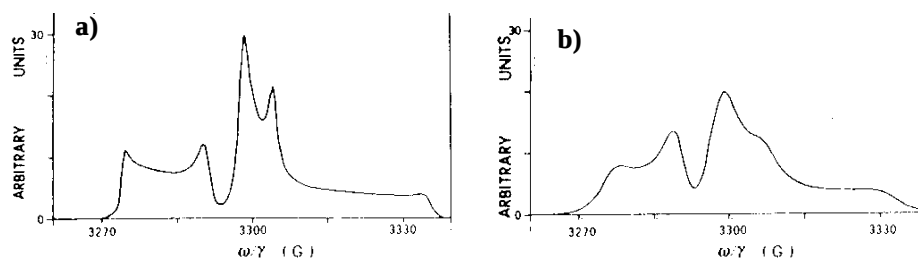


Figura 2.7 Spettri isotropi in assorbimento in regime di moto lento. $g_{\parallel} = 2.0027$, $g_{\perp} = 2.0075$, $A_{\parallel} = 32$ Gauss, $A_{\perp} = 6$ Gauss $D_{\parallel}/D_{\perp} = 10$, a) $D_{\parallel} = 0.15$ Gauss, b) $D_{\parallel} = 1.5$ Gauss

Spettri ESR in regime di moto ultralento

In molti materiali di interesse, quali polimeri o materiali biologici, le elevate viscosità conducono i tempi microscopici a valori confrontabili con i tempi di osservazione macroscopica. In particolare, quando i tempi microscopici superano l'inverso del valore della minore anisotropia magnetica presente, la spettroscopia ESR diventa insensibile alla dinamica molecolare e non è più in grado di distinguere una fase altamente viscosa da una completamente immobilizzata.

In questo caso (regime rigido) lo spettro di assorbimento, detto spettro di polveri, è

quello di un radicale libero poliorientato in un solido policristallino (A. Abragam e B. Bleaney, 1970; W. Gordy, 1980).

Infatti, i campi magnetici locali, non essendo più modulati dal moto molecolare, presentano una distribuzione di valori statici che riflette la distribuzione angolare della specie paramagnetica in soluzione. Anche in assenza di allargamenti di riga del singolo pacchetto di spin, le righe di assorbimento risultano la convoluzione di una distribuzione continua di righe centrate sulle frequenze di risonanza di singoli pacchetti di spin e si presentano quindi allargate in modo disomogeneo.

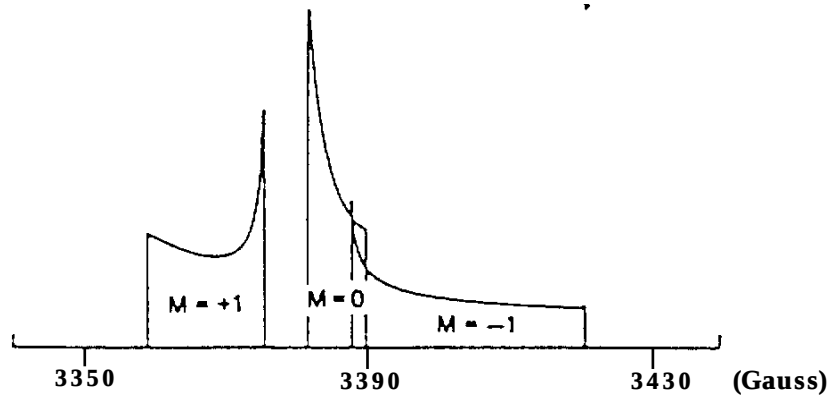


Figura 2.8 Forma di riga teorica ESR in assorbimento di uno spettro di polveri di un tipico radicale nitrossido. $g_{\perp}=2.0075$, $g_{\parallel}=2.0027$, $A_{\perp}=6$ Gauss $A_{\parallel}=32$ Gauss

Per il singolo radicale paramagnetico individuato dalla terna di angoli di Eulero $W=(\alpha, \beta, \gamma)$ ed assumendo per $\mathbf{g}$ ed $\mathbf{a}$ la stessa terna di assi principali, la Hamiltoniana di spin può essere scritta (R.E.D. McClung, 1968; A. Abragam e B. Bleaney, 1970; W. Gordy, 1980) al prim'ordine nel termine iperfine

$$H_S = m_B g_{\text{eff}}(W) B S_Z + a_{\text{eff}}(W) I_Z S_Z$$

dove

$$g_{\text{eff}}(W) = \left[g_{xx}^2 \sin^2\alpha \cos^2\beta + g_{yy}^2 \sin^2\alpha \sin^2\beta + g_{zz}^2 \cos^2\alpha \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$a_{\text{eff}}(W) = \frac{1}{g_{\text{eff}}(W)} \left[(g_{xx}^2 a_{xx}^2 \cos^2\beta + g_{yy}^2 a_{yy}^2 \sin^2\beta) \sin^2\alpha + g_{zz}^2 a_{zz}^2 \cos^2\alpha \right]^{\frac{1}{2}}$$

Per elevati campi magnetici statici, la parte anisotropa della Hamiltoniana di spin, cioè la parte che nasce dalla contrazione dei tensori di rango 2, è piccola rispetto alla parte isotropa della interazione Zeeman. Questa condizione consente di trascurare in regime rigido tutti i termini della Hamiltoniana di spin che non

commutano con S_z cioè i termini non secolari (W. Gordy, 1980; Y. Siderer e Z. Luz, 1980). In questa approssimazione

$$g_{\text{eff}}(\mathbf{W}) = [g_{xx} \sin^2 q \cos^2 j + g_{yy} \sin^2 q \sin^2 j + g_{zz} \cos^2 q] = h(\mathbf{W})$$

$$a_{\text{eff}}(\mathbf{W}) = [(a_{xx}^2 \cos^2 j + a_{yy}^2 \sin^2 j) \sin^2 q + a_{zz}^2 \cos^2 q]^{\frac{1}{2}} = l(\mathbf{W})$$

e per un sistema di spin con $S=1/2$ $I=1$ ogni radicale contribuisce allo spettro con tre righe di assorbimento centrate sulle frequenze

$$w(m_I, \mathbf{W}) = \frac{2p}{h} [m_0 h(\mathbf{W}) B + l(\mathbf{W}) m_I]$$

La forma di riga complessiva, dovuta ai contributi su tutte le possibili terne di angoli di Eulero pesati con un'opportuna funzione di distribuzione $f(\mathbf{W})$, può essere ricavata anche come limite della $I(z)$ [2.9] al tendere all'infinito dei tempi di correlazione

$$I(w) = \text{Re} \int_{I_z} \hat{\mathbf{A}} \int dc \, d\cos q \, dj \frac{\exp\left\{\frac{3}{2}x(\cos q \cos b + \sin q \sin b \cos c)^2\right\}}{i\left[w - \frac{2p}{h}(m_0 h(\mathbf{W})B + l(\mathbf{W})I_z)\right] + \frac{1}{T_2}} \quad [2.10]$$

in cui sono stati introdotti l'espressione esplicita della $f(\mathbf{W})$ [1.13], valida per solventi isotropi ($x=0$) e per solventi anisotropi uniassiali ($x\neq 0$), e un termine fenomenologico $1/T_2$ che rende conto dell'allargamento di riga dovuto ad interazioni diverse da quella Zeeman ed iperfine. In particolare, l'espressione di $f(\mathbf{W})$ è ottenuta esprimendo $P_2(\tilde{x})$ attraverso le rotazioni che collegano il sistema del laboratorio al molecolare e il sistema del direttore al laboratorio (vedi Figura 2.5)

La presenza del termine fenomenologico nella [2.10] necessita di qualche commento. Il regime di moto è determinato, come già osservato, dall'ordine di grandezza relativo delle scale temporali macroscopica e microscopica coinvolte nel processo in esame.

Questo criterio rispecchia la situazione in cui si possono trovare le ampiezze dei campi magnetici locali fluttuanti rispetto ai tempi di correlazione (R. Kubo, 1962) tipicamente:

$$H_{SL}^2 t_c^2 \ll 1 \text{ modulazione veloce, } H_{SL}^2 t_c^2 \gg 1 \text{ modulazione lenta}$$

Da notare che fissato il valore di t_c , per effetto dei diversi contributi all'Hamiltoniana spin-reticolo, è possibile che la condizione di lenta modulazione sia verificata per interazioni che danno luogo ad intensi campi magnetici fluttuanti, mentre per piccoli campi magnetici fluttuanti sia verificata la condizione di modulazione rapida. In questo caso è lecito rappresentare il singolo pacchetto di spin con una Lorentziana definita da un unico tempo di rilassamento T_2 .

In realtà, fattori di allargamento di riga disomogenei dovuti a difetti, inomogeneità, impurezze del solvente e all'interazione superiperfine non risolta, vengono a sovrapporsi all'allargamento omogeneo del moto residuo rendendo discutibile, per lo meno nel caso in cui il contributo disomogeneo alla larghezza di riga supera quello omogeneo, la forma di riga Lorentziana. In questo caso è conveniente rappresentare la forma di riga che tiene conto dell'insieme dei processi di rilassamento diversi da quelli della Zeeman ed iperfine con una Gaussiana; lo spettro di assorbimento risulta

$$I(\omega) = \hat{A}_{I_z} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\phi \exp \left\{ \frac{3}{2} x (\cos \theta \cos \phi + \sin \theta \sin \phi \cos \alpha)^2 \right\} * \\ \exp \left\{ - \ln 2 \left[\omega - \frac{2p}{h} (m_0 h(\omega) B + I(\omega) I_z) \right]^2 T_2^2 \right\} \quad [2.11]$$

dove, come in precedenza, $1/T_2$ è il termine fenomenologico che simula l'allargamento disomogeneo della singola riga di assorbimento.

Partendo da questi risultati, sono stati messi a punto semplici programmi di integrazione numerica che permettono di ricavare i valori delle componenti principali dei tensori magnetici e del parametro d'ordine $\langle P_2 \rangle$.

2.2-SPETTROSCOPIE NON LINEARI

Introduzione

Il campo di applicazione della spettroscopia di risonanza magnetica elettronica lineare in fasi liquide è spesso limitata dalla progressiva insensibilità alla dinamica microscopica in matrici ultraviscose e dall'allargamento disomogeneo della riga di assorbimento.

La ridotta sensibilità ai regimi di moto ultralenti, caratterizzati da valori dei tempi microscopici confrontabili od addirittura superiori a quelli macroscopici di osservazione, si manifesta nella incapacità di distinguere fra una fase molto lenta ed una completamente immobilizzata (polvere). L'allargamento disomogeneo, d'altra parte, rende problematica la misura dei tempi di rilassamento delle singole componenti omogenee, la cui convoluzione origina la forma di riga complessiva, da cui informazioni sulla dinamica del sistema possono essere ricavate.

Spettroscopie alternative, con lo scopo di superare le difficoltà incontrate dalla spettroscopia di risonanza magnetica elettronica lineare, sono state proposte (J. Hyde e L. Dalton, 1979; G. Millhauser e J.H. Freed, 1984); tuttavia esse urtano contro difficoltà di tipo sperimentale od ottengono forme di riga soggette ad allargamento disomogeneo rispettivamente.

La ricerca di metodologie in grado di soddisfare requisiti di sensibilità ai regimi di moto lento, indipendenza del profilo spettrale dall'allargamento disomogeneo e ridotta complessità dell'apparato sperimentale ha trovato una risposta adeguata nell'estensione della spettroscopia LODESR (LONgitudinally Detected Electron Spin Resonance) (F. Chiarini e al., 1975; M. Martinelli e al., 1977; M. Giordano e al., 1985) e nello sviluppo di quella DOMESR (DOubly Modulated Electron Spin Resonance) (M. Giordano e al., 1986; M. Giordano e al., 1987; M. Giordano e al., 1988).

Uno studio approfondito (M. Giordano e al., 1988) condotto su matrici viscosi mediante le spettroscopie sopra citate ha mostrato che il LODESR in spazzata di frequenza e il DOMESR non sono altro che l'aspetto longitudinale e quello trasversale rispettivamente dello stesso fenomeno fisico.

Per un sistema di spin posto in campo magnetico statico B ed interagente con campi oscillanti a frequenze angolari ω_i prossime a quella di Larmor e in polarizzazione S rispetto al campo magnetico statico, i processi multifotonici possono essere classificati, in base alla conservazione del momento angolare totale del sistema spin-radiazione (C. Cohen-Tannoudji e al., 1988), come longitudinali e trasversali: i primi interessano la componente della magnetizzazione diretta lungo il campo magnetico statico e coinvolgono nelle transizioni un numero pari di fotoni con trasferimento netto nullo di momento angolare, i secondi riguardano la componente ortogonale della magnetizzazione, coinvolgono transizioni a numero dispari di fotoni ed implicano trasferimento di momento angolare tra sistema di spin e radiazione incidente.

La spettroscopia LODESR e la spettroscopia DOMESR possono essere comprese in termini di processi multifotonici in presenza di doppio irraggiamento (M. Giordano e al., 1988).

In particolare, assumendo una intensità uguale I per i campi magnetici delle due onde, le interazioni tra fotoni e sistema di spin sono descritte direttamente da termini che coinvolgono I a vari ordini in uno sviluppo perturbativo della magnetizzazione.

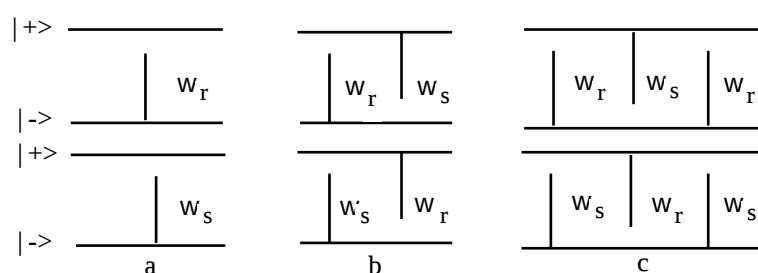


Figura 2.9 Interazioni tra fotoni e sistema di spin: a) lineari, b) quadratiche, c) cubiche in I

In Figura 2.9 sono mostrate per un sistema di spin $S=1/2$ solo le transizioni interessate nei processi ESR lineare, LODESR e DOMESR:

a) processi interessati da termini lineari in I : corrispondono all'assorbimento di un fotone a w_r (w_s). Le componenti della magnetizzazione trasversale M_x e M_y oscillano a w_r (w_s) (Figura 2.9 a)

b) processi interessati da termini quadratiche in I : corrispondono all'assorbimento di un fotone a w_r (w_s) e all'emissione di un fotone a w_s (w_r). Le componenti della magnetizzazione trasversale restano inalterate mentre la componente longitudinale M_z oscilla a $|D|=|w_r-w_s|$. A questo tipo di processo è collegato il fenomeno LODESR (Figura 2.9 b)

c) processi interessati da termini cubici in I : coinvolgono transizioni a tre fotoni, in particolare quelle mostrate in Figura 2.9 c interessano il fenomeno DOMESR. Le componenti trasversali della magnetizzazione oscillano alle frequenze $|2w_r-w_s|$ ($|2w_s-w_r|$).

Spettroscopia LODESR

La spettroscopia LODESR consiste nell'irraggiare un sistema di spin in contatto con un bagno termico, sottoposto ad un campo magnetico statico, mediante due onde trasversali di uguale intensità H oscillanti a frequenze angolari w_r ed w_s prossime a

quella di Larmor e nel prelevare il segnale della magnetizzazione longitudinale oscillante alla frequenza differenza $D=|w_r-w_s|$ mediante una bobina il cui asse è parallelo alla direzione del campo magnetico statico.

In condizioni di bassi livelli di irraggiamento ($g^2 H^2 T_1 T_2 \ll 1$), per $|w_r-w_s| \ll 1/T_1, 1/T_2$ e per sistemi che presentano righe ESR Lorentziane, il segnale LODESR ottenuto mantenendo costante D e variando il campo magnetico statico, mostra la stessa forma di riga del segnale ESR ed una intensità proporzionale al prodotto $T_1 T_2$.

I tempi T_1 , T_2 , introdotti fenomenologicamente dalle equazioni di Bloch, rappresentano i tempi caratteristici macroscopici con cui la magnetizzazione longitudinale e quella trasversale tendono ai valori di equilibrio termodinamico rispettivamente.

Una trattazione teorica (F. Chiarini e al., 1975; M. Martinelli e al., 1977) del segnale LODESR, che fa uso del formalismo dell'atomo vestito (C. Cohen-Tannoudji, 1968) e tratta in modo rigoroso quantomeccanico le Hamiltoniane di spin H_S , del campo di radiazione H_R e di interazione spin radiazione H_{SR} , riservando ai processi di rilassamento un approccio di tipo fenomenologico alla Bloch (A. Abragam, 1961), individua nelle transizioni a due fotoni, in cui il sistema di spin assorbe un fotone ad w_r (w_s) e ne emette uno ad w_s (w_r), i processi di interazione spin-radiazione che originano il segnale longitudinale oscillante a D .

Le potenzialità della spettroscopia LODESR che permette, attraverso la misura del tempo di rilassamento longitudinale, di ottenere indipendentemente informazioni sulla densità spettrale dei campi locali e quindi sulla dinamica del sistema di interesse, sono state evidenziate in molteplici applicazioni su sistemi paramagnetici che presentano forme di riga allargate omogeneamente.

Nel caso di righe allargate disomogeneamente, come già accennato, diviene difficoltosa l'estrazione, dal profilo spettrale complessivo, della componente omogenea, caratterizzata dai tempi di rilassamento T_1 e T_2 e da cui informazioni sulle proprietà dinamiche del sistema possono essere estratte; d'altra parte la forma di riga ESR risulta insensibile alla dinamica microscopica di specie paramagnetiche riorientanti in matrici ultraviscose.

La spettroscopia LODESR in spazzata di frequenza (M. Giordano e al., 1985; M. Giordano e al., 1987; 1988; 1988) permette, come osservato sperimentalmente nelle matrici polimeriche di interesse studiate in questa tesi, di superare le difficoltà

sopra delineate; d'altra parte lo sviluppo di un approccio teorico di recente formulazione (C. Donati e D. Leporini, 1991) basato sulla teoria dell'equazione stocastica di Liouville, consente, per la prima volta, nel caso $S=1/2$, di ottenere una espressione analitica per la forma di riga e di risalire dai tempi di rilassamento macroscopici a quelli microscopici in regime di moto lento.

Sonde paramagnetiche di tipo nitrossido disciolte in matrici polimeriche sono soggette ad una dinamica riorientazionale molto lenta; per questi sistemi gli aspetti quantitativi del segnale LODESR in spazzata di frequenza sono forniti da una analisi semplificata basata su equazioni di velocità. I risultati mostrano che il sistema nitrossido in tali regioni di moto è equivalente ad un sistema a due livelli (ETLS) e che il segnale LODESR dipende dal rilassamento indotto dai termini non secolari su questo sistema fittizio a spin $S=1/2$.

I risultati descritti possono essere meglio compresi ricordando le peculiarità delle due configurazioni della spettroscopia LODESR:

- i) LODESR in spazzata di campo: D è mantenuta costante ed è variata w_0 di Larmor,
- ii) LODESR in spazzata di frequenza: w_0 rimane costante e viene variata D .

Per un sistema di spin $S=1/2$ soggetto a meccanismi di allargamento omogeneo, l'espressione della magnetizzazione longitudinale oscillante è (M. Giordano e al., 1985)

$$M_Z(D) \propto I_r I_s \left[\frac{1}{i/T_1 + (w_r - w_s)} \right] \left[\frac{w_r}{i/T_2 + (w_0 - w_r)} + \frac{w_s}{i/T_2 + (w_s - w_0)} \right] \quad [2.12]$$

con $I_r = I_s = g\mu_B H/2$.

La [2.12] mostra che in una esperienza LODESR in spazzata di campo sono presenti due risonanze con dipendenza da w_0 e T_2 tipica della spettroscopia ESR lineare (A. Abragam, 1961). Per valori della differenza in frequenza D molto minori dell'inverso del tempo di rilassamento logitudinale, la forma di riga LODESR in spazzata di campo ($|M_Z(D)|$) è identica a quella di una esperienza ESR lineare, e la sua intensità è proporzionale al tempo di rilassamento longitudinale.

Un esperimento LODESR in spazzata di frequenza mostra una risonanza ad $w_r = w_s$ e la larghezza di riga osservata dipende in generale da T_1 e T_2 .

Tuttavia, per $T_1 \gg T_2$, la risonanza del primo fattore della [2.12] predomina e la

forma di riga è Lorentziana con semilarghezza a metà altezza $1/T_1$.

Il calcolo della forma di riga LODESR in sistemi che presentano allargamento disomogeneo implica una operazione di media della [2.12] sulla funzione di distribuzione $f(w_0^*)$ delle risonanze dei singoli pacchetti di spin:

$$\overline{M_Z(D)} \mu \int dw_0^* f(w_0^*) |r| |s| \left[\frac{1}{i/T_1 + (w_r - w_s)} \right] \left[\frac{w_r}{i/T_2 + (w_0^* - w_r)} + \frac{w_s}{i/T_2 + (w_s - w_0^*)} \right] \quad [2.13]$$

Mentre in un esperimento in spazzata di campo il valore dell'integrale dipende dalle variazioni del campo magnetico esterno poichè tutte le w_0^* cambiano al variare di B, in una esperienza in spazzata di frequenza le w_0^* rimangono costanti e la [2.13] può essere riscritta:

$$\overline{M_Z(D)} \mu \frac{K |r| |s|}{i/T_1 + (w_r - w_s)}$$

con

$$K = \int dw_0^* f(w_0^*) \left[\frac{w_r}{i/T_2 + (w_0^* - w_r)} + \frac{w_s}{i/T_2 + (w_s - w_0^*)} \right]$$

Per valori di T_1 e T_2 confrontabili, la forma di riga presenta un contributo non omogeneo alla sua larghezza come in ESR, ma per $T_1 \gg T_2$ la quantità K rimane sostanzialmente costante al variare della differenza $|w_r - w_s|$ nell'intervallo di interesse e la larghezza di riga è determinata solo dal tempo di rilassamento longitudinale del singolo pacchetto di spin. Contributi al valore di K e quindi all'ampiezza del segnale LODESR in spazzata di frequenza provengono da pacchetti di spin che distano dalle risonanze $(w_r - w_0^*)$ ed $(w_s - w_0^*)$ non più di qualche T_2 .

Come la spettroscopia LODESR fornisca informazioni selettive sui tempi di rilassamento dei singoli pacchetti di spin, superando il problema di forme di riga allargate in modo disomogeneo, risulta dall'approccio teorico sviluppato in M. Giordano e al., 1988 (I). In I il calcolo della forma di riga LODESR in spazzata di frequenza è stato effettuato per un sistema di spin $S=1/2$ soggetto ad allargamento disomogeneo. La natura di tale allargamento disomogeneo è la distribuzione $f(w_0^*)$ dei pacchetti di spin su diverse frequenze di risonanza w_0^* generata dalla distribuzione di campi magnetici locali che non risultano mediati dal moto molecolare sui tempi caratteristici di osservazione. Ogni frequenza di risonanza

corrisponde ad un pacchetto di spin caratterizzato da un tempo di rilassamento longitudinale T_1 e trasversale T_2 . In particolare, il calcolo della [2.13] prevede una operazione di media sulla $f(w_0^*)$ che in I viene effettuata non considerando una possibile forma funzionale del tipo $T_1=T_1(w_0^*)$, $T_2=T_2(w_0^*)$ che corrisponde ad assumere lo stesso valore del tempo di rilassamento longitudinale T_1 e trasversale T_2 per tutti i pacchetti di spin che contribuiscono al segnale LODESR in spazzata di frequenza. La peculiarità di filtro quantistico della spettroscopia LODESR in spazzata di frequenza proviene dal calcolo del contributo alla ampiezza del segnale da parte dei pacchetti di spin non risonanti alla frequenza w_0^* del campo magnetico selezionato. Calcoli numerici hanno dimostrato che, nelle ipotesi di I, coppie di pacchetti di spin distanti qualche $1/T_2$ da w_0^* contribuiscono per qualche per cento all'ampiezza del segnale LODESR in spazzata di frequenza. In presenza di una dipendenza $T_1(w_0^*)$, $T_2(w_0^*)$ è possibile concludere in base a quanto esposto che i risultati di I ed il filtraggio quantistico esibito dalla spettroscopia LODESR siano validi se le variazioni di $T_1(w_0^*)$ e $T_2(w_0^*)$ sono deboli entro qualche $1/T_2$ dal pacchetto risonante. In particolare, se questo è il caso, la spettroscopia LODESR si presenta come una tecnica in grado di risolvere i problemi connessi con l'allargamento disomogeneo del profilo di assorbimento nei regimi di moto lento, accedendo direttamente alla misura del T_1 del singolo pacchetto di spin. Inoltre la spettroscopia LODESR soddisfa anche all'importante requisito di sensibilità a regimi di moto molto lento della sonda paramagnetica. Infatti in questi regimi di moto le ipotesi che permettono di ricavare significative informazioni dal segnale LODESR sono verificate ($T_1 \gg T_2$) ed importanti variazioni dello spettro (larghezze di riga) sono rivelabili a valori di microviscosità per i quali la spettroscopia ESR lineare fornisce spettri di assorbimento indistinguibili da quelli di polveri confermando (G. Millhauser e J.H. Freed, 1984) che i moti viscosi influenzano più i processi di rilassamento longitudinale che quelli di rilassamento trasversale .

Spettroscopia DOMESR

La spettroscopia DOMESR è una tecnica di doppia modulazione di campo. Un campione paramagnetico è posto in un campo magnetico statico B , modulato simultaneamente alle frequenze angolari w_1^M ed w_2^M ed irraggiato trasversalmente con un campo magnetico oscillante ad w prossima a quella di Larmor. Il segnale

DOMESR è rivelato trasversalmente in fase con w_1^M mantenendo il valore del campo magnetico B in una posizione fissa all'interno del profilo ESR e variando linearmente w_2^M . Lo spettro mostra un andamento caratteristico costituito da righe di assorbimento molto strette che si presentano ogni volta che il rapporto tra le frequenze di modulazione è un numero razionale.

Poichè è stata dimostrata (A. Dulcic e B. Rakvin, 1983) la completa equivalenza tra modulazione del campo statico e modulazione in frequenza dell'onda incidente, la tecnica DOMESR può essere interpretata (M. Giordano e al., 1988) come una tecnica di doppia modulazione di frequenza per la quale il sistema di spin è sottoposto a onde quasi risonanti con frequenze angolari w_i

$$w_i = w \pm m w_1^M \pm n w_2^M$$

con m,n numeri interi.

Una risonanza nello spettro DOMESR si osserva ogni volta che almeno due delle w_i hanno valori coincidenti (M. Martinelli e al., 1985)

$$w_r = w + m w_1^M + n w_2^M = w_0 + p w_1^M + q w_2^M = w_s$$

Basandosi sullo schema teorico generale utilizzato anche per la spettroscopia LODESR, una trattazione teorica (M. Giordano e al., 1986; M. Giordano e al., 1988) della spettroscopia DOMESR individua nei processi a tre fotoni di tipo mostrato in Figura 2.9 c le transizioni che originano il segnale DOMESR.

Il segnale DOMESR risulta quindi una sorta di combinazione dei segnali ESR e LODESR: infatti il sistema di spin assorbe un fotone ad w_r (w_s) (ESR) e nello stesso tempo emette ed assorbe due fotoni ad w_s (w_r) ed $w_r(w_s)$ rispettivamente (LODESR). Espressioni del segnale DOMESR sono ricavabili per sistemi che mostrano forme di riga ESR sia allargate in modo omogeneo sia allargate in modo disomogeneo (M. Giordano e al., 1988): in particolare, per $T_1 \gg T_2$ nel primo caso la forma di riga è Lorentziana con semilarghezza a metà altezza data da T_1^{-1} , nel secondo è possibile dimostrare (M. Giordano e al., 1988) che se $w_r - w_s$ varia in un range in cui $(w_s - w_0)^2 T_2^2$ è essenzialmente costante, la forma di riga è Lorentziana con semilarghezza T_1^{-1} del pacchetto di spin che risuona al valore fissato del campo magnetico statico esterno e con contributi all'ampiezza del segnale provenienti da pacchetti di spin che distano dalla risonanza non più di qualche T_2 .

La spettroscopia DOMESR quindi è in grado di superare i problemi dell'allargamento disomogeneo e si mostra sensibile a regimi di moto ultralento

(condizione $T_1 \gg T_2$) fornendo informazioni analoghe a quelle della spettroscopia LODESR.

Un esame comparativo (M. Giordano e al., 1988) delle due tecniche non lineari ne mostra la complementarietà.

Infatti la spettroscopia DOMESR diventa utile in sistemi che esibiscono valori di T_1 molto grandi: in queste regioni la tecnica LODESR si scontra con difficoltà di tipo strumentale che non ne consentono l'utilizzo; d'altra parte, sebbene la condizione $T_1 \gg T_2$ debba sempre essere soddisfatta, la spettroscopia LODESR è applicabile in regioni di moto in cui i valori dei tempi di rilassamento diventano minori (regioni di moto rapido) e può quindi essere utilizzata su una classe più vasta di sistemi fisici. La spettroscopia DOMESR, a sua volta, incontra severe difficoltà sperimentali quando il tempo di rilassamento trasversale del singolo pacchetto di spin diviene troppo breve, a causa della dipendenza da T_2^2 dell'ampiezza del segnale DOMESR: per questo motivo i campioni studiati in questo lavoro di tesi mediante la spettroscopia LODESR in spazzata di frequenza non fornivano un segnale DOMESR rivelabile.

CAPITOLO 3

CALCOLO DI FORME DI RIGA ESR

3.1-PROGRAMMA POLVERI

Introduzione

Spettri ESR in regime di moto lento, esibiti nella gran parte dei casi da sonde paramagnetiche disciolte in matrici polimeriche, richiedono, in generale, programmi di simulazione che impiegano parecchio tempo macchina.

Da una simulazione ESR in regime di moto lento sono ricavati i valori delle componenti principali dei tensori $\mathbf{g}$ ed $\mathbf{a}$ ed informazioni sia sulla dinamica che sulla distribuzione orientazionale e traslazionale della sonda paramagnetica disciolta nella matrice polimerica, cioè: validità del modello dinamico adottato per la variabile stocastica (G_W della equazione stocastica di Liouville), i valori dei tempi di correlazione e del parametro d'ordine al variare della temperatura e gli effetti dell'interazione dipolare intermolecolare al variare della concentrazione del probe paramagnetico.

D'altra parte un programma di simulazione di spettri ESR in regime di moto ultralento, in cui la dinamica molecolare non ha effetti rispetto alla forma di riga limite di spettro rigido (nel caso di nitrossidi tempi di correlazione $t_c > 10^{-7}$ sec sono assimilabili a valori $t_c \propto \hbar^2$), consente di estrarre informazioni di tipo statico: i valori principali dei tensori magnetici, la larghezza di riga residua del singolo pacchetto di spin, il valore dell'eventuale parametro d'ordine e gli effetti dell'interazione dipolare intermolecolare. Simulazioni ESR di spettri di polveri risultano più veloci e maneggevoli; quindi, se interessati a informazioni accessibili in questa regione di moto, sono sicuramente da preferire. D'altra parte un'analisi preliminare degli spettri di polveri consente evidentemente di ridurre i parametri di ingresso nella simulazione di moto lento con conseguente velocizzazione. A questo scopo è stato messo a punto il programma di polveri.

Spettro di polveri

La teoria della risposta lineare (R. Kubo, 1957) fornisce l'espressione per lo spettro di assorbimento ESR,

$$I(z) = \text{Re} \mathbb{L} \frac{\langle S_- S_+(t) \rangle}{\langle S_- S_+ \rangle} \quad [3.1]$$

valida nel limite di alta temperatura. La [3.1], espressa in termini di un opportuno prodotto scalare, risulta

$$\frac{\text{Re Tr}_{\{S,I\}} \left\{ \int dW dt S_- \exp\{iH^*t\} S_+ \exp\{-zt\} f(W) \right\}}{\text{Tr}_{\{S,I\}} \left\{ \int dW S_+ S_- f(W) \right\}} \quad [3.2]$$

dove $W(c, q, j)$ è la terna di Eulero della rotazione dal sistema del laboratorio a quello molecolare, $f(W)$ è la funzione di distribuzione di equilibrio dell'orientazione molecolare, e $H^* = iH_S^* + iH_{SL}^* + G_W^+$.

L'evoluzione temporale dell'operatore $S_+(t)$ non dipende da G_W [3.13], nel limite $t_c \ll \tau_c$; infatti in questo regime di moto, i processi di riorientazione molecolare risultano congelati e gli autovalori di G_W tendono a zero. Inoltre, nel caso di campo forte quando l'anisotropia di g è piccola rispetto alla sua parte isotropa g , è possibile trascurare i termini non secolari, cioè quelli che non commutano con S_z , nella Hamiltoniana di spin (A Abragam e B. Bleaney, 1970; W. Gordy, 1980) riducendo quest'ultima ad una forma in S_z . Infatti nel caso biassiale si ha

$$H = \hat{A} (-)^p F_m^{Lp} D_q^{Lp} (W) T^{Lq} = -m_0 (g_{xx} \sin^2 q \sin^2 j + g_{yy} \sin^2 q \cos^2 j + g_{zz} \cos^2 q) B S_z + \\ + \frac{1}{2} \left[(2a_{zz} - s) \sin q \cos q \cos c + d \sin q (\sin c \sin^2 j - \cos c \cos q \cos^2 j) \right] I_x S_z + \\ + \frac{1}{2} \left[(2a_z - s) \sin q \cos q \sin c - d \sin q (\cos c \sin^2 j + \sin c \cos q \cos^2 j) \right] I_y S_z + \\ + \frac{1}{2} \left[(s + d \cos^2 j) (1 - \cos^2 q) + 2a_{zz} \cos^2 q \right] I_z S_z$$

dove $s = a_{xx} + a_{yy}$ e $d = a_{xx} - a_{yy}$.

Dopo aver diagonalizzato il contributo iperfine (A Abragam e B. Bleaney, 1970), l'espressione finale della Hamiltoniana di spin è

$$H = -m_0 \left[(g_{xx} \sin^2 j + g_{yy} \cos^2 j) \sin^2 q + g_{zz} \cos^2 q \right] B S_z + \\ + \left[(a_{xx}^2 \cos^2 j + a_{yy}^2 \sin^2 j) \sin^2 q + a_{zz}^2 \cos^2 q \right] \frac{1}{2} I_z S_z = \\ = \left[-m_0 h(W) B + I(W) I_z \right] S_z \quad [3.3]$$

Gli autostati del sistema sono caratterizzati dai numeri quantici $|M_S, m_I\rangle$ e, in approssimazione di dipolo magnetico elettronico (C. Cohen-Tannoudji), le transizioni ubbidiscono alle regole di selezione $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$; ad ogni transizione è associato un numero quantico fissato di spin nucleare. Questa considerazione e l'altra, che nell'Hamiltoniana di spin del sistema non compaiono operatori che connettono stati a numero quantico di spin nucleare diverso, consente di proiettare

l'Hamiltoniana del sistema [3.3] nei sottospazi a numero quantico definito di spin nucleare, utilizzando l'operatore di proiezione

$$P = \hat{A}_{m_I} |m_I\rangle \langle m_I|$$

ottenendo quindi

$$H = \hat{A}_{m_I} H(m_I) = \hat{A}_{m_I} (m_I h(\omega) B + I(\omega) m_I) S_z \quad [3.4]$$

Lo spettro di assorbimento può così scomporsi in $(2I+1)$ componenti, ognuna delle quali relativa ad uno spin $S=1/2$ fittizio.

Un calcolo della [3.2] utilizzando la [3.4] fornisce

$$I(z) = \text{Re} \hat{A}_{m_I} \frac{1}{(2I+1)} \int d\omega f(\omega) \frac{1}{z - i[m_I h(\omega) B + I(\omega) m_I]} \quad [3.5]$$

Poichè nella Hamiltoniana di spin [3.3] non compaiono termini di allargamento di riga, il contributo ad $I(z)$ del singolo pacchetto di spin è costituito da una δ di Dirac, come è possibile verificare per $\text{Re } z \neq 0$.

D'altra parte, fattori di allargamento omogeneo o disomogeneo devono essere considerati (vedi paragrafo 2.1; Y. Siderer e Z. Luz, 1980) e sono introdotti nella espressione della forma di riga del singolo pacchetto di spin con un termine fenomenologico ad hoc $1/T_2$.

Se l'allargamento omogeneo del moto residuo è il contributo predominante, la forma di riga del pacchetto di spin è descritta da una Lorentziana con semilarghezza a metà altezza $1/T_2$, risultato che discende direttamente dalla teoria fenomenologica di Bloch (A. Abragam, 1961) o, se si preferisce, dalla considerazione che i campi magnetici locali fluttuanti relativi al moto residuo soddisfano la condizione di modulazione veloce (R. Kubo, 1962) e che quindi vale per questi ultimi la teoria di Redfield (A.G. Redfield, 1957).

Se il contributo disomogeneo è prevalente, la forma di riga del singolo pacchetto di spin infinitamente stretta deve essere convoluta con una Gaussiana centrata sulla frequenza di risonanza del pacchetto di spin e di semilarghezza a metà altezza $1/T_2$ (C.P.Jr. Poole, 1967).

La scelta della funzione di distribuzione Gaussiana è giustificata dal teorema del limite centrale.

Le espressioni per $I(z)$ in tali casi limite sono le equazioni [2.10] e [2.11].

Situazioni intermedie in cui il contributo omogeneo e disomogeneo sono confrontabili possono essere analizzate adottando per il singolo pacchetto di spin la forma di riga risultante dalla convoluzione di una Lorentziana e di una Gaussiana. Tuttavia nella presente tesi lo studio degli spettri in regime di moto ultralento non è stato esteso a questo caso: la forma di riga Lorentziana per il pacchetto di spin si è dimostrata una scelta adeguata per il tipo di analisi effettuato (J.H. Freed, 1976).

Funzione di distribuzione orientazionale

Il più semplice potenziale effettivo che fornisce una buona descrizione della fase liquido cristallina nematica ha la dipendenza angolare del polinomio di Legendre di ordine 2 (vedi paragrafo 1.3 pag. 37). Una tale scelta conduce alla funzione di distribuzione di orientazione molecolare rispetto al sistema del direttore locale [1.13]

$$f_{\mathbf{n}}(\tilde{W}) = \frac{\exp [\tilde{W} P_2(\tilde{x})]}{\int d\tilde{x} \exp [\tilde{W} P_2(\tilde{x})]} \quad [1.13]$$

Facendo uso delle proprietà di composizione delle rotazioni (M.E. Rose, 1957), la $f_{\mathbf{n}}(\tilde{W})$ è espressa in termini delle terne di Eulero W ed $\hat{W}$ (vedi Figura 2.5) per effettuare l'integrazione su W ed il calcolo dello spettro di assorbimento.

Nei casi di interesse pratico $\hat{W} \mathbf{f} (0, b, 0)$, quindi

$$D_{00}^2(\tilde{W}) = \hat{A} \sum_k D_{0k}^2(-\hat{W}) D_{k0}^2(W) = \frac{3}{2} (\cos q \cos b + \sin q \sin b \cos c)^2 - \frac{1}{2} \quad [3.6]$$

La funzione di distribuzione orientazionale ottenuta sostituendo nella [1.13] la espressione [3.6] presuppone l'omeotropia del direttore cioè un valore unitario del parametro d'ordine macroscopico.

Più frequentemente mesofasi polimeriche orientate presentano una struttura a polidomini (J.S. Moore e S.I. Stupp, 1987; G. Kothe e al., 1980) e quindi una distribuzione nella orientazione del direttore microscopico intorno ad una direzione media (direttore macroscopico).

E' così necessario introdurre un'ulteriore terna di angoli di Eulero (M.E. Rose, 1957) che precisa l'orientazione del direttore macroscopico $\mathbf{N}(\mathbf{r})$ del sistema. In questo caso il sistema di angoli W che collega il sistema del laboratorio al molecolare può essere

espresso in termini delle terne W_0, W' ed $\tilde{W}$ mostrate in Figura 3.1

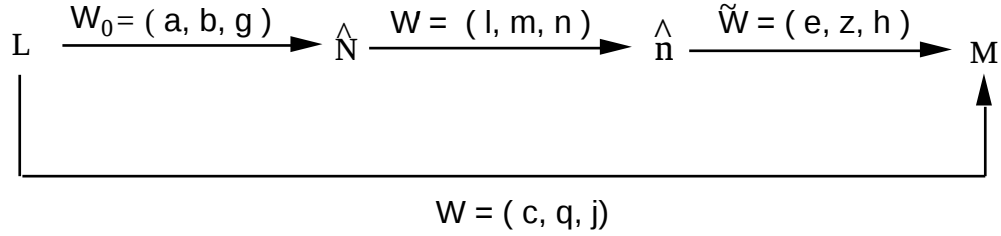


Figura 3.1 Terne di Eulero che collegano i sistemi di interesse in presenza di polidomini orientati

La forma di riga per una tale fase orientata è ottenuta attraverso una ulteriore operazione di media sulla funzione di distribuzione angolare $f_N(W)$:

$$I(z) = \text{Re} \hat{A}_{m_l} \frac{1}{(2I+1)} \int dW d\tilde{W} f_N(W) f_n(\tilde{W}) \frac{1}{z - i[m_0 h(W) B + l(W) m_l]} \quad [3.7]$$

La espressione esplicita di $f_N(W)$ è [1.16]

$$f_N(W) = \frac{\exp [x' P_2(\cos m)]}{\int d\cos m \exp [x' P_2(\cos m)]} \quad [1.16]$$

Inoltre $f_n(\tilde{W})$ può essere espressa in funzione delle terne di Eulero W_0, W' ed W mediante la legge di composizione delle rotazioni: $D_{00}^2(\tilde{W}) = \hat{A} D_{0p}^2(-W) D_{pq}^2(-W_0) D_{q0}^2(W)$ che, nel caso particolare di coincidenza tra la direzione del campo magnetico statico B (asse z del sistema del laboratorio) e quella del direttore macroscopico (asse z del sistema N) $f_n(\tilde{W})$ assume una semplice espressione ($D_{pq}^2(-W_0) = d_{pq}$):

$$D_{00}^2(\tilde{W}) = \frac{3}{2} x (\cos q \cos m + \sin q \sin m \cos(l-c))^2 - \frac{1}{2} x$$

La [3.7] diventa quindi

$$I(z) = \text{Re} \hat{A}_{m_l} \int dW f(W, W_0) L_{m_l}(W)$$

dove $L_{m_l}(W)$ è la forma di riga del singolo pacchetto di spin e $f(W, W_0)$ vale, a meno di

fattori di normalizzazione,

$$f(W, W_0) = \int dW \exp \left[x' D_{00}^2(W) \right] \exp \left[x \hat{A} \sum_{p,q} D_{0p}^2(-W) D_{pq}^2(-W_0) D_{q0}^2(W) \right] \quad [3.8]$$

Programma polveri

La sonda paramagnetica di tipo nitrossido utilizzata nel corso di questa tesi presenta un sistema di assi magnetici non coincidenti con gli assi principali del sistema molecolare (vedi paragrafo 5.1 pag. 137); per questo sistema paramagnetico è richiesta per l'espressione della H di spin [2.2] un'ulteriore terna di Eulero che colleghi tali sistemi di riferimento. Tuttavia, gli spettri in regime ultralento raramente giustificano (D.J. Schneider e J.H. Freed, 1989) l'inclusione dell'angolo di tilt r (vedi formule [5.1]) tra asse z molecolare e asse y magnetico. Nel programma di simulazione messo a punto per tali regimi di moto, le componenti dei tensori $\mathbf{g}$ ed $\mathbf{a}$ nel sistema molecolare sono quindi ottenute con una permutazione degli indici delle componenti nel sistema magnetico.

Il programma di simulazione in regime di moto ultralento è stato sviluppato nel caso di omeotropia del direttore microscopico e per le forme di riga del pacchetto di spin Lorentziana e Gaussiana.

Per $x=0$, l'integrazione nelle variabili q e j è stata effettuata numericamente, con un programma di calcolo disponibile nella libreria CERN del CNUCE, per ogni punto w_i dello spettro di assorbimento (il numero di punti ed il passo DW sono parametri di ingresso nella simulazione).

Nel caso $x \neq 0$, l'integrazione nella variabile c della funzione di distribuzione è stata effettuata mediante uno sviluppo in serie in termini di polinomi di Legendre (I.S. Gradstein e I.M. Ryzhik, 1980), la dipendenza di $f_n(\tilde{W})$ da $\cos q$ è trattata suddividendo l'intervallo $[-1,1]$ in n (parametro di ingresso nella simulazione) subintervalli ed associando ad ogni valore di $\cos q$ che cade nell'intervallo stesso un opportuno valore costante.

La forma di riga è stata successivamente calcolata per ogni w_i con integrazione numerica.

3.2-ANALISI SPETTRI POLVERI

Analisi spettri teorici

La valutazione del contributo delle anisotropie magnetiche alle strutture dello spettro e delle informazioni ricavabili da una lettura diretta di spettri sperimentali ESR in regime di moto ultralento è una guida operativa essenziale nella scelta dei valori dei parametri per la simulazione di spettri sperimentali.

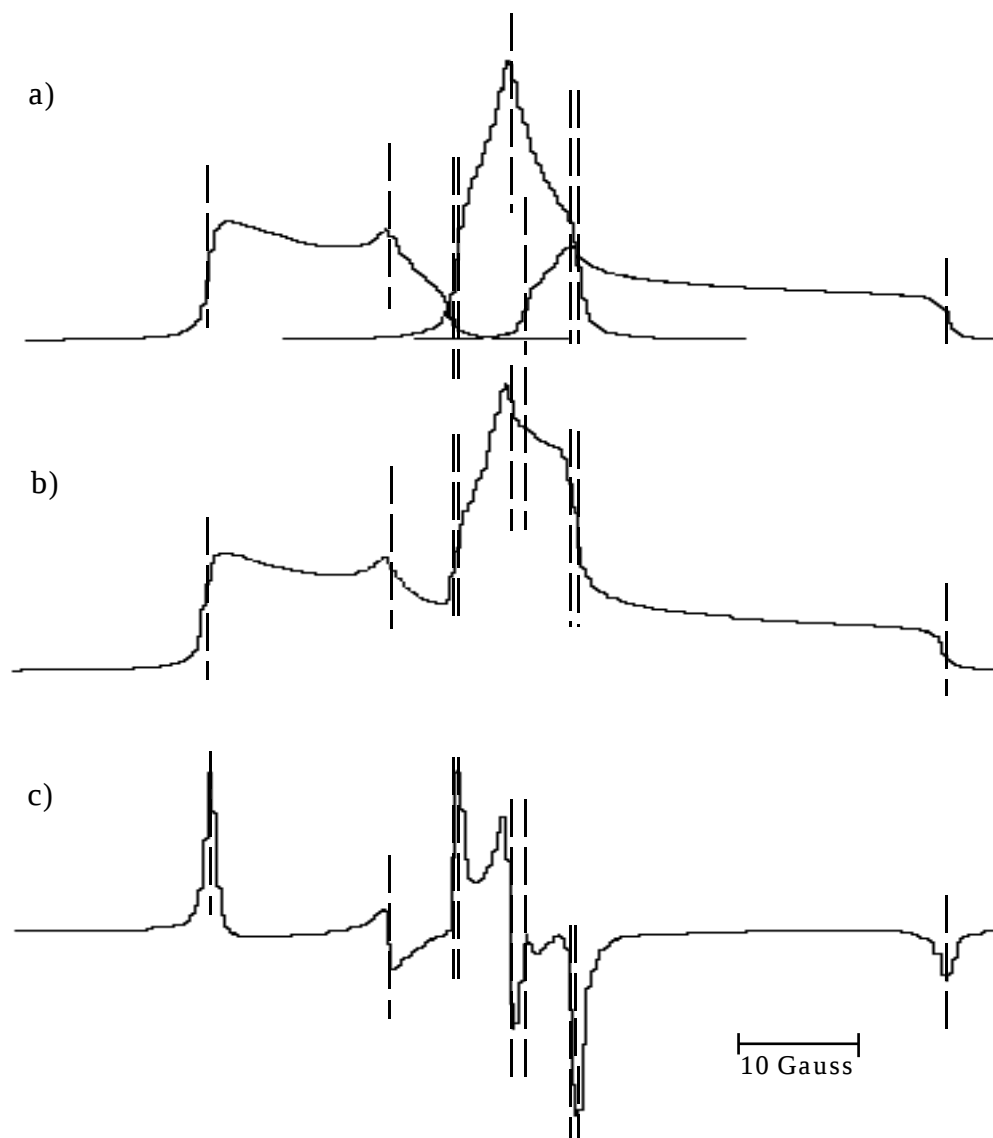


Figura 3.2 Spettri in regime di moto ultralento. Valore dei parametri di ingresso delle simulazioni: $g_{xx}=2.0081$, $g_{yy}=2.0057$, $g_{zz}=2.0025$, $A_{xx}=5.5$ Gauss, $A_{yy}=4.8$ Gauss, $A_{zz}=29.8$ Gauss, (g ed a espressi nel sistema di riferimento magnetico), $T_2=2$ Gauss⁻¹, $H_0=3500$ Gauss. a) assorbimento delle tre componenti iperfine b) spettro di assorbimento c) spettro in derivata. Le linee tratteggiate indicano le risonanze delle componenti principali dei tensori magnetici

A questo scopo, analisi dettagliate di simulazioni di spettri di polveri sono state

effettuate per valori di parametri magnetici tipici di radicali nitrossidi.

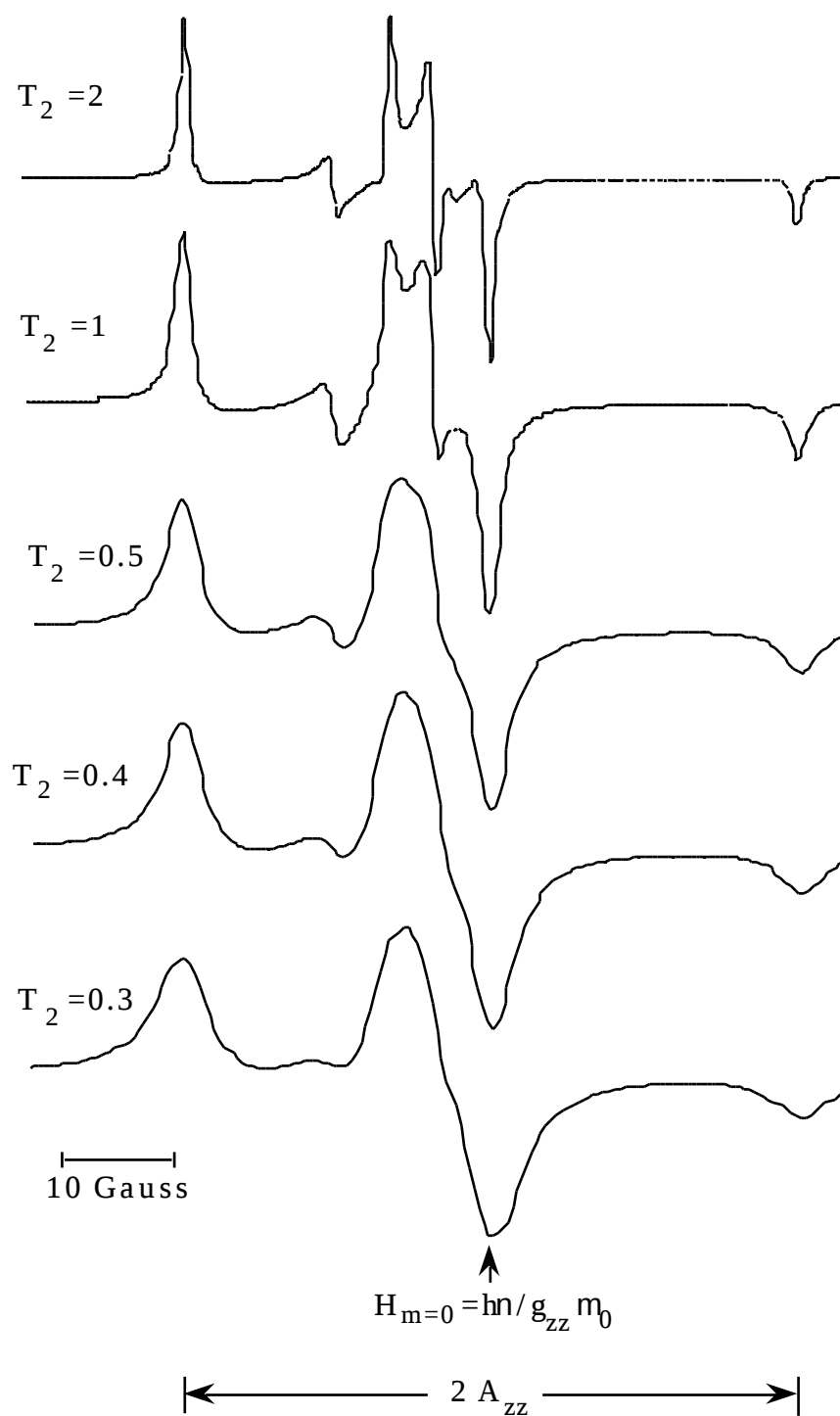


Figura 3.3 Andamento dello spettro ESR in regime di moto ultralento in funzione del valore di T_2 (Gauss^{-1}). I rimanenti parametri di ingresso delle simulazioni sono identici a quelli della Figura 3.2

In Figura 3.2 a) b) c) sono mostrati spettri isotropi ottenuti scegliendo per la

larghezza di riga del singolo pacchetto di spin, $1/T_2$, un valore che permette una sufficiente risoluzione delle strutture; per evidenziare il contributo delle componenti principali dei tensori magnetici alla forma di riga, i rispettivi campi risonanti sono posti in relazione con gli assorbimenti delle tre componenti iperfine dello spettro, con lo spettro di assorbimento completo e quello in derivata prima.

Spettri isotropi per valori di $1/T_2$ crescenti sono mostrati in Figura 3.3.

All'aumentare della larghezza di riga del pacchetto di spin si manifesta una diminuita risoluzione delle strutture con una scomparsa progressiva, soprattutto nella parte centrale dello spettro dove si sommano i contributi delle componenti iperfine, delle strutture che consentono una misura diretta dei valori delle componenti principali dei tensori magnetici. Tuttavia la posizione dei turning point (punti di flesso dello spettro in assorbimento) relativi ai campi risonanti $H_{m_I} = (h\nu - m_I A_{zz})/g_{zz}\mu_B$ resta inalterata: una loro misura su spettri simulati fornisce il valore di g_{zz} ed A_{zz} con incertezza determinata solo dal passo adottato per il calcolo dello spettro stesso. Risultati identici sono stati ottenuti utilizzando per le simulazioni il programma che calcola lo spettro ESR di polveri partendo dalla forma di riga Gaussiana per il pacchetto di spin.

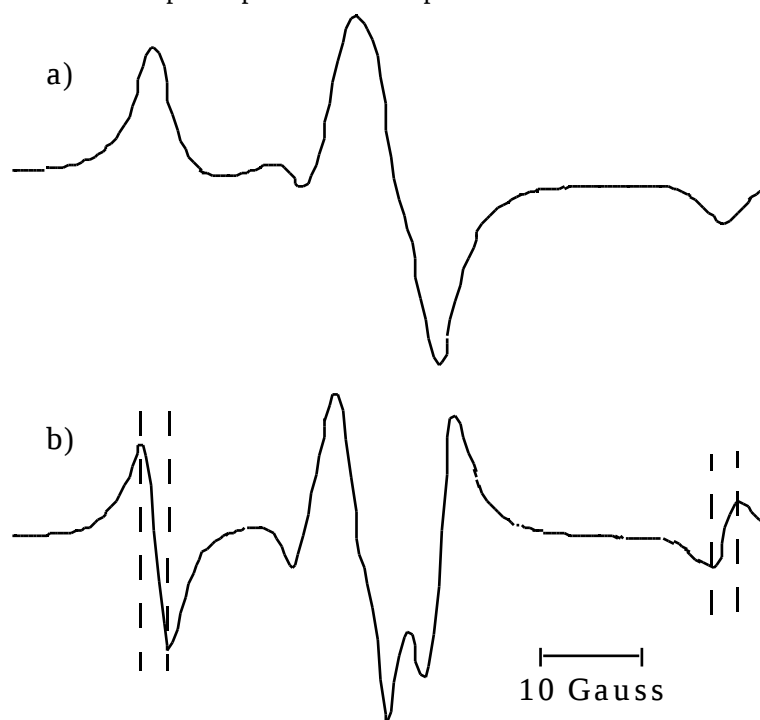


Figura 3.4 Spettro ESR di polveri a) in derivata prima b) il corrispondente in derivata seconda. $T_2 = 2.5 \text{ Gauss}^{-1}$, altri parametri riportati in Figura 3.2

Il valore della larghezza di riga del pacchetto di spin può essere determinata (S. Lee,

1981), per spettri di polveri sperimentali in derivata seconda, dalla larghezza picco-picco, DH_{pp} , delle righe associate con le "spalle" esterne delle componenti iperfine ± 1 dello spettro di assorbimento (Figura 3.4). Tali larghezze di riga risultano tra loro identiche in regime di moto ultralento, differenti in regime di moto lento, fornendo in tal modo una stima del moto della sonda paramagnetica (S. Lee e al., 1982; D. Kivelson e S. Lee, 1982). La misura di DH_{pp} in regime di moto ultralento è legata (C.P.Jr. Poole, 1967) alla semilarghezza a metà altezza $1/T_2$ della forma di riga in assorbimento per il singolo pacchetto di spin dalla relazione $1/T_2 = DH_{pp}(\div 3)/2$ nel caso Lorentziano e $1/T_2 = DH_{pp} \div (\ln 2/2)$ nel caso Gaussiano. Una verifica è stata effettuata utilizzando spettri simulati: il valore di $1/T_2$ ottenuto si discosta dal valore impostato nella simulazione per un errore percentuale determinato dal passo adottato nel calcolo dello spettro.

Una lettura diretta di spettri isotropi sperimentali di polveri in derivata prima e seconda fornisce quindi il valore di tre dei sette parametri necessari per una simulazione isotropa.

D'altra parte i polimeri liquido cristallini esibiscono la proprietà di mantenere nello stato vetroso l'ordine orientazionale macroscopico acquisito nella mesofase attraverso processi di orientazione. Spettri di polveri di campioni orientati presentano forme di riga dipendenti da tre ulteriori parametri: i parametri d'ordine microscopico e macroscopico e il valore dell'angolo b tra direttore macroscopico e campo magnetico statico (Figura 3.1). Tuttavia, in presenza di macroordine completo ($\langle P_2 \rangle_{macro} = 1$), lo spettro di assorbimento dipende solo dal valore del parametro d'ordine microscopico $\langle P_2 \rangle_{micro}$ e dal valore dell'angolo b tra direttore microscopico e campo magnetico statico. Al variare di quest'ultimo e già per valori di $\langle P_2 \rangle_{micro}$ superiori a 0.3, nella forma di riga appare predominante il contributo di determinate componenti dei tensori magnetici. In particolare, nel caso della sonda paramagnetica colestano, lo spettro osservato dipende sostanzialmente dalle componenti principali dei tensori magnetici: y per $b=0$ ed x e z per $b=p/2$.

Questo andamento è illustrato in Figura 3.5 dove simulazioni teoriche, effettuate a $b=0$ e $b=p/2$ e per valori crescenti di $\langle P_2 \rangle_{micro}$, sono poste a confronto.

Per campioni polimerici liquido cristallini orientati, per i quali sia possibile ipotizzare omeotropia del direttore microscopico, informazioni indicative sul valore delle rimanenti componenti dei tensori magnetici possono essere ricavate da una lettura preliminare di spettri sperimentali a $b=0$ e $b=p/2$.

In Figura 3.5 sono messi in evidenza i turning point dello spettro utili per una valutazione delle componenti dei tensori magnetici. Per valori fissati di $1/T_2$ al

variare di $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$, la distanza tra i turning point relativi ad $A_{xx}(yy)$ mostra un andamento decrescente con $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$ per valori di $2/T_2 < A_{xx}(yy)$, crescente con $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$ per $2/T_2 > A_{xx}(yy)$.

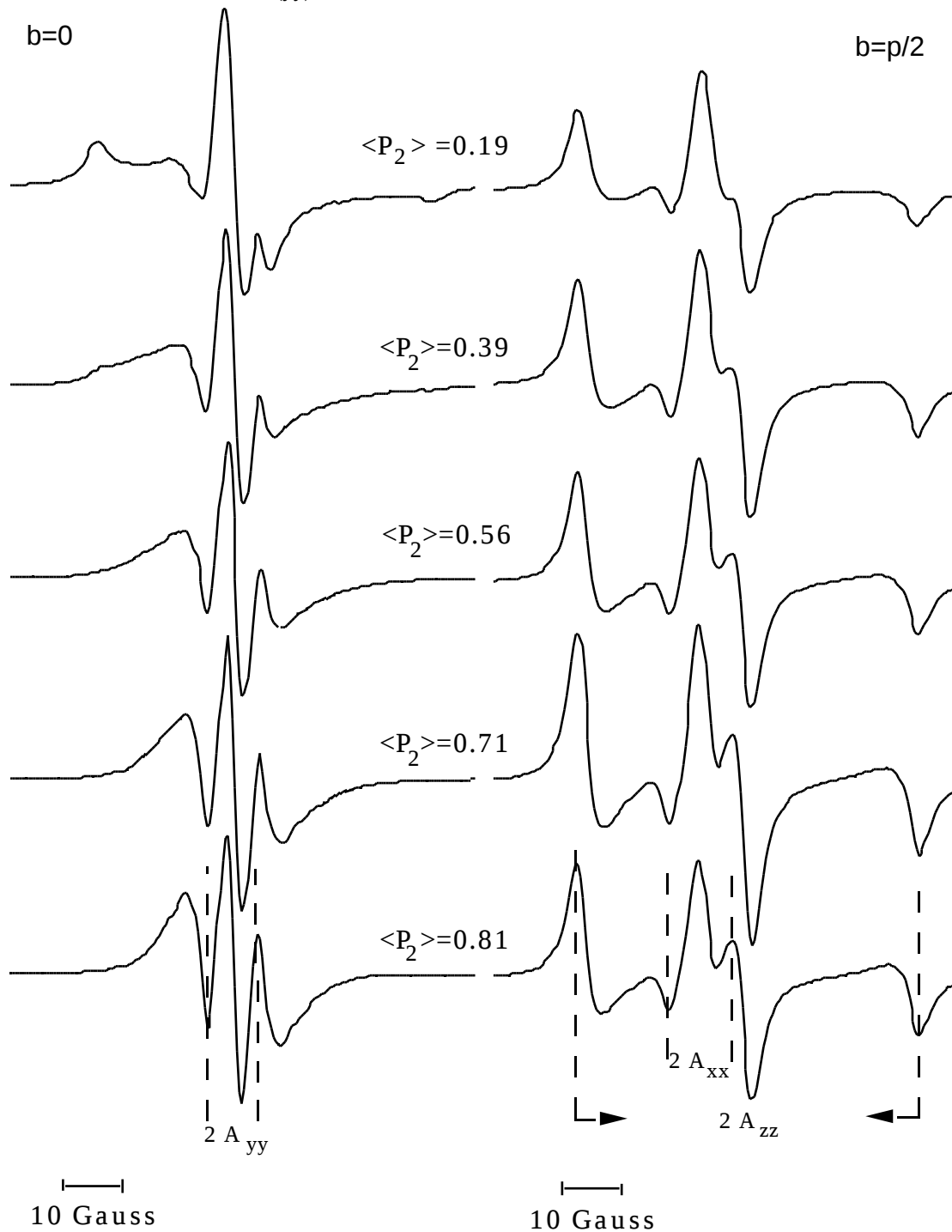


Figura 3.5 Simulazioni di spettri orientati per $b=0$ e $b=90$ al variare del parametro d'ordine microscopico. $T_2=0.4 \text{ Gauss}^{-1}$, $g_{xx}=2.0075$, $g_{yy}=2.0058$, $g_{zz}=2.0025$, $A_{xx}=6.5 \text{ Gauss}$, $A_{yy}=5 \text{ Gauss}$, $A_{zz}=30.2 \text{ Gauss}$, $H_0=3363 \text{ Gauss}$

Stime di $A_{xx(yy)}$ a meno di qualche per cento sono possibili sommando al valore ricavato dallo spettro la quantità $1/2T_2$. Il campo risonante delle corrispondenti componenti del tensore $\mathbf{g}$ è individuato nel campo relativo al punto medio tra i turning point. Le valutazioni di g_{xx} e g_{yy} così effettuate sono precise a qualche per diecimila.

Per spettri orientati a $b=p/2$ la posizione di g_{zz} rimane immutata, analogamente al caso isotropo; inoltre la misura di $2A_{zz}$ risulta indipendente dal valore di $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$ ma dipendente dal valore assunto da $1/T_2$. Nel caso orientato una stima di $2A_{zz}$, a meno di qualche per cento, può essere ottenuta sottraendo al valore fornito dallo spettro la quantità $1/2T_2$.

Misure di DH_{pp} per spettri orientati in derivata seconda a $b=p/2$ mostrano tuttavia che le strutture relative alle "spalle" esterne dello spettro di assorbimento conservano l'informazione sul valore di $1/T_2$, analogamente al caso isotropo.

In Figura 3.6 sono riportati spettri teorici di elevato $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$ al variare della larghezza di riga del pacchetto di spin.

Sia per spettri a $b=0$ che per $b=p/2$, la distanza tra turning point, relativi alle componenti x ed y del tensore iperfine, dipende dal valore della larghezza di riga del pacchetto di spin, esibendo un andamento decrescente con $1/T_2$ finchè $2/T_2 \ll A_{yy(xx)}$ (teorico) e crescente per valori di $1/T_2$ maggiori. Una stima, a meno di qualche per cento, di $2A_{yy(xx)}$ è possibile nel caso che $2/T_2$ non sia $\gg A_{yy(xx)}$ sommando alla quantità misurata sullo spettro il valore $1/2T_2$.

Come già osservato, l'andamento delle strutture relative alle componenti z dei tensori magnetici esibito in spettri orientati registrati a $b=p/2$ differisce da quello di spettri policristallini isotropi. Nel caso orientato infatti, mentre la posizione della struttura relativa a g_{zz} continua a rimanere immutata, la distanza tra i picchi esterni dello spettro mostra un andamento crescente al crescere di $1/T_2$, fornendo stime approssimate per il valore della componente A_{zz} . Tale andamento è dovuto alla ridotta dimensionalità del sistema: infatti nel caso isotropo il contributo alla forma di riga proviene da spin isotropicamente distribuiti su tutto l'angolo solido (una sfera), nel caso orientato il contributo è idealmente ridotto a quello di pacchetti di spin isotropicamente distribuiti nel piano ortogonale al direttore ed individuato dagli assi magnetici x e z.

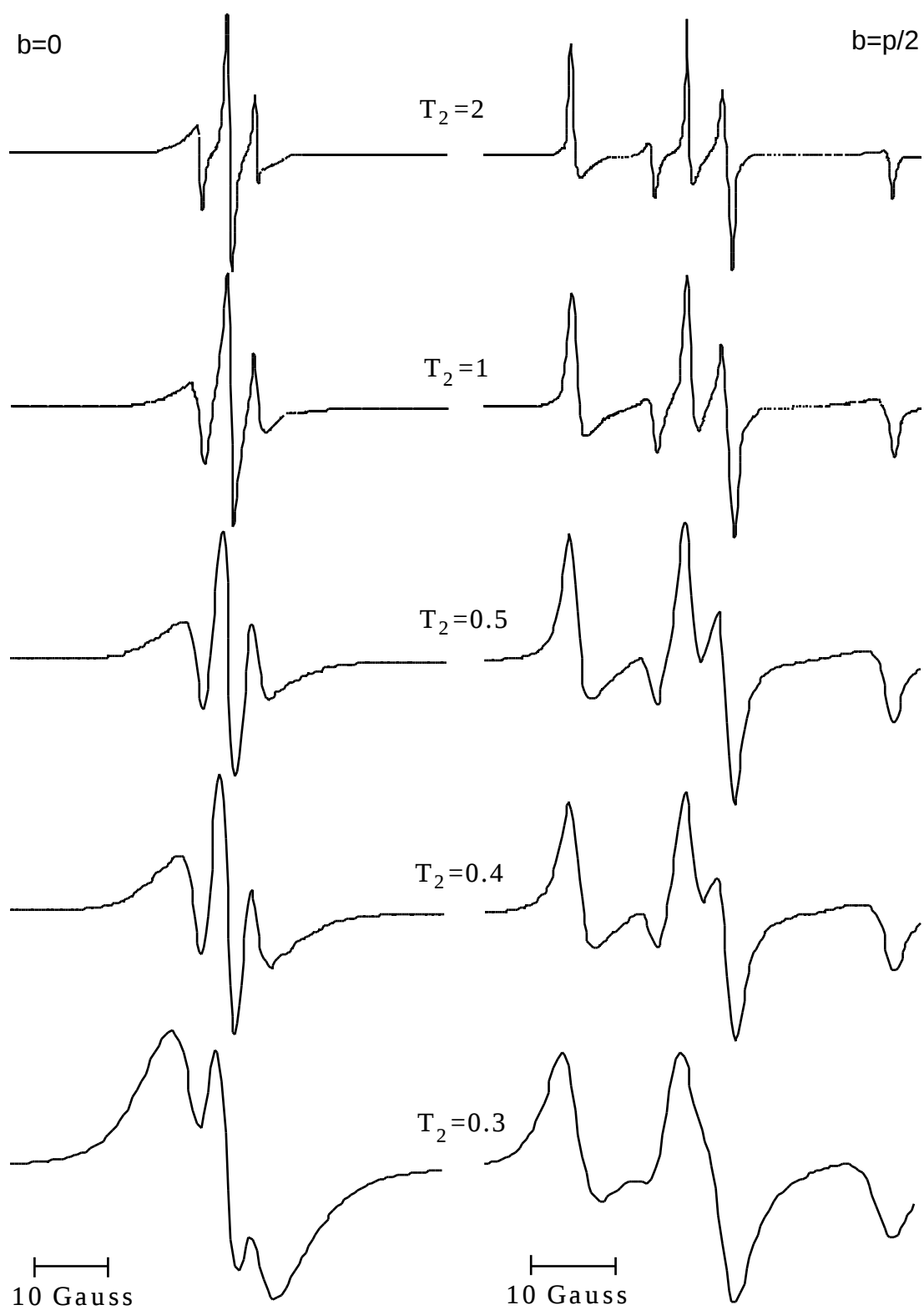


Figura 3.6 Spettri ESR al variare di T_2 espresso in Gauss^{-1} . $\langle P_2 \rangle = 0.67$, valori degli altri parametri riportati in Figura 3.5

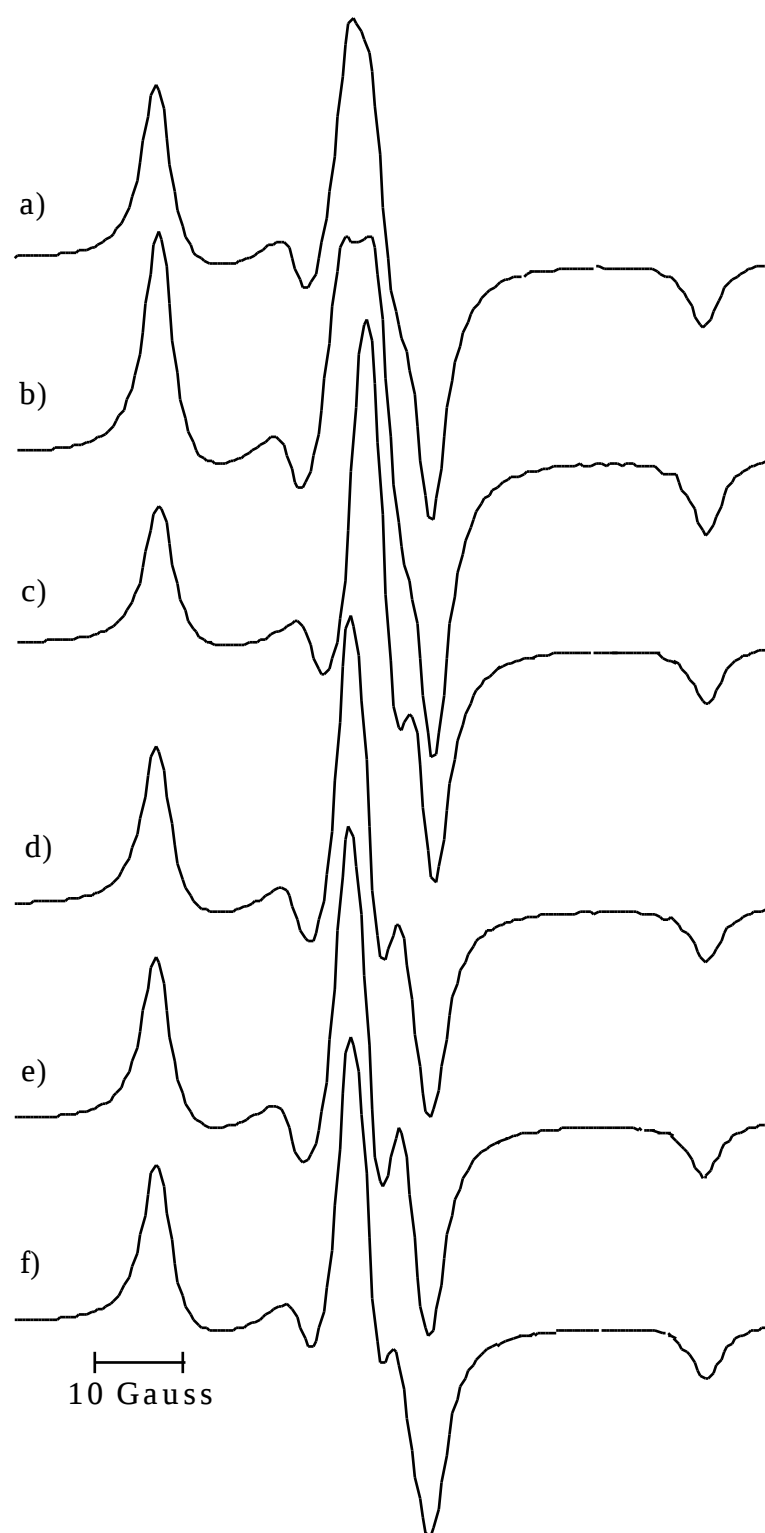


Figura 3.7 Spettri ESR di polveri al variare del valore delle componenti dei tensori magnetici. $H_0=3364$ Gauss, $T_2=0.5$ Gauss⁻¹: a) $g_{xx}=2.0079$ $g_{yy}=2.0055$ rispetto ad a) varia $g_{xx}=2.0070$; d) rispetto ad a) varia $g_{yy}=2.0064$; e) rispetto ad a) varia $g_{yy}=2.0064$ $A_{xx}=6$; f) rispetto ad a) varia $g_{yy}=2.0064$ $A_{xx}=5$ $A_{yy}=4$ (valori di **a** in Gauss)

L'approccio operativo per una simulazione di spettri sperimentali in regime di moto ultralento può essere riassunto nel seguente schema:

1) spettri isotropi

- i) valutazione di $1/T_2$ attraverso la misura di DH_{pp} nello spettro in derivata seconda
- ii) calcolo di g_{zz} da misure sperimentali
- iii) misura diretta di A_{zz}

Se non sono disponibili spettri orientati, i valori delle rimanenti componenti dei tensori magnetici da inserire nella simulazione possono essere quelli tipici del probe utilizzato riportati in letteratura o ricavati da simulazioni precedenti per altri solventi, tenendo tuttavia presente il contributo generale alla forma di riga, come è stato mostrato in Figura 3.2 ed in Figura 3.3, e l'andamento della struttura dello spettro al variare dei valori delle componenti dei tensori magnetici stessi, come mostrato dagli esempi di Figura 3.7.

2) spettri orientati

- i) valutazione di $1/T_2$ con la misura di DH_{pp} nello spettro a $b=0$ in derivata seconda
- ii) misura delle strutture relative a $2A_{yy}$ e $2A_{xx}$ rispettivamente in spettri a $b=0$ e $b=90$
- iii) valutazione di $2A_{yy(xx)}$ sommando ai valori misurati la quantità $1/2T_2$

I dati ottenuti da misure su spettri orientati integrano quelli ottenuti da spettri isotropi, e permettono una più rapida simulazione di spettri sperimentali sia isotropi che orientati. E' necessario ricordare che le analisi ed i risultati riportati per spettri orientati si riferiscono a campioni con valori di $\langle P_2 \rangle_{macro}$.

3.3- PROGRAMMA MOTO LENTO

Introduzione

La definizione di alcuni dei parametri di ingresso del programma di simulazione di spettri ESR in regime di moto lento e la comprensione di come questi intervengono nel calcolo della forma di riga porta a presentare in questa parte introduttiva alcuni brevi richiami sulla applicazione della teoria di Mori generalizzata allo sviluppo di un programma di calcolo della forma di riga ESR in regime di moto

lento.

La trasformata di Laplace della funzione di correlazione di spin di equilibrio che, nell'ambito della teoria della risposta lineare (R. Kubo, 1957), compare nella espressione della forma di riga ESR [2.7], può essere convenientemente riscritta (M. Giordano e al., 1985) come frazione continua utilizzando la teoria di Mori generalizzata (P. Grigolini, 1985):

$$\mathbb{L} \frac{\langle S \cdot S_+(t) \rangle}{\langle S \cdot S_+ \rangle} = \hat{F}(z) = \frac{1}{z - l_0 + \frac{D_1^2}{z - l_1 + \frac{D_2^2}{z - l_2 + \dots}}} \quad [3.9]$$

A causa della natura non Hermitiana dell'operatore dinamico G [2.8], i coefficienti l_k e D_k^2 , relativi alle autofunzioni di ordine k della base biortogonale, sono quantità complesse. Il calcolo dello spettro ESR si riconduce quindi al calcolo della $\hat{F}(z)$ ed, in definitiva, alla valutazione di l_k e D_k^2 . I parametri di espansione della frazione continua (M. Giordano e al., 1985) possono essere valutati in termini di momenti spettrali definiti:

$$s_n = \frac{\langle f_0 | G^n | f_0 \rangle}{\langle f_0 | f_0 \rangle} \quad [3.10]$$

dove $|f_0\rangle = S_+$ è il primo vettore della base biortogonale; in particolare il calcolo dei parametri della frazione continua fino all'ordine k richiede la conoscenza di $2k$ momenti. Nel caso di sistemi diluiti in cui il rilassamento del sistema di spin proviene dall'interazione con i gradi di libertà molecolari, la espressione di G in approssimazione inerziale compare nell'equazione [2.8].

La valutazione dei parametri [3.10] parte dalla definizione dello stato di ordine n -mo:

$$|a_n\rangle = G^n |f_0\rangle \quad [3.11]$$

e, in definitiva, dalla conoscenza dei coefficienti $c(n)$ che compaiono nello sviluppo di $|a_n\rangle$ secondo la base $|l, p, q, i, j\rangle$, prodotto diretto di un set completo ortonormale di funzioni spaziali degli angoli di Eulero, che specificano l'orientazione del radicale paramagnetico nello spazio, e un set di operatori di proiezione dello spin

elettronico e nucleare:

$$|a_n\rangle = \sum_{L,p,q,i,j,a,b} \hat{A}_{L,p,q,i,j,a,b} c(n) D_{p,q}^L(W) A_{i,j} B_{a,b} \quad [3.12]$$

Nella [3.12] le $A_{i,j}$ $B_{a,b}$ sono un insieme di $(2I+1) \{(2S+1)\}$ matrici di base per lo spin nucleare I {elettronico S } (M. Giordano e al., 1985) mentre le $D_{p,q}^L(W)$ sono gli elementi delle matrici di Wigner normalizzati (M.E. Rose, 1957) che appaiono una conveniente scelta per la base di funzioni spaziali nei problemi di diffusione rotazionale (J.H. Freed, 1976) consentendo di utilizzare argomenti di simmetria sia per la valutazione degli elementi di matrice [3.10] che nella costruzione di una base più appropriata che permetta di ridurre il numero di coefficienti $c(n)$ da calcolare ricorsivamente.

Nel seguito verranno brevemente illustrate alcune caratteristiche del programma di moto lento per comprendere il significato dei termini (parametri di ingresso della simulazione) ed i limiti di validità dei risultati ottenuti.

Liouvilliano e sue simmetrie, scelta della base

I sistemi di riferimento di interesse sono collegati dalle terne di Eulero mostrate in Figura 2.5. In particolare, è stata omessa la terna di Eulero che collega il sistema magnetico a quello molecolare (diffusionale) poichè i due sistemi possono essere portati a coincidenza ridenominando gli assi del sistema di riferimento magnetico, con errori trascurabili sulla forma di riga nel caso di diffusione anisotropa (K.V.S. Rao e al., 1977).

Il modello di riorientazione molecolare adottato è quello di diffusione Browniana descritto dall'operatore di Favro (L. Dale Favro, 1965)

$$G_W = G_{\text{aniso}} + G_{\text{so}} = -\mathbf{M}(\mathbf{D} \diamond \mathbf{M} V(\tilde{W})) - \mathbf{M} \mathbf{D} \mathbf{M} \quad [3.13]$$

dove $\mathbf{D}$ è il tensore di diffusione molecolare, $\mathbf{M}$ è il generatore di rotazioni nel sistema molecolare e $V(\tilde{W})$ è il potenziale orientante che, in presenza di ordine locale, fornisce un contributo all'operatore diffusione. In particolare è stato adottato uno pseudopotenziale alla Maier e Saupe (C. Zannoni, 1979):

$$V(\tilde{W}) = x D_{00}^2 \tilde{W} = x P_2(\cos Z) \quad [3.14]$$

appropriato per modellizzare la dinamica riorientazionale di sonde

paramagnetiche in fasi liquido cristalline uniassiali.

La Hamiltoniana delle interazioni magnetiche del sistema di spin, espressa in notazione sferica, è:

$$H = \hat{A} F_{mL}^{Lm} T_{mL}^{Lm} = \hat{A} D_{m\ m}^L(\hat{W}) D_{m' \ m'}^L(\tilde{W}) F_{mM}^{Lm''} T_{mL}^{Lm} \quad [3.15]$$

il significato degli indici, l'espressione esplicita dei tensori di interesse e la connessione tra terne di Eulero sono riportate rispettivamente in equazione [2.2], Tabella 2.1 e Figura 2.5. In approssimazione di alti campi (parte anisotropa dell'Hamiltoniana di spin piccola rispetto alla parte isotropa dell'interazione Zeeman) ed in regime di moto lento ($\omega_0 t_c \gg 1$) è possibile trascurare nella [3.15] i termini che non commutano con S_z (termini non secolari) (D.J. Schneider e J.H. Freed, 1989; M. Giordano e al., 1985); in questo caso $H \approx \mu S_z$ e lo stato [3.12], per la $[S_z, S_+] = S_+$ risulta:

$$|a_n\rangle = \sum_{L,p,q,i,j} \hat{A} c(n)_{L,p,q,i,j} D_{p,q}^L(\hat{W}) A_{i,j} \quad [3.16]$$

$$\text{dove} \quad 2n \geq L \geq 0; L \geq p, q \geq -L; i, j = 1, 2, 3 \quad [3.17]$$

con riduzione del numero di coefficienti da calcolare.

E' tuttavia possibile ridurre ulteriormente tale numero studiando le simmetrie del Liouvilliano G ed adottando per lo sviluppo dello stato n -mo $|a_n\rangle$ funzioni di base appartenenti alla rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria di G (M. Tinkham, 1964; F. Bassani e G. Pastori Parravicini, 1975); infatti, pochè lo stato di partenza $|f_0\rangle = \text{costante}$ appartiene alla rappresentazione totalmente simmetrica irriducibile unidimensionale, lo stato ottenuto dalla applicazione di G deve appartenere al gruppo di simmetria di G stesso.

Nel caso in cui le terne del direttore e del laboratorio non siano coincidenti ($b\pi \neq 0$) e in presenza di biassialità dei tensori magnetici ($g_M^{2\pm 2} \pi \neq 0$, $A_M^{2\pm 2} \pi \neq 0$), l'operatore G risulta invariante rispetto alle operazioni di simmetria:

- i) rotazione di p intorno agli assi molecolari x_M, y_M, z_M
- ii) rotazione di p intorno all'asse del laboratorio $y_L = y_n$

inoltre un'osservazione diretta di G , unita alle proprietà del prodotto di matrici $D_{p'q'}^L(W) D_{pq}^L(W)$ (M. E. Rose, 1957), permettono di dedurre che nell'espressione dello stato n -mo [3.12]

- iii) $q = 2k$

Utilizzando le quattro operazioni di simmetria i), ii) e l'osservazione iii) si ottiene per la base simmetrizzata l'espressione:

$$| | L p q i j \rangle = \left\{ \left[D_{p q}^L(\tilde{W}) + (-)^L D_{p -q}^L(\tilde{W}) \right] A_{ij} + (-)^{L+p} \left[D_{-p q}^L(\tilde{W}) + (-)^L D_{-p -q}^L(\tilde{W}) \right] A_{ji} \right\} \quad [3.18]$$

dove gli indici corrono sui valori

$$L \geq 0, 2 \geq j-i \geq 0, q=2k \geq 0 \quad [3.19]$$

poichè gli stati con $p, q < 0$ non sono linearmente indipendenti da quelli con $p, q > 0$.

Ulteriori riduzioni sono possibili in casi particolari: se $\hat{W}=(0, b=0, 0)$ G risulta invariante sotto l'operazione di simmetria

iv) rotazioni di p intorno all'asse x_n del direttore

in questo caso la base [3.18] è soggetta alle condizioni sugli indici

$$L \geq 0, 2 \geq j-i \geq 0, q=2k \geq 0 \quad [3.20]$$

In presenza di assialità dei tensori magnetici ($F_M^{2+2}=0$) si ottengono le condizioni sugli indici di base [3.18]

$$L'=2L, p \geq 0, q=0 \quad \text{se } b \neq 0 \quad [3.21]$$

e

$$L'=2L, 2 \geq j-i > 0, q=0 \quad \text{se } b=0 \quad [3.22]$$

I risultati dell'applicazione dei vari termini del Liouvulliano efficace G alla base scelta e l'espressione esplicita delle formule di ricorrenza utilizzate nel programma di moto lento per il calcolo dei $c(n)$ non saranno qui riportati; sarà invece analizzato, per vari regimi dinamici e per vari valori del coefficiente di interazione x , la dipendenza della forma di riga ESR dalla scelta della dimensione della base delle autofunzioni [3.18] e dal troncamento della frazione continua [3.9].

Problemi di convergenza nel calcolo di forme di riga ESR in regime di moto lento

A tutt'oggi, non esiste un criterio teorico per la determinazione automatica dei tagli da effettuare sul numero di passi della frazione continua [3.9] e sui vettori di base [3.18] nei calcoli di forme di riga ESR, sebbene altri gruppi di ricerca, che utilizzano

metodi di calcolo basati sull'algoritmo di Lanczos (G. Moro e J.H. Freed, 1981 a), b); 1986) e formalmente equivalenti al metodo di Mori, abbiano recentemente compiuto progressi nella soluzione generale del problema della determinazione automatica del set di base ottimale (K. V. Vasavada e al., 1987). D'altra parte, prescindendo dai problemi di tempo computazionale, un approccio semplificato al calcolo della forma di riga ESR si rende necessario per evitare le instabilità numeriche cui è soggetto l'algoritmo (D.J. Schneider e J.H. Freed, 1988; A.J. Dammers, 1985). La possibilità di calcolare lo spettro ESR operando troncamenti sui passi della frazione continua e sui vettori di base senza perdere l'informazione contenuta nella [3.9] sarà quindi giustificata mediante considerazioni qualitative. Il problema del troncamento della frazione continua è ricondotto, nel linguaggio della teoria di Mori generalizzata, ad individuare, se esiste, il set di variabili lente (variabili rilevanti) della base biortogonale che costituiscono un processo Markoviano multidimensionale (M.C. Wang e G.E. Uhlenbeck, 1945) ed a separarlo dalle variabili veloci (variabili irrilevanti) caratterizzate da tempi di rilassamento molto brevi (rispetto ai tempi del sistema di spin) (P. Grigolini, 1985; D. Kivelson, 1974).

Questo stesso problema può essere riformulato, nello studio di spettri di moto lento simulati, come il problema di convergenza della sequenza di frazioni continue troncate $\hat{F}^k(z)$ alla funzione spettrale [3.9] (D.J. Schneider, 1989; D.J. Schneider e J.H. Freed, 1989). Il troncamento della frazione continua comporta automaticamente una riduzione sul numero di autovettori della base [3.18] da considerare; infatti, il calcolo dei parametri della frazione continua all'ordine k , nel caso più generale [3.19], implica che l'indice L della base simmetrizzata [3.18] corra su tutti i valori dell'intervallo $4k \geq L \geq 0$, e gli indici p e q assumano tutti i valori dell'intervallo $[0, L]$ consentiti dalla [3.19]. La presenza delle simmetrie, precedentemente illustrate, del Liouvilliano efficace G consente di ridurre ulteriormente i vettori di base [3.18] (vedi [3.20], [3.21] e [3.22]). Tuttavia, all'interno del set di autofunzioni [3.18] determinato dai tagli sulla frazione continua e dalle simmetrie di G , è possibile scegliere selettivamente il massimo valore assunto dagli indici L , p e q . Questa procedura operativa adottata nel calcolo delle forme di riga in regime di moto lento dà origine ad un secondo problema di convergenza (D.J. Schneider e J.H. Freed, 1989) che può essere riespresso come il problema di

individuare il minimo set di autofunzioni di base tale che la $\hat{F}_m^k(z)$, cioè la frazione continua di ordine k costruita calcolandone i parametri mediante la base ridotta, converga alla funzione spettrale [3.9].

L'esistenza di uno schema di troncamento minimo sulle autofunzioni di base può essere compresa se si guarda alle matrici di Wigner $D_{p,q}^L(W)$ come un campionamento dello spazio degli angoli di Eulero effettuato su maglie dell'ordine di $2p/p, p/L$ e $2p/q$. La dinamica di ogni pacchetto di spin, al crescere degli indici L, p e q , viene valutata su periodi angolari sempre più piccoli finchè, per opportuni valori degli indici, all'interno della maglia i pacchetti di spin avvertono come costante l'operatore diffusione. E' plausibile pensare quindi che nessuna ulteriore informazione ai dettagli della forma di riga sia fornita dai successivi autovettori di base.

Le condizioni di convergenza delle $\hat{F}_m^k(z)$, cioè il valore dei tagli sul passo della frazione continua e lo schema di minimo troncamento delle [3.18], dipendono dalle caratteristiche specifiche della situazione sperimentale da riprodurre: anisotropia e simmetria dei tensori magnetici $\mathbf{g}$ ed $\mathbf{a}$, simmetria del tensore diffusione $\mathbf{D}$, regime di moto della molecola paramagnetica, grado di ordine locale, valore dell'angolo θ tra direttore e campo magnetico statico. Tenendo conto di queste considerazioni qualitative, è stata adottata una procedura manuale per la determinazione della convergenza delle $\hat{F}_m^k(z)$ che sarà descritta successivamente.

Programma di moto lento: caratteristiche e parametri di ingresso

Il programma di simulazione in regime di moto lento utilizzato nel corso di questa tesi è stato sviluppato per il calcolo di forme di riga di soluzioni diluite di radicali nitrossidi in matrici viscosi (vedi paragrafo 2.1); in particolare, consente di ottenere spettri ESR nel limite di non saturazione, di alti campi e in regime di moto lento; forme di riga in regime di moto ultralento sono più convenientemente ottenute con programmi che presuppongano assenza di dinamica nel sistema, mentre simulazioni di moto rapido, oppure simulazioni in sistemi che non soddisfino la condizione di alti campi, richiedono programmi che includano i termini non secolari della Hamiltoniana di spin. La dinamica riorientazionale della sonda paramagnetica è modellizzata dall'operatore di diffusione Browniana [3.13] che risulta la scelta più conveniente (D.J. Schneider e J.H. Freed, 1989) per radicali nitrossidi disciolti in matrici viscosi. In particolare, in presenza di potenziale orientante e non, è possibile tener conto nella [3.13] della simmetria del tensore diffusione $\mathbf{D}$, legata alla geometria della molecola paramagnetica (J.H.

Freed, 1976). Nel caso di sonde paramagnetiche disciolte in mesofasi polimeriche, spettri ESR possono essere simulati per campioni a parametro d'ordine macroscopico unitario. L'implementazione di programmi di simulazione che rendano conto di un ordine macroscopico non perfetto o completamente assente sono in corso di elaborazione e sono resi possibili dalla recente disponibilità di potenti personal computers.

Di seguito sono riportati i parametri di ingresso del programma di simulazione nello spirito di proporre una guida per eventuali utilizzatori:

- a) parametri magnetici: valore delle componenti principali dei tensori $\mathbf{g}$ ed $\mathbf{a}$ (quest'ultime espresse in Gauss), valori in Gauss del campo magnetico iniziale e finale dello spettro ESR calcolati rispetto al valore del campo magnetico centrale fissato a 3300 Gauss, valore dell'angolo θ , in unità π , tra direzione del campo magnetico statico esterno e direttore microscopico. In fasi isotrope tale valore deve essere selezionato uguale a zero.
- b) parametri collegati alla definizione dell'operatore diffusione [3.13]: valore in Gauss delle componenti del tensore diffusione $D_{\perp}$ e $D_{\parallel}$ ed il valore del parametro di interazione x che risulta nullo in fasi isotrope.
- c) parametri collegati con i tagli da effettuare nel calcolo della forma di riga ESR: numero di passi della frazione continua (intervallo disponibile [1, 60]), valore massimo di L_{pari} , valore massimo di L_{dispari} (il numero totale dei valori che L può assumere è fissato ad un massimo di 40), valore massimo di p (non superiore a 30), valore massimo di q (non superiore a 40). Inoltre il programma seleziona automaticamente i tagli da effettuare sulla base [3.18] in presenza di particolari simmetrie del Liouvilliano efficace $\mathcal{G}$.
- d) valore della larghezza di riga residua del pacchetto di spin che rende conto del contributo alla forma di riga di termini non inclusi nella Hamiltoniana di spin del sistema (per esempio interazione superiperfine, dipolare intermolecolare)

Un'ultima osservazione riguarda la possibilità di ottenere simulazioni di moto lento per sistemi di spin $1/2$ in assenza di interazione iperfine. Questo caso, il cui studio non è stato qui affrontato, è facilmente selezionato ponendo a zero le componenti del tensore $\mathbf{a}$.

3.4- LO SPETTRO CONVERGENTE

Premessa

In questa sezione è descritta la metodologia adottata per la determinazione del troncamento sui passi della frazione continua [3.9] e dello schema di minimo troncamento sulla base simmetrizzata [3.18] nel calcolo della forma di riga di risonanza paramagnetica elettronica in regime di moto lento; il problema di fittare lo spettro di simulazione agli spettri sperimentali è invece rimandato ad una sezione successiva.

Il numero di passi della frazione continua ed il minimo set di base necessari per assicurare la convergenza delle $\hat{F}_m^k(z)$ alla [3.9] dipende, come affermato in precedenza, dalle caratteristiche dello specifico problema considerato; in particolare, oltre alle proprietà che selezionano particolari simmetrie del Liouvilliano efficace G (paragrafo 3.3), nello studio della convergenza di simulazioni di radicali nitrossidi in soluzione acquistano particolare rilievo le anisotropie ed il valore di $D_\perp$ e $D_\parallel$ e, in presenza di ordine, il grado di ordine locale. La casistica affrontata comprende simulazioni di radicali nitrossidi a simmetria magnetica quasi assiale e biassiale, per vari valori del coefficiente di diffusione e per vari gradi di anisotropia; inoltre, studi di convergenza sono stati effettuati in presenza di potenziale orientante nel caso particolare di parallelismo tra direzione di campo magnetico statico e direttore.

Studio di convergenza

Lo studio della convergenza delle $\hat{F}_m^k(z)$ si articola in fasi successive. Dopo aver selezionato i valori dei parametri di ingresso a) e b), l'analisi procede determinando dapprima lo schema di minimo troncamento della base e successivamente il numero di passi della frazione continua. Tutte le prove di convergenza sono state effettuate ponendo a zero il valore della larghezza di riga residua $1/T_2$ del pacchetto di spin. Tale scelta è dettata dal desiderio di selezionare unicamente il contributo della dinamica riorientazionale del sistema di spin descritto dalla Hamiltoniana [2.1] al troncamento della base. Infatti il termine fenomenologico $1/T_2$ (vedi punto d) paragrafo 3.3) sparpaglia il pacchetto di spin su un intervallo angolare maggiore, con il risultato che è sufficiente uno schema di minimo troncamento dimensionalmente inferiore per la convergenza delle $\hat{F}_m^k(z)$. La ricerca dello schema di minimo troncamento è stata basata su un principio operativo empirico, che si è dimostrato molto efficace e non è stato smentito nella casistica affrontata, denominato principio delle convergenze separate.

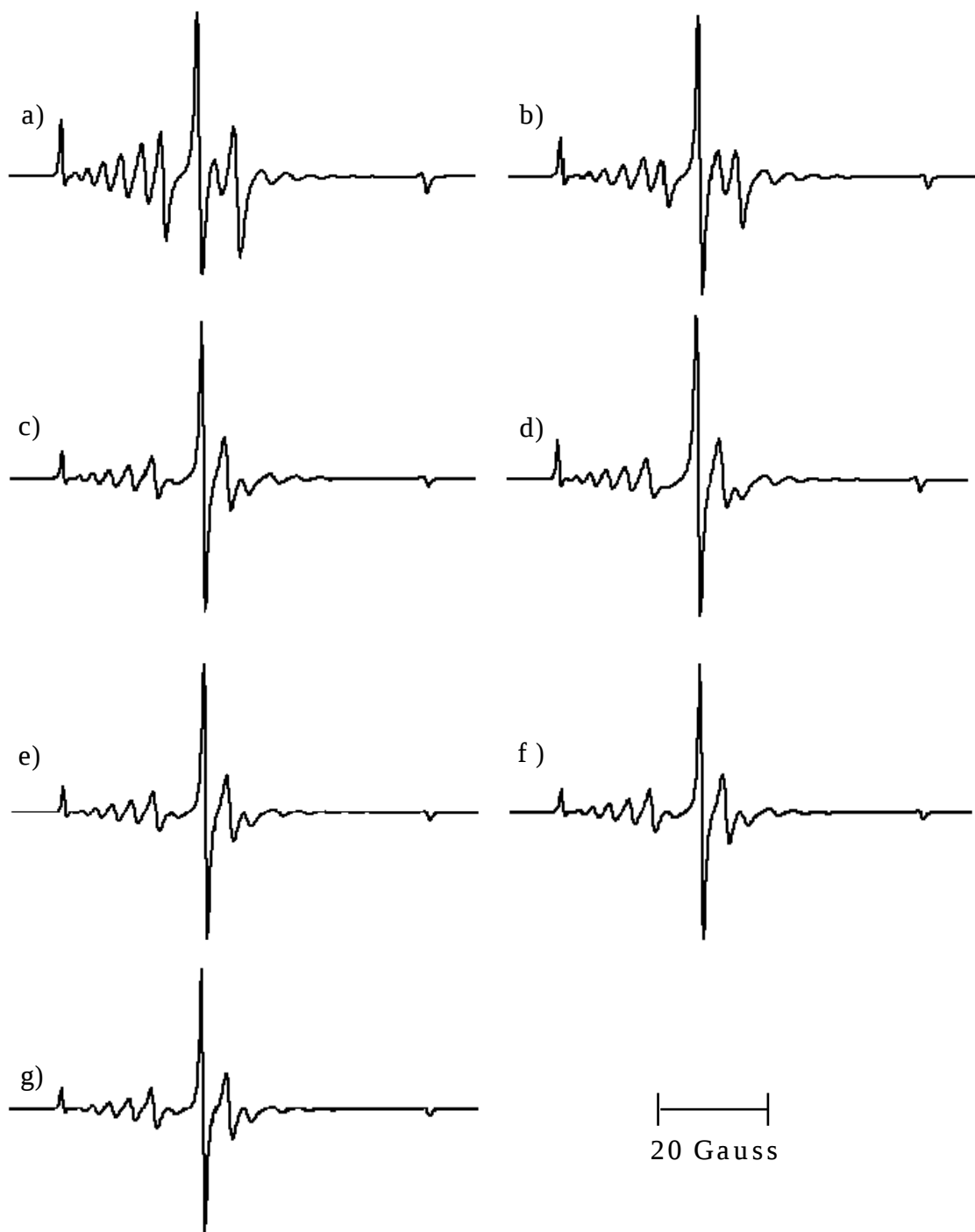


Figura 3.8 Spettri ESR in derivata prima ottenuti da una sequenza di $\hat{F}_m^k(z)$ al variare di L_{pari} . Parametri di ingresso delle simulazioni: 28=passi della frazione continua, $L_{\text{dispari}}=19$, $p=2$, $q=10$, $D_{\wedge}=D_{||}=10^{-2}$ Gauss, $1/T_2=0$, $x=0$, $g_{xx}=2.0090$, $g_{yy}=2.0075$, $g_{zz}=2.0030$, $A_{xx}=6$ Gauss, $A_{yy}=4.9$ Gauss, $A_{zz}=33.9$ Gauss a) $L_{\text{pari}}=28$, b) $L_{\text{pari}}=30$, c) $L_{\text{pari}}=32$, d) $L_{\text{pari}}=34$, e) $L_{\text{pari}}=36$, f) $L_{\text{pari}}=38$, g) $L_{\text{pari}}=40$

Tale principio presuppone che la convergenza dello spettro legata ad uno degli indici della base non sia influenzata dal valore, eventualmente molto diverso da quello di troncamento minimo, assunto dai rimanenti indici.

Su questa base, scelti opportuni valori iniziali per i parametri c), uno degli indici L_{pari} , L_{dispari} , p e q viene variato, nell'ambito delle restrizioni imposte dalle simmetrie del sistema, mantenendo gli altri fissati finchè le simulazioni ottenute non presentano ulteriori sensibili variazioni nella forma di riga, anche se quest'ultima può non mostrare un aspetto convergente. La procedura viene reiterata per tutti gli indici sottoponibili a variazioni e, esaurito l'esame dei valori di convergenza degli indici della base [3.18], viene eseguita una simulazione con i valori degli indici ottenuti; il corrispondente spettro ESR è considerato come il punto di inizio nello studio della convergenza legata al numero di passi della frazione continua. A titolo esemplificativo, in Figura 3.8 è riportato l'andamento di spettri isotropi derivati ottenuti da una sequenza di $\hat{F}_m^k(z)$ in cui è variato il parametro L_{pari} .

Gli spettri di Figura 3.8 sono tipicamente non convergenti: ne sono indizio le oscillazioni (problemi di instabilità numerica si manifestano generalmente come divergenze) presenti nella parte centrale dello spettro, che generalmente è la zona più sensibile allo schema di minimo troncamento e alla sequenza delle $\hat{F}_m^k(z)$ (D.J. Schneider e J.H. Freed, 1989). Tuttavia, al variare del valore di L_{pari} , lo spettro ESR assume un aspetto stabile che indica la presenza di convergenza rispetto a questo indice della base. In Figura 3.9 è riportato invece lo spettro ottenuto con i valori convergenti degli indici della base e con l'appropriato troncamento sul numero di passi della frazione continua.



Figura 3.9 Spettro ESR convergente. Dati magnetici e diffusionali dalla Figura 3.8. Parametri della frazione continua: $L_{\text{pari}}=38$, $L_{\text{dispari}}=31$, $p=2$, $q=10$, passi=55. $1/T_2=0$, $x=0$.

La convergenza sul troncamento dei passi della frazione continua è analizzata partendo dal troncamento ottimale della base simmetrizzata: il valore del numero di passi viene progressivamente variato e la procedura termina quando la forma di riga calcolata non presenta apprezzabili variazioni.

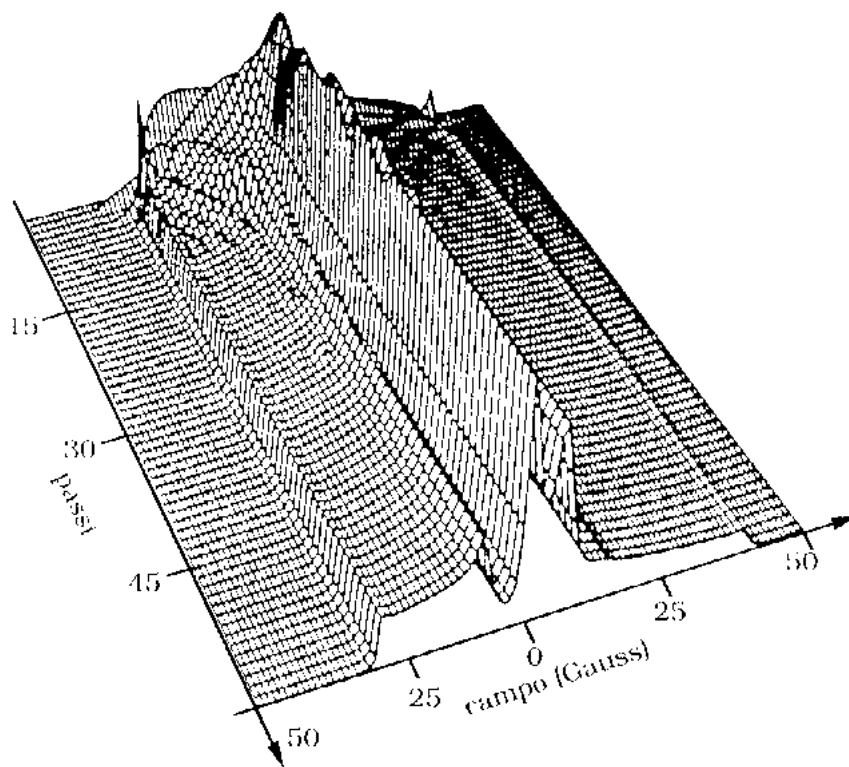


Figura 3.10 Grafico bidimensionale della convergenza della funzione spettrale di assorbimento in funzione del campo magnetico e del numero di passi della frazione continua. Notare che il valore del campo magnetico aumenta da sinistra verso destra. I valori dei tensori magnetici impiegati sono riportati in Figura 3.8, mentre i rimanenti parametri di simulazione sono: $L_{\text{pari}}=36$, $L_{\text{dispari}}=25$, $p=2$, $q=10$, $D_{\perp}=D_{\parallel}=2.5 \cdot 10^{-2}$ Gauss, $1/T_2=0$, $x=0$.

In Figura 3.10 è riportato, per un nitrossido, l'andamento della forma di riga ESR in assorbimento associata con una sequenza di $\hat{F}_m^k(z)$ calcolate sullo schema di minimo troncamento in funzione del numero di passi della frazione continua e del valore del campo magnetico.

Lo spettro iniziale della Figura 3.10 corrisponde a 2 passi della frazione continua mentre lo spettro finale è stato calcolato su 60 passi; lo spettro convergente appare dopo 36 passi ed è mostrato in Figura 3.11 in assorbimento ed in derivata. Una osservazione diretta della Figura 3.10 evidenzia la sensibilità alla convergenza legata alla regione centrale dello spettro di assorbimento, come già è stato osservato

nello studio di minimo troncamento della base simmetrizzata. Tale caratteristica è stata osservata anche da altri autori (D.J. Schneider e J.H. Freed, 1989) che utilizzano per il calcolo della forma di riga ESR in regime di moto lento algoritmi (G. Moro e J.H. Freed, 1981 a), b); 1986) formalmente equivalenti al metodo di Mori.

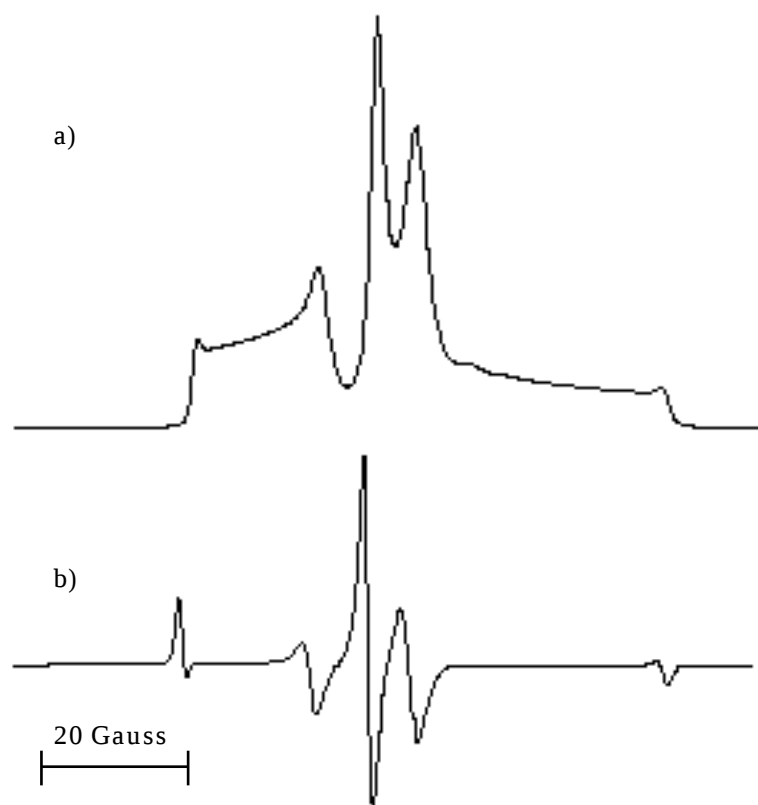


Figura 3.11 Spettro convergente a) in assorbimento, b) in derivata relativo alla Figura 3.10. Numero di passi =36, altri dati dalla Figura 3.10

La Figura 3.10 mostra inoltre come rapidamente la sequenza di approssimanti produca una forma di riga ragionevole: infatti, gli aspetti grossolani dello spettro ESR finale sono riprodotti dopo circa 15-20 passi della frazione continua. Per inciso, una convergenza ancora più stringente è ottenuta nei casi pratici in cui la forma di riga viene calcolata per valori di $1/T_2\pi 0$.

La convergenza dei dettagli fini della forma di riga associata alla sequenza di approssimanti è meglio apprezzata in Figura 3.12, in cui è presentato l'andamento dello spettro ESR differenza in funzione del numero di passi della frazione continua e del valore del campo magnetico. L'errore massimo sul valore convergente presentato dagli spettri calcolati dal passo numero 20 in poi risulta del 10%.

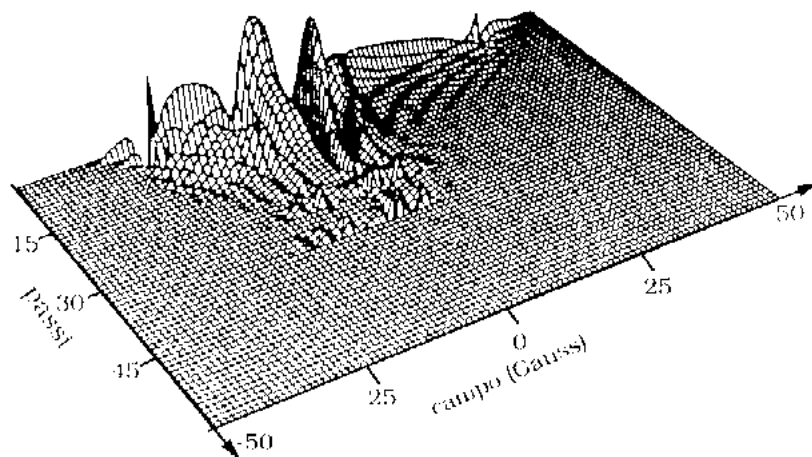


Figura 3.12 Grafico bidimensionale differenza della convergenza della funzione spettrale. L'andamento è ottenuto sottraendo lo spettro completamente convergente mostrato in Figura 3.11 a) alle tracce mostrate in Figura 3.10.

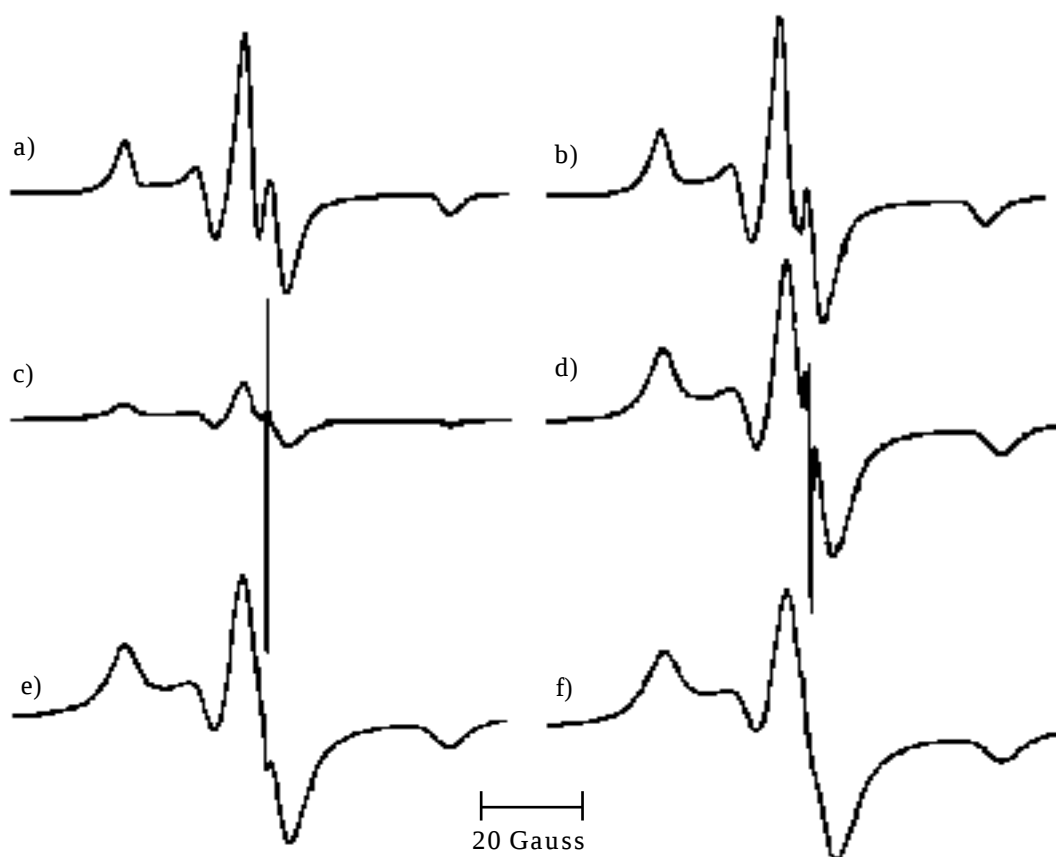


Figura 3.13 Sviluppo di divergenze nello spettro ESR convergente al variare di T_2 . $D_{||}=D_{\perp}=0.1$ Gauss, $g_{xx}=2.009$, $g_{yy}=2.0075$, $g_{zz}=2.003$, $A_{xx}=6$, $A_{yy}=4.9$, $A_{zz}=33.9$. Passi=28, $L_{\text{pari}}=30$, $L_{\text{dispari}}=19$, $p=2$, $q=6$, $x=0.1/T_2$ = a) 1.5, b) 2, c) 2.6, d) 3, e) 3.5, f) 4 Gauss.

L'introduzione di un valore diverso da zero per $1/T_2$ nel calcolo dello spettro ESR di moto lento talvolta genera divergenze lungo il profilo spettrale. Questo fatto non è in contrasto con l'affermazione che in presenza di una larghezza di riga residua la convergenza rispetto allo schema di minimo troncamento della base simmetrizzata è favorita. Il fenomeno è infatti connesso alla espressione dello spettro ESR come frazione continua: per valori di $1/T_2 \neq 0$, la frazione continua presenta dei poli nel piano complesso a $z = 1/T_2$; quando questi poli sono prossimi all'asse reale, lo spettro ESR presenta una divergenza. In particolare, è possibile osservare il passaggio del polo attraverso l'asse reale effettuando simulazioni per diversi valori della larghezza di riga residua del pacchetto di spin. Tale andamento è mostrato in Figura 3.13.

CAPITOLO 4

APPARATI SPERIMENTALI

4.1 SPETTROMETRO ESR

In Figura 4.1 è riportato lo schema a blocchi di uno spettrometro ESR operante in onda continua nella configurazione con ponte in riflessione.

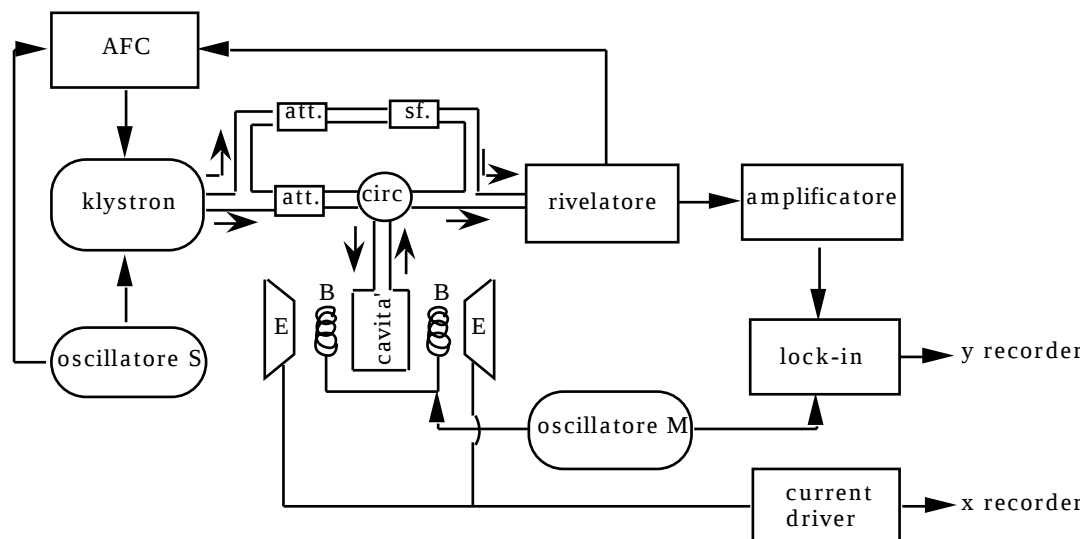


Figura 4.1 Schema a blocchi di uno spettrometro ESR in onda continua. Legenda: oscillatore S= oscillatore di stabilizzazione, oscillatore M=oscillatore di modulazione, E=espansioni del magnete, B= bobine di modulazione, att.= attenuatore, sf.= sfasatore, circ.=circolatore.

La sorgente a microonda (Klystron reflex) invia potenza alla cavità, inserita tra le espansioni E di un magnete in cui è posto il campione paramagnetico, attraverso un circolatore. In Figura 4.1 è inoltre mostrato lo schema a blocchi del sistema di controllo automatico di frequenza (AFC) che consente di mantenere sintonizzate le frequenze dell'oscillatore a microonda e della cavità risonante, selezionando così solo la parte di assorbimento del segnale di risonanza. In assenza di risonanza magnetica e in condizioni di adattamento tra oscillatore e cavità risonante, la potenza riflessa dalla cavità sul rivelatore è minimizzata. L'assorbimento di energia al passaggio attraverso la risonanza del campione paramagnetico produce una variazione del Q della cavità e un conseguente aumento di segnale sul sistema di rivelazione.

Il rivelatore è un diodo a cristallo operante in regime lineare il cui opportuno livello di polarizzazione è fornito da un braccio laterale costituito da un circuito a microonda alimentato dal klystron e dotato di attenuatore e sfasatore.

Lo spettrometro ESR comprende un current driver in grado di regolare l'ampiezza e

la velocità di spazzata dei valori di campo magnetico statico. Bobine aggiuntive pilotate da un oscillatore di bassa frequenza (tipicamente 100 KHz) modulano il campo magnetico statico e quindi il segnale di assorbimento incidente sul rivelatore.

Il segnale di bassa frequenza demodulato dal rivelatore viene inviato, attraverso un amplificatore, ad un lock-in operante alla frequenza di modulazione di 100 KHz e quindi, previa integrazione, al registratore. La tecnica di modulazione adottata per la rivelazione fornisce il segnale come derivata dello spettro di assorbimento.

Nel corso di questa tesi, misure ESR sono state effettuate con uno spettrometro in banda X Bruker ER 200D SRL; la frequenza di modulazione di campo magnetico statico impiegata è di 100 KHz.

Espansioni magnetiche aggiuntive (omogeneità 10^{-6} Gauss/cm), in grado di raggiungere valori elevati di campo magnetico statico (23 KGauss), hanno reso possibili esperienze di orientazione macroscopica in mesofasi polimeriche di elevata viscosità.

Misure di valori iniziali e finali di campo magnetico statico per ogni registrazione di spettri ESR sono state effettuate con un gaussmetro Bruker ER035M a sonda NMR, misure di frequenze di risonanza della cavità con un frequenzimetro HP5343A.

L'elemento risonante utilizzato è una cavità cilindrica "wide bore" con fattore di merito $Q \approx 10^4$ risonante nel modo TE_{011} dotata di bobine di modulazione in grado di ruotare liberamente intorno all'asse della cavità.

Il sistema di controllo di temperatura è BT100 Bruker il cui intervallo operativo è 64-999 K. Il principio di funzionamento è il seguente: il campione posto in cavità, da cui è termicamente isolato con un dewar, scambia calore con un flusso di azoto di velocità controllata. La temperatura del flusso gassoso, proveniente dall'evaporazione di azoto liquido per temperature inferiori a quella ambiente o da gas compresso per temperature superiori, è regolata da un riscaldatore, posto in un tubo di trasferimento, e controllata da una termocoppia posta qualche cm sotto l'estremità inferiore del campione. La termocoppia stessa, attraverso un segnale di tensione inviato all'unità di controllo, regola la correzione per la potenza applicata al riscaldatore. Tuttavia, l'efficienza di tale sistema di controllo si è dimostrata insoddisfacente. Infatti misure accurate di temperatura, effettuate ponendo in diretto contatto col campione una termocoppia aggiuntiva, hanno rivelato

differenze (4-5 K) nei valori di temperatura letti al campione e quelli selezionati sull'unità di controllo; inoltre, in condizioni di stabilità dell'unità Bruker, la termocoppia aggiuntiva segnalava rapide instabilità in temperatura sul campione.

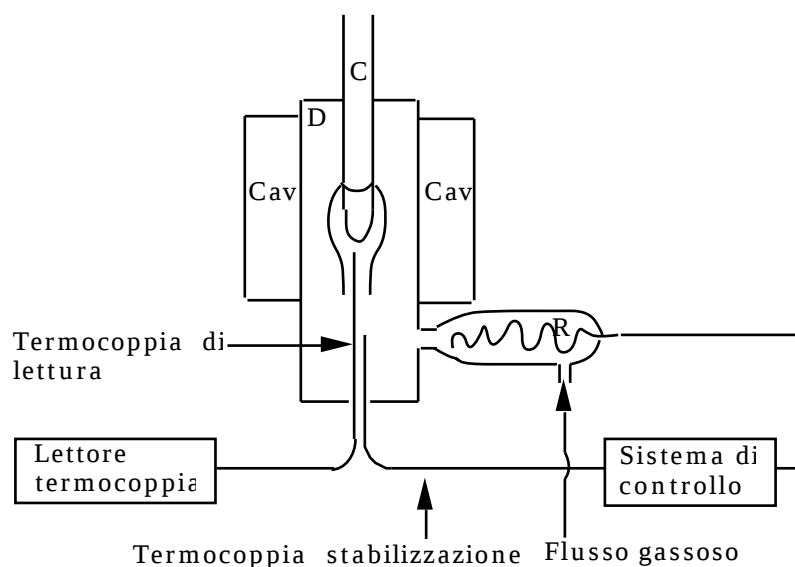


Figura 4.2 Schema del sistema di controllo di temperatura. Legenda: C= campione, D= dewar, Cav.= cavità, R= riscaldatore.

L'assetto sperimentale è stato quindi modificato per migliorare la stabilità ed ottenere una lettura attendibile della temperatura del campione: la funzione del sistema di controllo BT100 è stata circoscritta al controllo e alla stabilizzazione della potenza del riscaldatore mentre la misura della temperatura è stata affidata ad una termocoppia di lettura (NichelCromo-Costantana) posta in prossimità della parte terminale del tubo contenente il campione.

Per ottimizzare il contatto termico e ridurre le instabilità sia il sensore di lettura che il tubo contenente il campione sono immersi in una pasta ad alta conducibilità termica. In questa configurazione la risoluzione nelle misure di temperatura è di circa 0.1 K. D'altra parte elevate precisioni nella determinazione delle temperature non sono necessarie sia perchè i sistemi polimerici esibiscono comportamenti termici generalmente distribuiti su un largo range di temperature a causa delle polidispersità e dei polimorfismi caratteristici (vedi paragrafo 1.1) sia perchè la forma di riga ESR, nelle regioni di moto interessate, varia lentamente con la temperatura. Lo schema del sistema di controllo di temperatura è mostrato in Figura 4.2.

4.2-SPETTROMETRO LODESR

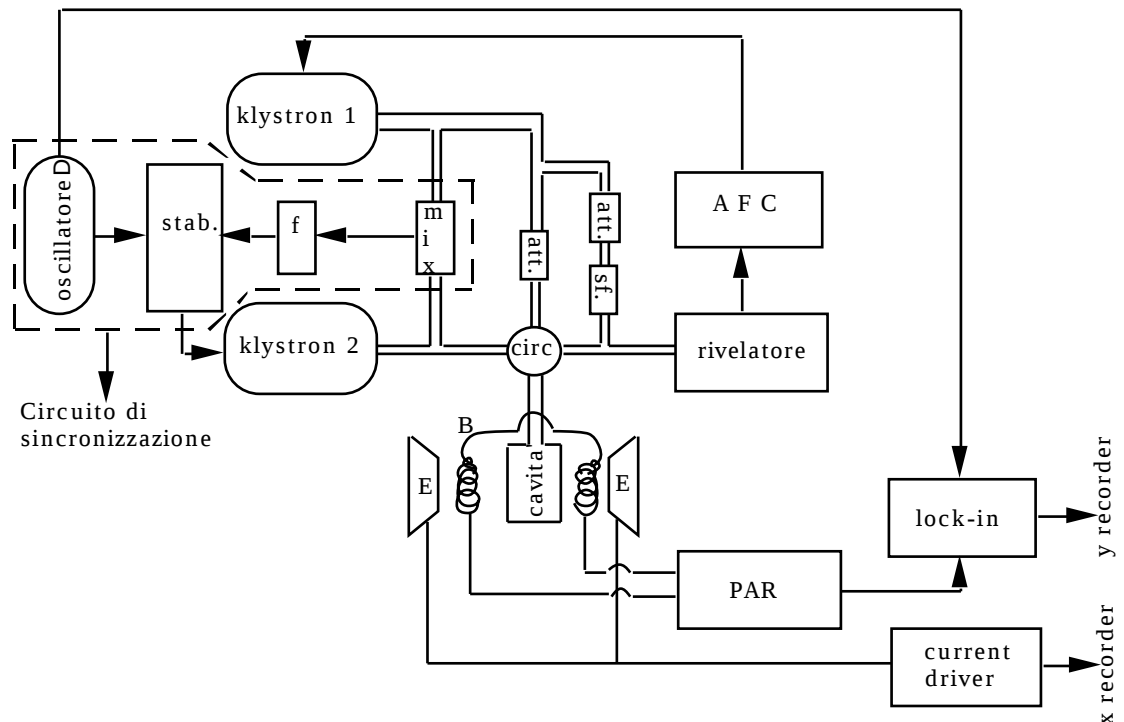


Figura 4.3 Schema a blocchi di uno spettrometro LODESR. Legenda: PAR= preamplificatore a basso rumore, E= espansioni, B= bobine di rivelazione, att.= attenuatore, sf.= sfasatore, circ.= circolatore, mix= mixer, f.= filtro, stab.= stabilizzatore.

Descrizioni dettagliate di uno spettrometro LODESR in banda X e delle procedure operative di rivelazione sono riportate altrove (F. Chiarini e al., 1975; M. Giordano e al., 1985), sarà qui fornita solo una breve illustrazione dello schema a blocchi (Figura 4.3) con un commento sulla funzione delle diverse componenti; è tuttavia opportuno osservare preliminarmente che in pratica solo un assetto sperimentale è necessario per le due possibili configurazioni della spettroscopia LODESR. Infatti, problemi sperimentali connessi con una rivelazione diretta del segnale in spazzata di frequenza (P. Bucci e al., 1970; M. Giordano e al., 1978, 1985) conducono a ricavare la dipendenza del segnale LODESR da $D=|w_T-w_S|$ attraverso misure LODESR in spazzata di campo effettuate per diversi valori di D.

Due klystron oscillanti a w_r e w_s inviano uguale potenza a microonda attraverso un circolatore nella cavità risonante contenente il campione e posta tra le espansioni di un magnete. Il segnale della magnetizzazione longitudinale oscillante alla frequenza differenza $D=|w_r-w_s|$ è rivelato mediante due bobine di asse parallelo

alla direzione del campo magnetico statico. Il segnale è successivamente inviato ad un preamplificatore a basso rumore, ad un lock-in pilotato alla frequenza D di oscillazione ed infine all'asse Y del registratore. Il segnale osservato, non essendo impiegate tecniche di modulazione, si presenta in assorbimento; in particolare viene rivelato come modulo e quindi le formule [2.12], [2.13] sono modificate nelle

$$M_z(D) = I(w_0 \pm w_1; w_0 \pm w_2) \frac{T_1}{\sqrt{[(w_1 - w_2)T_1]^2 + 1}} \quad [4.1]$$

$$\overline{M_z}(D) = \overline{I(w_0 \pm w_1; w_0 \pm w_2)} \frac{T_1}{\sqrt{[(w_1 - w_2)T_1]^2 + 1}} \quad [4.2]$$

dove $I(w_0 \pm w_1; w_0 \pm w_2)$ è una funzione che dipende debolmente dalla distanza, positiva o negativa di w_1 e w_2 dalla frequenza w_0 di Larmor e $\overline{I(w_0 \pm w_1; w_0 \pm w_2)}$ è il valore mediato di $I(w_0 \pm w_1; w_0 \pm w_2)$ in presenza di allargamento disomogeneo.

Un circuito di aggancio tra gli oscillatori a microonda stabilizza la frequenza differenza D tra le frequenze di oscillazione, per mezzo di un segnale di correzione inviato al repeller di uno dei due klystron (K2). L'oscillatore di riferimento da noi utilizzato a questo scopo ha una stabilità relativa dell'ordine di 10^{-6} ; misure LODESR sono state effettuate per valori di D compresi tra 5 e 200 KHz (tale scelta è legata al valore dei tempi di rilassamento longitudinale $1/T_1$ che pilotano l'andamento della curva LODESR in spazzata di frequenza, vedi equazioni [2.12] e [2.13]). Per questo intervallo instabilità nella frequenza differenza dell'ordine dell'Hertz sono quindi ottenute per la frequenza più elevata.

L'altro klystron, (K1), è agganciato in frequenza sulla frequenza di risonanza della cavità con un circuito di stabilizzazione analogo a quello dello spettrometro ESR. In quest'ultima operazione particolare cura deve essere riposta nella scelta sia dell'indice di modulazione sia nella frequenza di modulazione del K1.

La cavità impiegata è una TE_{102} rettangolare con fattore di merito non molto elevato $Q^a 3000$; ciò permette di evitare apprezzabili variazioni nella potenza incidente al variare di D.

Misure di campo magnetico statico sono effettuate con un gaussmetro a sonda NMR Bruker ER 035 M, misure di frequenza con un frequenzimetro HP 5343 A. Bilanciamenti delle potenze incidenti in cavità sono stati effettuati preliminarmente con un misuratore di potenza Marconi 6919B, in seguito

controllati con un analizzatore di spettri Tektronix 492. I segnali LODESR sono stati sia inviati ad un registratore sia immagazzinati in un computer Macintosh con cui il sistema di rivelazione è interfacciato.

Lo studio del comportamento con la temperatura dei campioni indagati è stato effettuato utilizzando un sistema di controllo (M. Giordano e al., 1986) il cui schema a blocchi è mostrato in Figura 4.4.

Il campione, inserito in un dewar di quarzo, è immerso in un liquido termostatante (olio di silicone Baysilone M50) ad alta velocità proveniente da un bagno termostatico. La misura della temperatura del campione è effettuata mediante due resistenze al platino poste nel circuito del fluido immediatamente prima e dopo la cavità risonante. Una elevata stabilità in temperatura (± 0.01 K) è garantita da un programmatore esterno (Haake PG 20) che controlla le variazioni di temperatura del bagno termostatico stesso.

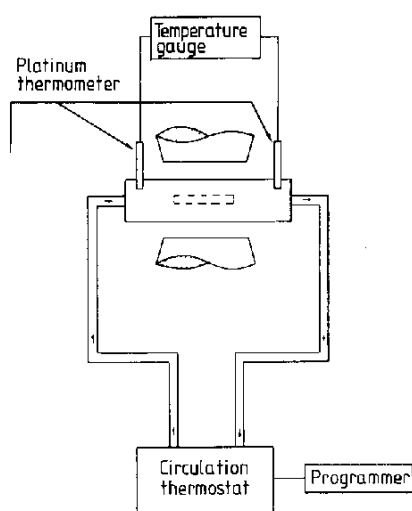


Figura 4.4 Schema a blocchi del sistema di controllo di temperatura utilizzato per lo spettrometro LODESR

4.3-MICROSCOPIA OTTICA

Analogamente ai cristalli liquidi di basso peso molecolare, una prima caratterizzazione dei polimeri liquido cristallini può essere ottenuta mediante microscopio ottico a polarizzatori incrociati. Un sottile strato di fuso è mantenuto a temperatura costante su un supporto caldo, un fascio di luce polarizzato da un filtro attraversa il campione e successivamente un filtro analizzatore. A causa della

caratteristica anisotropia ottica (D. Demus e L. Richter, 1978) esibita da sistemi liquido cristallini, l'immagine fornita al microscopio mostra caratteristiche tessiture dipendenti dalla struttura della mesofase dalle quali è spesso possibile identificare direttamente il tipo di mesofase presente.



Figura 4.5 Tessitura nematica threaded.



Figura 4.6 Tessitura nematica schlieren.

Mentre in cristalli liquidi di basso peso molecolare le tipiche tessiture sono osservate immediatamente al raggiungimento della temperatura di fusione, le elevate viscosità dei sistemi polimerici liquido cristallini richiedono talvolta ore (H. Finkelmann e G. Rehage, 1984; C.K. Ober e al., 1984) prima della formazione di tessiture uniformi identificabili, analoghe tuttavia a quelle esibite da sistemi

liquido cristallini di basso peso molecolare.

Nel caso di mesofasi nematiche tipiche tessiture, dette threaded e schlieren, (N.H. Hartshorne, 1974; D. Demus e L. Richter, 1978) osservate sono mostrate nelle Figure 4.5 e 4.6 rispettivamente.

Raffreddando un fuso isotropo, la fase nematica inizia a separarsi alla temperatura di isotropizzazione nella forma di tipiche gocciollette che, dopo ulteriore raffreddamento, crescono e si fondono per formare grossi domini. Le gocciollette nematiche caratterizzano una tessitura-tipo della fase nematica che non si presenta in altre fasi. Osservata attraverso polarizzatori incrociati, la tessitura Schlieren mostra filamenti neri che si congiungono in certi punti. In tali regioni, dovute a singolarità perpendicolari (disclinazioni), il direttore (o l'asse ottico locale) risulta parallelo o perpendicolare al piano di polarizzazione della luce incidente, la polarizzazione del fascio luminoso rimane quindi inalterata al passaggio attraverso il mezzo e all'osservazione la luce risulta estinta dall'analizzatore incrociato. In alcuni casi quattro bande di estinzione si irradiano da un centro, indicando disclinazioni di forza ± 1 , in altri solo due, relative a disclinazioni di forza $\pm 1/2$ nella struttura. Ruotando i polarizzatori incrociati, le posizioni dei punti rimangono inalterate ma i filamenti stessi ruotano con continuità intorno alle disclinazioni mostrando che l'orientazione del direttore cambia con continuità intorno alle disclinazioni. Trattamenti teorici, basati sulla teoria del continuo (J.L. Erickseen, 1960, 1961; F.M. Leslie, 1966, 1968) dello stato nematico, hanno mostrato che questa configurazione intorno alle disclinazioni è tipica di fasi con ordine orientazionale apolare. Con adeguati trattamenti superficiali, è possibile ottenere campioni allineati uniformemente con asse ottico ortogonale alle superfici dei vetrini contenenti il campione. Tali campioni con tessitura omeotropica non mostrano birifrangenza in osservazioni ortoscopiche ortogonali.

Osservazioni di microscopia ottica sono state condotte sui campioni polimerici di indagine utilizzando un microscopio polarizzatore Leitz Ortoluz. Lo stadio riscaldatore Mettler FP52 e FP5 presenta una risoluzione in temperatura di ± 0.1 K e velocità di scansione da ± 0.2 a ± 10 K/min. per l'intervallo di temperatura ambiente-573 K. Precedenti caratterizzazioni ottiche, effettuate dai sintetizzatori (E. Chiellini e al., 1990; A.S. Angeloni e al., 1989, 1990, 1991), erano state effettuate con un microscopio polarizzatore Reichert Polyvar equipaggiato di uno stadio riscaldatore FP52 programmabile.

4.4-DSC: CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica che registra variazioni di entalpia del materiale in esame in funzione della temperatura o in funzione del tempo a temperatura fissata e la cui versatilità origina dal fatto che la maggior parte delle trasformazioni fisiche o delle reazioni chimiche producono variazioni di energia nel sistema.

Un tipico diagramma a blocchi di uno strumento DSC (E.S. Watson e al., 1964) è mostrato in Figura 4.7

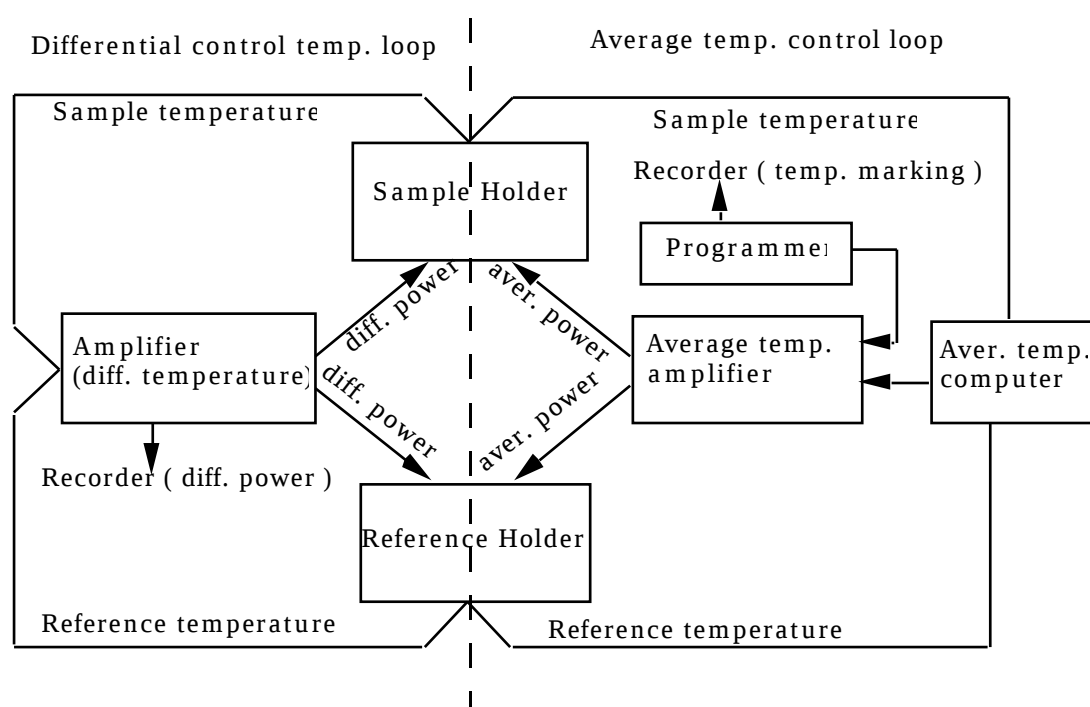


Figura 4.7 Diagramma a blocchi di un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer

Un portacampione contenente il materiale di indagine ed un portacampione di riferimento sono fissati in posizione simmetrica in un blocco di metallo; l'accoppiamento termico fra il portacampioni e il blocco di metallo è lasco.

Il principio di funzionamento della DSC si basa sulla richiesta di uguaglianza tra le temperature del riferimento e del campione; allo scopo unità di riscaldamento e sensori di temperatura distinti sono incorporati nei portacampioni stessi. La differenza nelle temperature rivelata dai sensori fornisce un segnale di correzione per le potenze delle unità di riscaldamento incaricate di realizzare la coincidenza

tra le temperature. La differenza tra le energie fornite dai riscaldatori è quindi misurata e registrata come funzione lineare del tempo e della temperatura. D'altra parte un circuito di controllo della temperatura media confronta il valor medio fra le temperature rivelate sul campione e sul riferimento con quella selezionata dal programmatore di temperatura. Il valore della differenza fornisce un segnale di correzione alle unità di riscaldamento necessario per effettuare spazzate di temperatura.

L'andamento dello spettro DSC in funzione della temperatura può essere compreso con l'ausilio delle seguenti considerazioni (Figura 4.8). Prima di una transizione la differenza di energia tra campione e riferimento al variare di T è costante (parte A della Figura 4.8); non appena il campione subisce una transizione, il riscaldatore del campione deve fornire ulteriore energia nel caso endotermico o minore energia nel caso esotermico per mantenere coincidenti la temperatura del campione e del riferimento. Questa variazione nella differenza di energia si mostra come una curva nella registrazione DSC (parte B della Figura 4.8). Alla fine della transizione la variazione di energia fornita al campione per mantenere temperature equivalenti è di nuovo costante (parte C Figura 4.8).

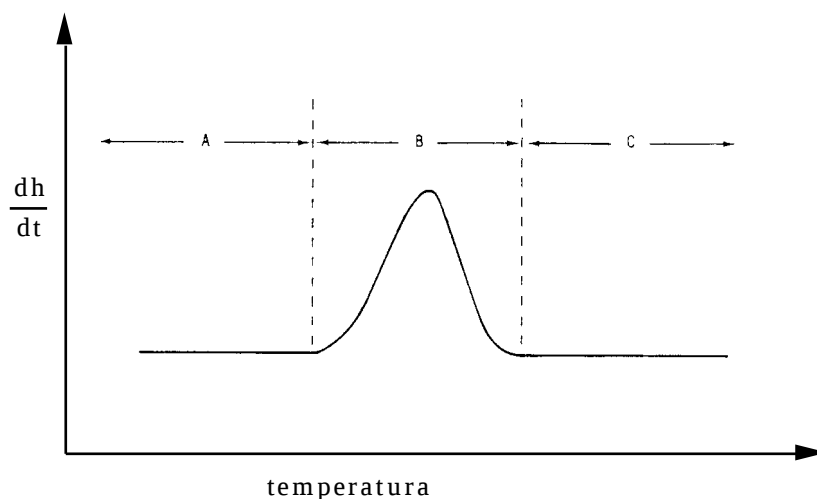


Figura 4.8 Tipico tracciato DSC di un materiale che subisce una transizione con calore latente. Le regioni A, B e C sono definite nel testo.

Questa tecnica calorimetrica è quindi in grado di misurare la velocità differenziale di flusso di calore, a pressione costante coincidente con la variazione di entalpia, e il segnale registrato fornisce l'andamento del calore specifico c_p al variare della temperatura. Per transizioni di fase che presentano calore latente un tipico

andamento è mostrato in Figura 4.8. In questo caso il valore dell'area sotto la curva DSC (M.J. O'Neil, 1964; R.N. Goldberg e E.J. Prosen, 1973) sia esoterma che endoterma può essere correlato al calore latente, individuando nella DSC una tecnica quantitativa. Per transizioni vetrose, caratterizzate da una T_g e tipiche di sistemi amorfi, la curva DSC ideale è mostrata in Figura 4.9. Alla temperatura T_g , definita generalmente in sistemi polimerici come la temperatura in cui inizia il moto segmentale nella catena principale polimerica, non è associata una variazione di entalpia con la temperatura ma un repentino cambiamento del valore del calore specifico c_p .

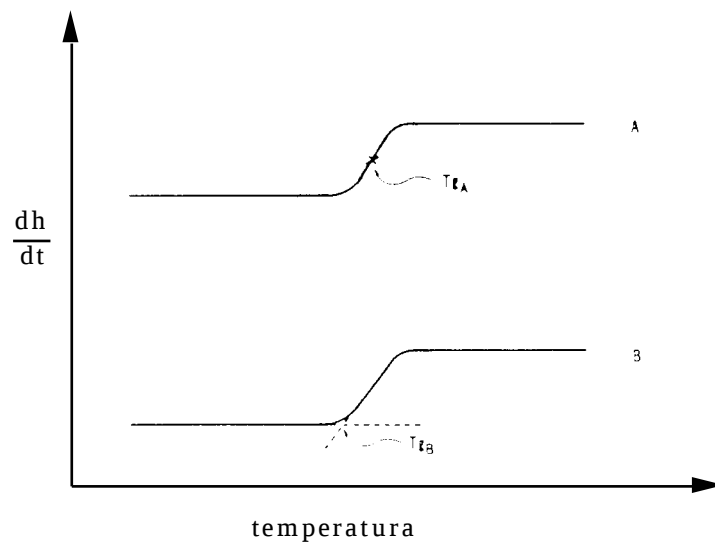


Figura 4.9 Tracciato DSC per transizioni vetrose. La figura mostra due modi in cui è possibile definire la transizione vetrosa: A) T_g presa come il punto di flesso della curva, B) T_g è scelta come la temperatura di innesco estrapolata.

Una varietà di informazioni possono essere ricavate da adeguate analisi di curve DSC, in particolare per transizioni del prim'ordine le temperature iniziali e finali dell'evento termico, la temperatura del picco massimo, la quantità di materiale coinvolta nella transizione e, per transizioni di tipo vetroso, la determinazione del valore di T_g .

Tuttavia le curve DSC non duplicano esattamente la funzione calore specifico ma sono influenzate da fattori connessi sia col tipo di apparato (fattori strumentali quali velocità di riscaldamento, capacità termiche di portacampioni e termocoppia ecc.) sia con la natura fisica e chimica del campione utilizzato (per esempio

dimensione del campione, storia termica del campione ecc.); grande attenzione deve quindi essere riposta nella standardizzazione del metodo e nella determinazione dei fattori che possono alterare la curva (J. Runt e I.R. Harrison, 1980).

Tipici tracciati DSC per un liquido cristallino termotropico di basso peso molecolare, un polimero amorfo e un polimero liquido cristallino termotropico amorfo sono mostrati in Figura 4.10 (A. Ciferri e al., 1982).

La curva di raffreddamento del cristallo liquido a basso peso molecolare 4.10 (a) mostra una esoterma di alta temperatura che indica una transizione del I ordine dalla fase isotropa alla mesofase e una esoterma di bassa temperatura indice della transizione del prim'ordine mesofase-stato solido cristallino; d'altra parte la Figura 4.10 (b) mostra l'andamento termodinamico di un polimero amorfo che presenta una transizione da liquido isotropo a vetro per basse temperature individuata dal caratteristico salto nella curva DSC. Il tracciato 4.10 (c) evidenzia le proprietà del polimero liquido cristallino come semplice combinazione delle proprietà dello scheletro polimerico (transizione vetrosa) e delle unità liquido cristalline (esoterma) che ne costituiscono la struttura. Tuttavia possono essere incontrati (L.L. Chapoy, 1985) sistemi con andamenti termodinamici più complicati.

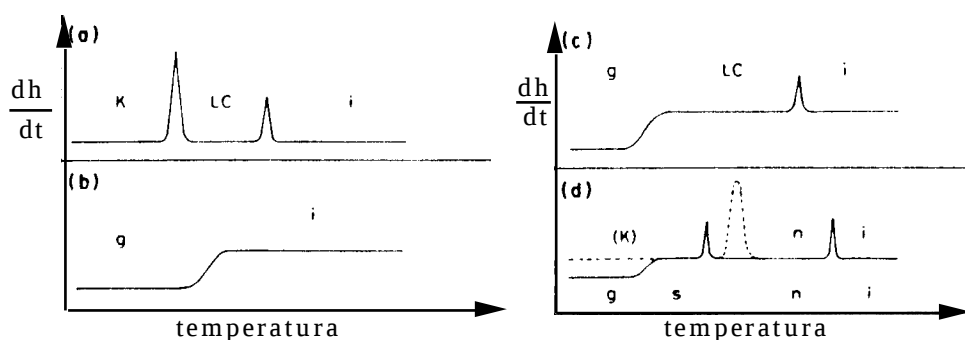


Figura 4.10 Curve DSC schematizzate per a) cristallo liquido di basso peso molecolare, b) polimero isotropo, c), d) polimeri liquido cristallini.

Analisi calorimetriche sono state effettuate dai sintetizzatori con un calorimetro differenziale DSC Perkin-Elmer modello 7, utilizzando campioni di 5-10 mg di prodotto. La scala delle temperature fu calibrata mediante campioni di acido benzoico e di indio. Per determinare le entalpie di transizione furono utilizzati campioni di indio. Le temperature di transizione furono prese in corrispondenza al massimo del picco per i campioni polimerici e all'onset del picco per i campioni a basso peso molecolare, utilizzando una velocità di scansione di 10 K min^{-1} (E.

Chiellini e al., 1990; A.S. Angeloni e al., 1989, 1990, 1991).

Le analisi termiche effettuate nel corso di questa tesi si sono avvalse di due calorimetri differenti.

Un calorimetro Perkin-Elmer DSC-4 equipaggiato con un 3600 Data Station e Intracooler I. Il calorimetro, in grado di investigare un intervallo di temperatura compreso tra 233-550 K, è dotato di portacampioni in alluminio e di resistenze al platino come sensori di temperatura. Il campione è posto sotto flusso di azoto di velocità di 25 cc/min e la scala di temperature è calibrata utilizzando campioni di indio e zinco. Tale apparecchiatura è stata utilizzata nell'indagine del comportamento calorimetrico dei campioni sottoposti a differenti storie termiche. Le analisi termiche di determinazione delle temperature caratteristiche dei materiali si sono avvalse di uno strumento DSC Mettler TA4000 dotato di portacampioni in alluminio e di resistenze al platino come sensori di temperatura.

CAPITOLO 5

MISURE E DISCUSSIONE

5.1-MATERIALI

Polimeri liquido cristallini a catena laterale

I polimeri (Figura 5.1) sono stati sintetizzati (A.S. Angeloni e al., 1989; 1990; 1991) con una reazione di polimerizzazione radicalica dei corrispondenti monomeri acrilici (Figura 5.2) condotta in benzene a 60⁰C per due giorni, utilizzando l'azo-bis-isobutirronitrile (AIBN) come iniziatore radicalico. I polimeri sono stati separati dal monomero mediante precipitazione in metanolo e sono stati ulteriormente purificati con ripetute solubilizzazioni in cloroformio e precipitazioni in metanolo. Le rese di polimerizzazione variano dal 30 al 50 %.

La struttura dei polimeri è stata confermata con spettri IR, ¹H NMR, e ¹³C NMR effettuate dai sintetizzatori. I polimeri ottenuti in queste condizioni sono risultati atattici.

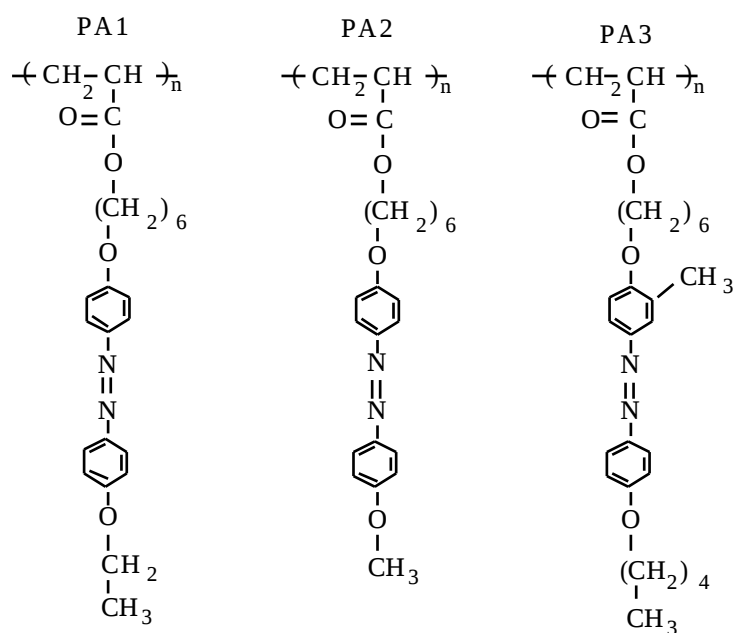


Figura 5.1 Poliacrilati liquido cristallini contenenti il cromoforo azobenzenico in catena laterale

In sede di sintesi, le caratteristiche molecolari dei polimeri sintetizzati sono state analizzate mediante gel permeation, con una colonna tarata con campioni standard monodispersi di polistirene secondo un metodo di calibrazione universale (M.C. Morris, 1971; L.H. Tung e J.C. Moore, 1977). In nessun caso nel cromatogramma di gel permeation sono state osservate tracce di monomero residuo.

I valori dei pesi molecolari medi numerali corrispondono a gradi di polimerizzazione medi di $\bar{x}_n=100-200$ unità monomeriche. Valori del grado di polimerizzazione di questo ordine di grandezza sono comunemente osservati a causa della tendenza dei monomeri acrilici a dare trasferimenti di catena. Il primo indice di polidispersità, cioè l'indice di eterogeneità ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), è compreso tra 1.6 e 2.4; tali valori sono compatibili con un meccanismo misto di terminazione di catena per accoppiamento e disproporzione (G.E. Han, 1965). I valori abbastanza omogenei dei pesi molecolari medi suggeriscono che le proprietà termodinamiche dei polimeri possono essere direttamente paragonate con un grado di confidenza accettabile.

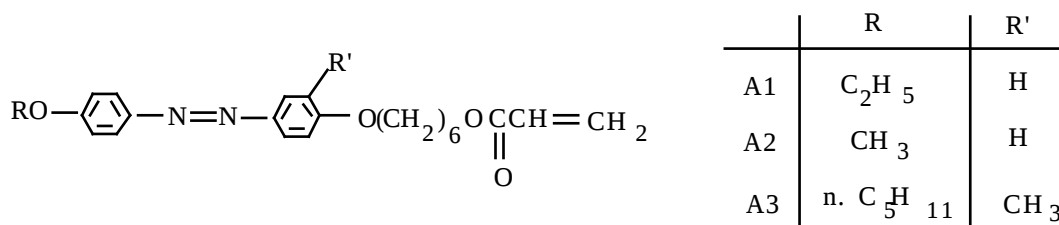


Figura 5.2 Monomeri acrilici utilizzati nelle reazioni di poliaddizione

Nel seguito saranno individuati con gli acronimi: PA1, PA2 e PA3 i polimeri riportati in Figura 5.1.

Misure di calorimetria differenziale (vedi paragrafo 5.2) hanno fornito i valori riportati in Tabella 5.1 per le temperature caratteristiche dei polimeri liquido cristallini a catena laterale.

Polimero liquido cristallino a catena principale

Il poliestere (Figura 5.3) è stato sintetizzato (E. Chiellini e al., 1990) con una reazione di policondensazione tra quantità stechiometriche di 1,2-ottandiolo con il dicloruro dell'acido tereftaloil ossibenzoico con rese del 55%.

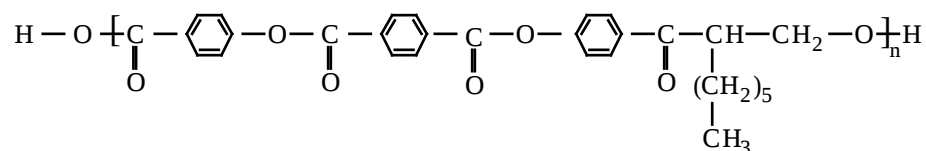


Figura 5.3 Poliestere a catena principale. Acronimo: PMC

Prima dell'impiego, il campione è stato precipitato con metanolo da una soluzione

in tetracloroetano per fornire un materiale sotto forma di una polvere bianca. In sede di sintesi, sono state effettuate misure calorimetriche, i cui risultati sono riportati in Tabella 5.1, e registrati pattern di diffrazione a raggi X, che confermano la natura nematica della mesofase.

Scelta del probe

Un adeguato probe paramagnetico deve rispondere a particolari requisiti. Idealmente il probe dovrebbe (a) essere facilmente disponibile o facilmente sintetizzabile, (b) avere una elevata stabilità termica e chimica, (c) avere una struttura sterica in grado di "sentire" la dinamica ed il grado di ordine del solvente, (d) presentare uno spettro ESR relativamente semplice.

Fra le possibili scelte (per esempio ossido nitrico, ioni paramagnetici di metalli di transizione, ioni lantanidi, radicali liberi organici ecc.) i radicali nitrossidi costituiscono la più conveniente, sia per la caratteristica inerzia chimica che per la possibilità di sintetizzare una vasta classe di strutture (J.F.W. Keana, 1978; L. Berliner, 1976; 1979). Queste peculiarità hanno condotto ad approfondire lo studio e la caratterizzazione di spettri ESR di probe nitrossidi mono o poliradicali (L. Berliner, 1976; 1979) per varie regioni di moto e per sistemi isotropici o anisotropici.

Il paramagnetismo dei nitrossidi origina dalla presenza di un elettrone spaiato (indicato con un punto in Figura 5.4) delocalizzato in un orbitale molecolare composto da orbitali pp dell'azoto $^{14}\text{N}(I=1)$ e dell'ossigeno: infatti una completa localizzazione dell'elettrone spaiato sull'atomo di ossigeno non consente (interazione di Fermi nulla) l'accoppiamento isotropo con l'atomo di azoto presente negli spettri di risonanza magnetica elettronica di radicali nitrossidi. La presenza di tale accoppiamento è quindi riconducibile a strutture di risonanza le cui forme limite, per un generico probe nitrossido, sono mostrate in Figura 5.4.

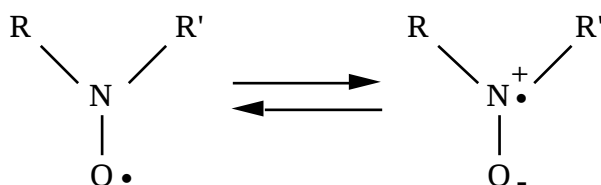


Figura 5.4 Strutture di risonanza del gruppo nitrossido

Il contributo relativo delle due strutture canoniche è definito dalla polarità del

solvente, all'aumentare della quale sono osservati un incremento e un decremento dei valori di $\text{tr}A$ e $\text{tr}g$ rispettivamente (R. Brière e al., 1965; L. Berliner, 1976; 1979). I solventi polari infatti tendono a stabilizzare maggiormente la struttura ionica aumentando la densità dell'elettrone spaiato su ^{14}N e quindi il valore di $\text{tr}A$. Il valore delle componenti di g ed A in solventi può essere espressa al prim'ordine con un semplice fattore di proporzionalità K rispetto ai valori tabulati determinati generalmente drogando cristalli con il radicale nitrossido (O. Griffith e al., 1965; J. F.W. Keana e al., 1967):

$$A^{(L,p)} \propto K A^{(L,p)}$$

Il valore della costante K , stimabile misurando in regime Redfield la separazione tra le righe iperfine dello spettro ESR del radicale nitrossido disciolto nel solvente di indagine, fornisce una stima del carattere idrofobico od idrofilico dell'immediato intorno.

Lo spettro ESR di un probe nitrossido dipende in modo cruciale da un altro effetto indotto dal solvente in cui si trova disciolto: la facilità con cui la molecola nitrossido subisce il moto molecolare rispecchiandone le caratteristiche di anisotropia e mobilità. La natura del sistema diamagnetico con cui il probe paramagnetico interagisce gioca quindi un ruolo predominante nella scelta del probe stesso. In particolare studi su cristalli liquidi di basso peso molecolare, polimeri liquido cristallini e membrane richiedono al probe due principali proprietà:

- le molecole paramagnetiche devono deviare profondamente dalla simmetria sferica in modo da risultare sensibili alla geometria dell'ambiente circostante ed essere altamente orientate dall'intorno anisotropo
- le interazioni magnetiche devono essere considerevolmente anisotrope per permettere una facile analisi del grado di ordine presente.

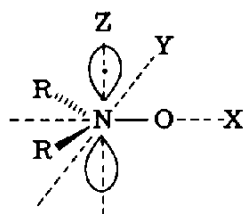


Figura 5.5 Sistema di assi magnetici per un generico nitrossido

Quest'ultima richiesta è ben soddisfatta da tutti i radicali nitrossidi per i quali infatti g ed A risultano anisotropi (tuttavia nel sistema di riferimento magnetico A presenta una simmetria quasi assiale). Il sistema di assi magnetici convenzionalmente pone il legame N-O nel piano xy e l'elettrone spaiato in un orbitale molecolare pp collineare con l'asse z come mostrato in Figura 5.5. Una classe di sonde nitrossido che verifica i requisiti necessari per studi su sistemi anisotropici è caratterizzata da molecole lunghe e rigide, steroidi spin labellati spesso indicati come colestano.

Il gruppo nitrossido stabile è collocato nell'anello ossazolidinico (label che caratterizza tutti i nitrossidi doxyl) della molecola (J.F.W. Keana e al., 1967; J.F.W. Keana, 1978) come mostrato in Figura 5.6.

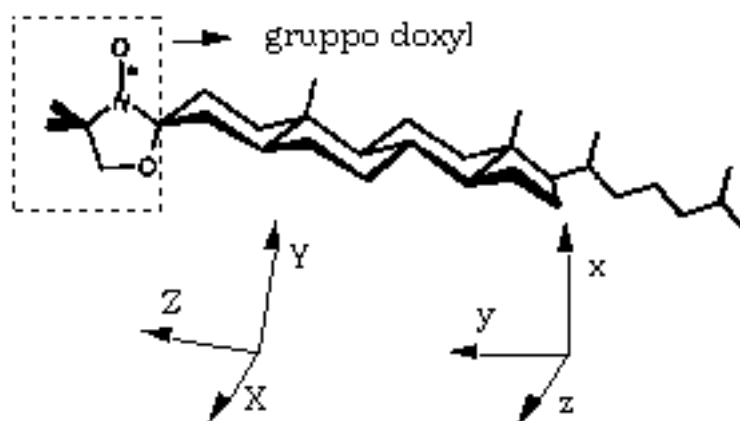


Figura 5.6 La sonda paramagnetica colestano (CLS) insieme ai sistemi di riferimento magnetico (xyz) e diffusionale (XYZ).

In particolare, gli studi condotti su polimeri liquido cristallini nel corso di questa tesi si sono avvalsi della sonda 4',4'-dimethylspiro(5a-cholestane-3,2'oxazolidin)-3'-yloxy ($C_{31}H_{54}NO_2$, PM=472) acquistato dalla Aldrich-Chemie ed utilizzata senza ulteriori purificazioni.

Per un tale probe, i sistemi di riferimento magnetico xyz (in cui sono diagonali g ed A) e molecolare XYZ (che diagonalizza il tensore diffusione) non risultano coincidenti (S.G. Carr e al., 1976) (Figura 5.6). In particolare, l'asse lungo molecolare (asse Z) che identifica l'orientazione molecolare rispetto al direttore (questa affermazione è qualitativa, diventando rigorosa per molecole a simmetria cilindrica) è complanare all'anello ossazolidinico della molecola e forma un angolo $\theta \approx 20^\circ$ con l'asse y magnetico. La trasformazione $xyz \rightarrow XYZ$ (M.E. Rose, 1957) conduce alle seguenti espressioni per le componenti del tensore A nel sistema

molecolare (diffusionale)

$$\begin{aligned}A_{XX} &= A_{ZZ} \\ A_{YY} &= A_{XX} \cos^2 r + A_{YY} \sin^2 r \\ A_{ZZ} &= A_{XX} \sin^2 r + A_{YY} \cos^2 r\end{aligned} \quad [5.1]$$

mentre i termini fuori diagonale risultano trascurabili (G.R. Luckhurst e C. Zannoni, 1977). Analoghe espressioni e considerazioni sono valide per il tensore **g**. E' importante sottolineare che le componenti irriducibili dei tensori **g** ed **A** utilizzate nella Hamiltoniana di spin (vedi capitoli 2 e 3) sono relative al sistema di riferimento molecolare XYZ. La scelta del probe colestanto è dettata non solo dal diffuso impiego che ne documenta la capacità di sentire il grado di ordine locale in mesofasi termotropiche sia liquido cristalline di basso peso molecolare (vedi per esempio: C. Zannoni, 1975; D. Leporini, 1981; M. Giordano e al., 1982) che polimeriche di tipo side (K.H. Wassmer e al., 1982, 1985) e main chain (K. Mueller e al., 1983), ma anche dalla caratteristica stabilità in temperatura. Tuttavia, nella nostra esperienza, la stabilità del colestanto nel fuso polimerico è risultata sensibilmente ridotta alle più alte temperature di indagine ($T > 393$ K). Infatti mentre CLS disciolto in olio di silicone presenta una diminuzione di segnale del 4% dopo 2 ore a $T = 413$ K (e del 14% dopo 2 ore a 433 K), la stessa sonda paramagnetica mostra variazioni percentuali nella intensità del segnale dell'ordine del 22% dopo 2 ore a $T = 413$ K se disciolta nei polimeri a catena laterale, dell'ordine del 98% per lo stesso periodo di tempo e la stessa temperatura nel caso del materiale PMC.

Preparazione del campione

Campioni contenenti quantità determinate di spin probe sono stati preparati secondo la seguente procedura.

La molarità di una soluzione di polimero liquido cristallino è stata definita, trascurando il contributo dei gruppi terminali della catena polimerica, come numero di moli dell'unità ripetente per litro di soluzione. Quindi una soluzione contenente le richieste proporzioni di gruppi mesogeni e di spin probe è stata ottenuta, previa controllo della miscibilità dei solventi impiegati, per mescolamento di soluzioni a molarità nota di polimero liquido cristallino e probe paramagnetico. Il solvente è stato successivamente rimosso mediante una pompa chimica Alcatel (10^{-3} mbar) mantenendo il campione sotto tiro a vuoto per tempi

tipici di 5 ore. La miscela solida ottenuta, trasferita in provette Wilmad a sezione circolare di diametro interno 4 mm, è stata sottoposta a termalizzazione mantenendola per 4 ore alla temperatura costante di 363 K oppure eseguendo lenti cicli termici nell'intervallo di temperatura 293-368 K in 6 ore. Tale trattamento è necessario per favorire la formazione di un fuso polimerico omogeneo e la diffusione della sonda paramagnetica nella fase liquido cristallina.

Per controllare gli effetti dell'atmosfera esterna, il comportamento di campioni sigillati in atmosfera di azoto ultra puro è stato confrontato con quello di campioni non sigillati. Non sono state osservate differenze nella forma di riga e neanche nelle instabilità cui è soggetto il probe disciolto nella matrice polimerica. Tutte le prove di orientazione e di riorientazione sono quindi state effettuate in presenza di aria.

5.2- MISURE DI CALORIMETRIA DIFFERENZIALE E MICROSCOPIA OTTICA

Le proprietà termotropiche dei campioni polimerici PA1, PA2, PA3 e PMC sono state indagate, oltre che in sede di sintesi (vedi riferimenti in paragrafo 5.1), anche nel corso di questa tesi, con misure di calorimetria differenziale a scansione e con misure ottiche. Lo studio dell'andamento termico dei campioni con queste tecniche di misura si è reso necessario per ottenere riscontri nelle proprietà osservate con le tecniche di risonanza magnetica elettronica lineare e non lineare, quali l'esistenza di uno stato vetroso nei materiali indagati e la possibilità di cristallizzazione in funzione della storia termica a cui i campioni sono sottoposti.

Le informazioni necessarie per la comprensione delle strutture presenti in una scansione DSC sono state fornite nel paragrafo 4.4; la Figura 5.7 presenta tipici termogrammi dai quali possono essere estratte informazioni sui dati termodinamici caratteristici e sul tipo di mesofase presente. In particolare, le tracce sono registrate alla velocità standard di 20 K/min e sono relative al secondo ciclo termico dopo aver raffreddato i campioni alla velocità di 20 K/min; lo strumento utilizzato è il Perkin-Elmer DSC-4 che presenta una sensibilità di $4.18 \cdot 10^{-2}$ J/gr.

Nella Figura 5.7 (1) la traccia DSC presenta un incremento nel valore del calore specifico a T^a 295.2 K che individua la temperatura di transizione vetrosa del

sistema, mentre a temperatura più elevata ($T^a 368.16\text{ K}$) compare una piccola endoterma che definisce la temperatura di isotropizzazione della fase liquido cristallina polimerica: questo materiale non presenta porzioni di fase cristallizzata, che si possono formare durante il processo di raffreddamento, rivelabili dalla scansione DSC. Analogo andamento si presenta nella registrazione (2) effettuata sullo stesso campione in raffreddamento dal fuso isotropo.

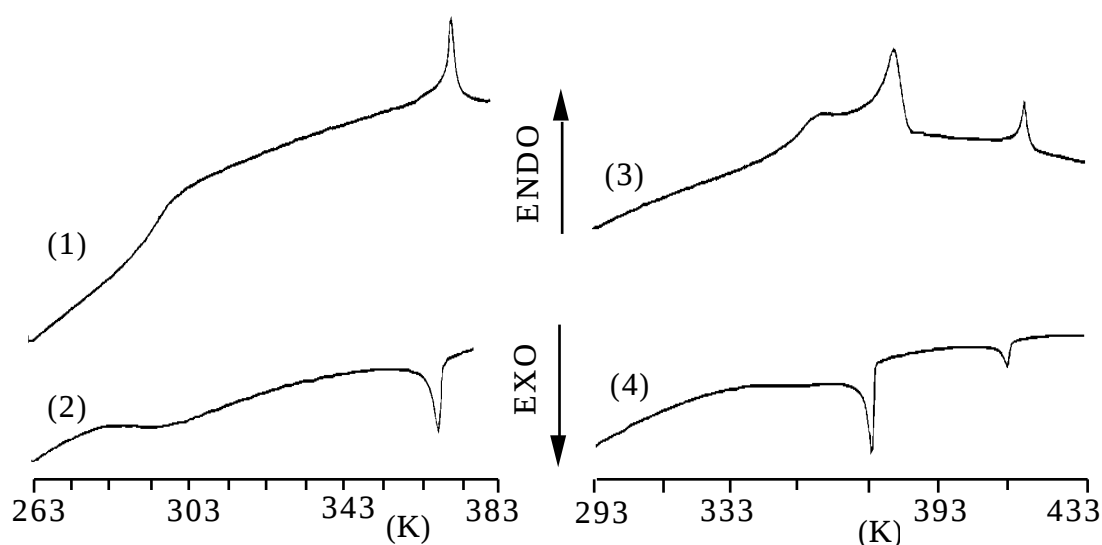


Figura 5.7 Tracciati DSC registrati alla velocità di 20 K/min dopo raffreddamento dal fuso isotropo. (1) e (3) in riscaldamento; (2) e (4) in raffreddamento. Tracce (1)-(2): PA3; tracce (3)-(4): PA2.

Le tracce 3-4 presentano due picchi tipici di transizioni con calore latente; in questo caso il campione presenta una fusione ($T^a 378.16\text{ K}$) della porzione cristallina e una isotropizzazione ($T^a 415.7\text{ K}$), aparendo privo di fase amorfa. La struttura presente in (3) per l'intervallo di temperature prossimo alla fusione, può essere spiegata assumendo che durante il processo di raffreddamento (vedi curva (4)) si sviluppi anche una struttura cristallina imperfetta: questa fase cristallina fonde, durante il ciclo di riscaldamento, in corrispondenza con il picco di fusione più basso ($T^a 356\text{ K}$) e si riorganizza in una fase cristallina più perfetta che finalmente fonde a $T^a 378\text{ K}$. Notare nei tracciati (2) e (4) l'effetto di sottoraffreddamento ($\Delta T^a 4-5\text{ K}$) dei valori delle temperature caratteristiche: tale fenomeno presenta lo stesso ordine di grandezza in tutti i materiali studiati.

La Tabella 5.1 presenta i valori delle temperature caratteristiche dei materiali studiati come determinati da misure di calorimetria differenziale.

	T_g (K)	T_m (K)	T_i (K)
PA1	257.7	360	433
PA2	258.8	370	413
PA3	293.0	353	368
PMC	284.4	385	449

Tabella 5.1 Temperature caratteristiche dei campioni studiati determinate dalla calorimetria differenziale a scansione.

In particolare, il valore della temperatura di transizione vetrosa è stato misurato come il punto di flesso della curva, mentre il valore delle temperature di isotropizzazione e di fusione come il massimo del picco endotermico. I valori di 1) T_m (PA3) 2) T_g (PA1, PA2) riportati in Tabella 5.1 sono stati ricavati da termogrammi registrati dopo aver raffreddato il fuso polimerico isotropo alla velocità di 1 K/min nel caso 1), e raffreddando il campione alla velocità di 30 K/min. nel caso 2). Tale tecnica di misura si è resa necessaria nel caso 1) per dare modo al campione di sviluppare l'eventuale cristallinità durante il processo di raffreddamento, nel caso 2) per favorire la presenza di una porzione amorfa nella fase rivelabile dalla scansione DSC. Le temperature di transizione vetrosa relative a PA1, PA2 e PMC riportate in Tabella 5.1 sono state ottenute con lo strumento DSC Mettler TA4000. Nel caso di PA1 e PA2 sono state confermate da scansioni DSC effettuate in riscaldamento con il Perkin-Elmer DSC4 dopo che il campione, mantenuto a $T=473$ K per un'ora, era stato immerso direttamente in azoto liquido. Nel caso del campione PA3 inoltre è stato verificato che il valore della temperatura di transizione vetrosa T_g misurata da termogrammi DSC in riscaldamento dipende debolmente dalla velocità a cui è stato precedentemente raffreddato il campione.

Il valore delle entalpie e delle entropie di isotropizzazione sono riportati in Tabella 5.2. Tali valori sono ricavati dalla misura dell'area sotto la curva DSC registrata a 20 K/min su campioni raffreddati dal fuso isotropo alla stessa velocità. In particolare, tali valori sono in accordo con i valori usualmente incontrati nei sistemi polimerici nematici termotropici (B. Wunderlich e J. Grebowicz, 1984).

I valori delle entalpie di fusione misurati dai tracciati DSC permettono di ottenere informazioni indicative del grado di cristallizzazione della fase; misure precise richiederebbero la conoscenza (vedi paragrafo 1.2 pag. 31) della entalpia di fusione del monocristallo.

	DH_i (KJ / mole)	DS_i (J / K mole)	T_i (K)
PA1	0.83	1.89	433
PA2	0.78	1.88	413
PA3	0.81	2.20	368
PMC	0.30	0.66	449

Tabella 5.2 Entalpie ed entropie di isotropizzazione.

Tuttavia, misure delle entalpie di fusione di campioni di PA1, PA2, PMC invecchiati hanno evidenziato la presenza di una porzione amorfa nei campioni non invecchiati, non rivelata dai termogrammi effettuati in condizioni standard, confermando i risultati ottenuti dalla spettroscopia lineare (vedi paragrafo 5.5).

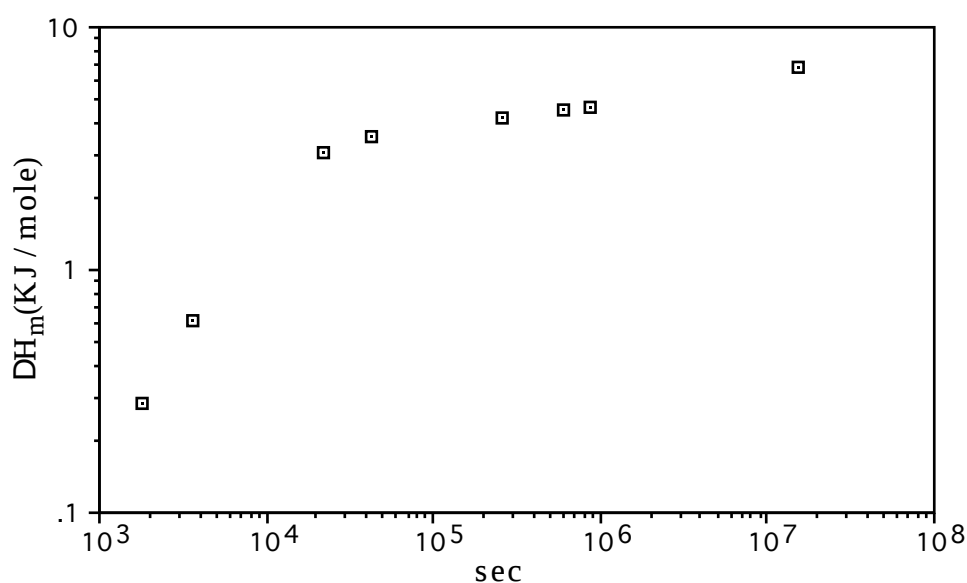


Figura 5.8 Andamento dell'entalpia di fusione in funzione del periodo di invecchiamento per PA3.

Infatti è stato trovato che i campioni polimerici liquido cristallini orientati macroscopicamente con l'applicazione di un campo magnetico mantengono l'ordine acquisito anche a temperature inferiori alla temperatura di fusione. Ciò implica che nel materiale esista una porzione amorfa orientata in cui la sonda paramagnetica si posiziona. Misure del grado di cristallizzazione in funzione della storia termica del campione sono state portate avanti più dettagliatamente nel caso del campione PA3 per ottenere riscontri macroscopici dei risultati sperimentali

ottenuti dalla spettroscopia LODESR. In particolare, la Figura 5.8 riporta l'andamento della entalpia di fusione in funzione del periodo di invecchiamento alla temperatura di 298 K a cui il campione è stato sottoposto.

Per tutti i processi di invecchiamento analizzati è stata verificata la riproducibilità dei termogrammi successivi alla ricottura con quelli registrati dopo il primo riscaldamento del campione, a conferma che i processi di invecchiamento a cui i campioni sono stati sottoposti non ne alterano la struttura chimica.

L'influenza del probe paramagnetico sulle proprietà termodinamiche della fase polimerica in cui è disciolto è stata inoltre investigata. Misure delle temperature caratteristiche sono state effettuate su campioni preparati secondo la procedura standard nella concentrazione moli spin probe/ moli monomero 10^{-2} . In tutti i casi l'abbassamento provocato dall'impurezza disciolta nella fase è stata trovata di qualche per mille. Le entalpie di fusione misurate dopo 6 mesi di invecchiamento a T^a 300K in campioni puri (per PA3 $DH_m=6.877$ KJ/mole) e in campioni drogati con la sonda paramagnetica (per PA3 $DH_m=6.253$ KJ/mole) avvalorerebbero l'ipotesi che la sonda paramagnetica inibisce il processo di cristallizzazione. I dati non sono tuttavia sufficienti per fornire una risposta quantitativa essendo necessarie curve di semicristallizzazione in funzione della temperatura di cristallizzazione.

La caratterizzazione delle mesofasi è proseguita con osservazioni delle tessiture mediante microscopio polarizzatore (Leitz Ortoluz). E' stata utilizzata la velocità di scansione in temperatura di 20 K/min; tuttavia, nelle vicinanze delle temperature di transizione isotropo-mesofase la velocità è stata notevolmente ridotta (0.2 K/min) per osservare nel dettaglio il processo di formazione e crescita della mesofase.

Piccole quantità di polimero, poste tra supporti di vetro e riscaldate, presentano una temperatura di fusione (PMC^a 380, PA1^a 383, PA2^a 373, PA3^a 313K) per la quale la fase si orienta spontaneamente tra i vetrini come fluido anisotropo. In seguito a tale processo, che avviene in un intervallo di temperatura di circa 5 K per i campioni polimerici liquido cristallini a catena laterale (serie PA), risultando invece più allargato nel polimero a catena principale PMC (DT^a 10 K), il fluido presenta la tipica tessitura threaded (a filamenti) dei nematici. In particolare, all'aumentare della temperatura il numero di filamenti decresce a formare ampie zone omogenee. Questo fenomeno è particolarmente importante, a temperature ~ 10 K inferiori a T_i , per le mesofasi di tipo PA in cui i filamenti tendono a formare linee

chiuse che diventano sempre più piccole all'aumentare della temperatura fino a scomparire. Tali andamenti sono caratteristici di disclinazioni (vedi paragrafo 4.3) di ordine intero, in particolare di ordine $+1$, e sono stati osservati nelle caratterizzazioni di polimeri liquido cristallini nematici riportate in letteratura (C. Noël e al., 1984).

a)

b)

c)

d)

Figura 5.9 Tessitura a filamenti: a) PA1 $T^*=0.94$ ($\times 136$), b) PA2 $T^*=0.95$ ($\times 136$), c) PA3 $T^*=0.96$ ($\times 136$), d) PMC $T^*=0.95$ ($\times 136$)

Per i PA le ampie zone che si formano a questo stadio presentano generalmente colorazione omogenea ed è stata inoltre osservata la tendenza delle molecole ad orientarsi omeotropicamente. Infatti, l'osservazione attraverso polarizzatori incrociati rivela ampie zone buie caratterizzate da scintillii, dovuti alle fluttuazioni delle molecole nella direzione di allineamento; tali zone, a conferma dell'omogeneità della fase, acquistano di nuovo la colorazione verde arancio, caratteristica delle fasi PA, non appena perturbate dall'esterno toccando leggermente il vetrino di supporto.

Raffreddando lentamente dal fuso isotropo, la fase nematica si separa in piccole goccioline che successivamente coalescono per formare la tessitura threaded. Il passaggio dalla fase isotropa alla mesofase si presenta, in particolare, distribuito in un intervallo di temperatura (0.2 K) abbastanza stretto per i polimeri della serie PA mentre risulta allargato in un intervallo di circa 3 K per il materiale PMC. Nel caso dei PA è stato inoltre verificata alla transizione di fase nematico-isotropo la presenza di particolari strutture, dette croci di Malta, e di scintillazioni che identificano la fase liquido cristallina di tipo nematico.

Tutti i campioni polimerici indagati sono stati sottoposti a quench fino a temperatura ambiente a partire dal fuso isotropo; osservazioni al microscopio hanno permesso di individuare zone vetrose caratterizzate da tessitura a filamenti: tale risultato conferma la presenza di porzioni di materiale amorfo orientato per temperature inferiori alla temperatura T_m di fusione.

La Figura 5.9 riporta la tessitura dei campioni fotografata per valori di $T^* \sim 0.95$ con $T^* = T/T_i$.

5.3-PROPRIETA' ORIENTAZIONALI DI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI IN ELEVATI CAMPI MAGNETICI: EFFETTI DELLA CONCENTRAZIONE E DELLE DIMENSIONI DEI CAMPIONI.

Introduzione

L'aspetto più interessante delle fasi liquido cristalline è la loro facile orientazione molecolare in presenza di campi esterni (vedi paragrafo 1.4). Nei cristalli liquidi di basso peso molecolare questo fenomeno si presenta su scale temporali inferiori ai secondi sia in campi elettrici (E.F. Carr, 1969) che in campi magnetici di opportuna

intensità (R.A. Wise e al., 1975); al contrario studi su mesofasi polimeriche hanno rivelato che la velocità di orientazione nei polimeri è molto più lenta di quella della loro controparte di basso peso molecolare (C.G. Sridhar e al., 1974; V.A. Platonov e al., 1976; M. Panar e L.F. Beste, 1977; L. Liebert e al., 1981; C. Noel e al., 1981; F. Harduin e al., 1982; G. Maret e A. Blumstein, 1982; A.F. Martins e al., 1983; G. Sigaud e al., 1983). Le variabili di controllo e i limiti di questa cinetica di allineamento potrebbero fornire informazioni sulla struttura di equilibrio e la dinamica della mesofase polimerica che presentano molti aspetti ancora sconosciuti. Inoltre tali processi di allineamento offrono interessanti possibilità nel contesto della scienza e della tecnologia dei materiali. Infatti, la possibilità di mantenere l'ordine mesogeno nello stato solido acquista interesse nello studio delle proprietà di materiali anisotropi o altamente orientati. Mentre nei cristalli liquidi di basso peso molecolare questa opportunità non si presenta per la inevitabile formazione di una microstruttura policristallina non orientata quando il fluido solidifica, i polimeri liquido cristallini possono congelare, passando per la transizione vetrosa, il macroordine acquisito durante il processo di orientazione; ciò è dovuto alla più lenta velocità di cristallizzazione, i tempi di rilassamento più lunghi o addirittura per la inibizione della cristallizzazione stessa in scheletri polimerici chimicamente disordinati (vedi paragrafo 1.2 pag.29). Questa eccezionale proprietà dei polimeri liquido cristallini apre nuove applicazioni nelle tecnologie dei materiali di memoria (V.P. Shibaev e al., 1983) e dei display (R. Simon e J.H. Coles, 1984) (vedi inoltre bibliografia a pag. 8).

Risultati e discussione

Uno studio sistematico completo delle variabili che influenzano le proprietà e la dinamica orientazionale di polimeri liquido cristallini side-chain e main-chain, quali: effetti del peso molecolare e della polidispersità, della temperatura di esposizione al campo magnetico orientante, intensità del campo magnetico orientante, del tempo e della temperatura di "aging" della mesofase prima dell'allineamento in campo magnetico (J.S. Moore e S.I. Stupp, 1987), della lunghezza dei segmenti flessibili della catena e degli spaziatori (A.N. Semenov e A.R. Kokhlov, 1988), non è stato effettuato nel corso di questa tesi.

Inoltre la ridotta stabilità termica dello spin probe dissolto nelle matrici polimeriche di interesse rende più complicata l'indagine (vedi paragrafo 5.1). Infatti

le modalità di allineamento normalmente impiegate per i cristalli liquidi di basso peso molecolare, le cui temperature di isotropizzazione sono in genere relativamente basse, consistenti in un lento raffreddamento della matrice dalla fase isotropa alla mesofase in presenza di elevati campi magnetici, non sono in questi casi applicabili. Infatti orientazioni ad alte temperature prossime a quella di isotropizzazione, favorite dalla diminuzione della viscosità, sono di fatto non osservabili o poco utilizzabili successivamente a causa della distruzione dello spin probe. In particolare, negli esperimenti in cui sono necessari rapide spazzate di campo magnetico statico e bassi valori dei tempi di integrazione, un cattivo rapporto segnale rumore rende difficoltosa la misura.

Le difficoltà sperimentali connesse con l'instabilità del probe paramagnetico sono esemplificate in Figura 5.10 in cui è riportato lo spettro ESR orientato del polimero main chain PMC, registrato a temperatura ambiente e ottenuto sottoponendo il campione, di 43 mg e concentrazione 10^{-2} moli spin probe/moli monomero, per 30 minuti ad un campo di 23 KGauss alla temperatura di 420 K ($T^*=T/T_{ni}=0.97$).

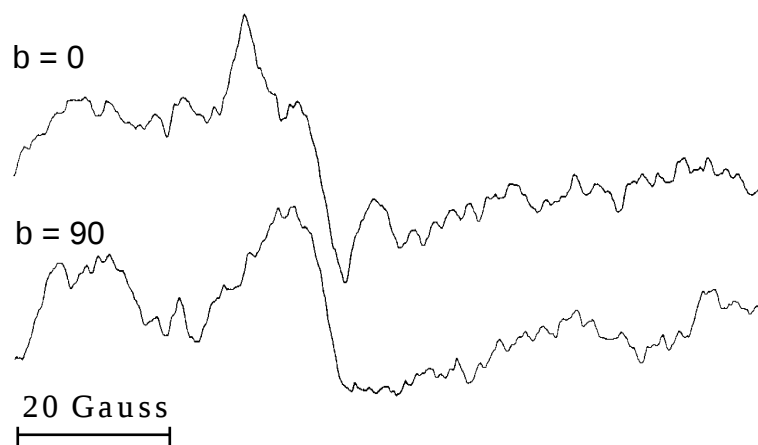


Figura 5.10 Spettri orientati di PMC registrati a $T=300$ K. b è l'angolo tra direttore macroscopico e campo magnetico esterno (Figura 3.1).

Si è quindi reso necessario, per ottenere il massimo rapporto segnale rumore, lo studio delle proprietà di orientazione in dipendenza della concentrazione dello spin probe. Lo scopo è di determinare la massima quantità della sonda paramagnetica nella matrice polimerica senza perdere sensibilmente in dettagli spettrali nella riga di assorbimento e senza che l'eccesso di molecole ospiti turbi il grado di allineamento macroscopico e microscopico ottenibile. Valutazioni quantitative saranno limitate ai valori del parametro d'ordine microscopico in campioni che

presentano omeotropia del direttore. Il polimero impiegato in questo tipo di caratterizzazione è il polimero PA2.

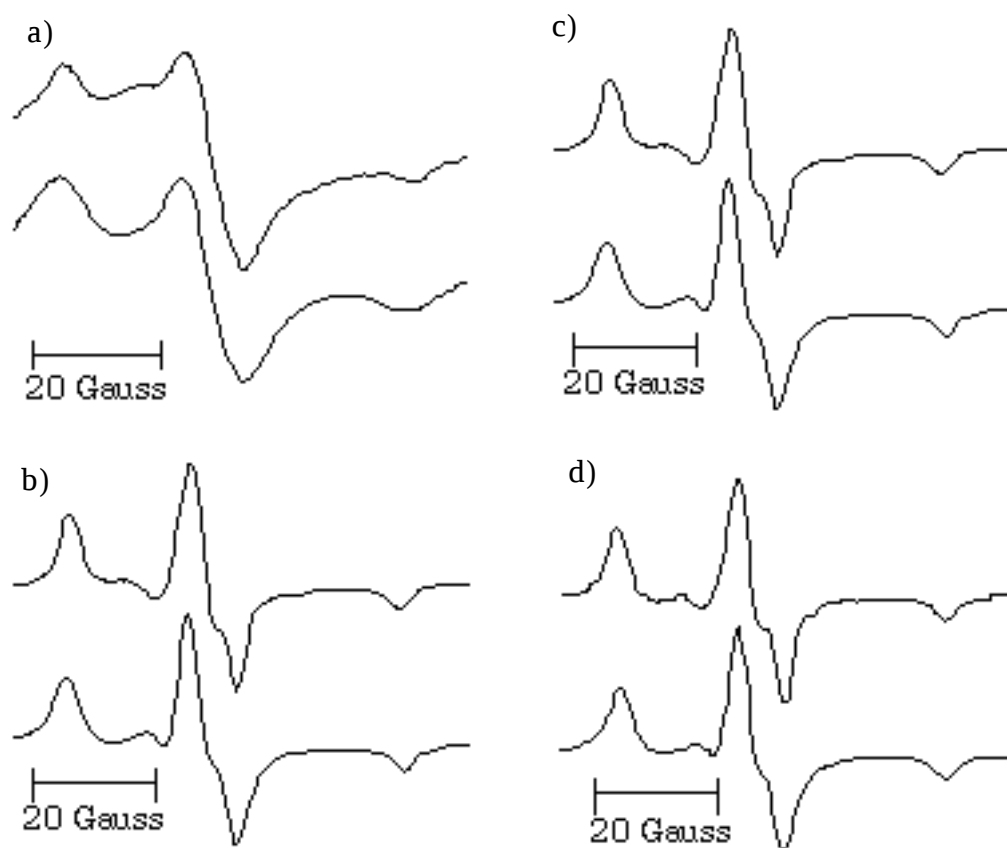


Figura 5.11 Spettri sperimentali (sopra) e relative simulazioni in regime di moto ultralento per il materiale PA2 per varie concentrazioni. a) conc. $=10^{-1}$, $1/T_2=8$ Gauss, b) conc. $=10^{-2}$, $1/T_2=3.2$ Gauss, c) conc. $=10^{-3}$, $1/T_2=3.1$ Gauss, d) conc. $=10^{-4}$, $1/T_2=3.1$ Gauss. Parametri magnetici (nel molecolare): $g_{xx}=2.003$, $g_{yy}=2.009$, $g_{zz}=2.0075$; $A_{xx}=33.9$, $A_{yy}=6$, $A_{zz}=4.9$ (Gauss).

La Figura 5.11 mostra gli spettri ESR isotropi sperimentali e simulati di campioni di polimero PA2 in funzione della concentrazione dello spin probe dissolto. Come può essere osservato il dettaglio della struttura nella più elevata concentrazione è perso; la simulazione di spettri ESR a questa concentrazione in regime di moto ultralento conduce alla valutazione del campo magnetico dipolare intermolecolare di circa 8 Gauss ed alla stima della distanza di circa 10 Å tra molecole prime vicine della sonda paramagnetica, in accordo con valutazioni basate su lunghezze di legame proprie della catena principale delle matrici polimeriche in studio. Poichè

l'intensità del campo dipolare scala come la concentrazione delle molecole di spin probe, la forma di riga ESR alle due concentrazioni più basse non dipende sostanzialmente dalla interazione dipolare intermolecolare.

I campioni utilizzati per le prove di allineamento mediante alti campi magnetici in funzione della concentrazione sono stati quelli alle due più alte concentrazioni di spin probe.

Le numerose prove di orientazione eseguite hanno portato all'individuazione di una procedura in grado di ottenere allineamenti macroscopici completi in piccoli campioni (4 mg) e per concentrazioni dello spin probe di 10^{-2} moli spin probe/moli monomero, mantenendo un buon livello di rapporto segnale/rumore negli spettri finali. Inizialmente il campione è portato con velocità di 0.5 K/min. ad una temperatura di $T^*=0.90$ ed a questa temperatura viene invecchiato per circa 2 ore. Lo scopo è quello di ottenere un fuso omogeneo a basso contenuto di difetti intradominali (J.S. Moore e S.I. Stupp, 1987) e di permettere la diffusione dello spin probe. Successivamente, per $T^*=0.90$, è sottoposto ad un campo magnetico di 23 KGauss per circa 2 ore. In questo intervallo di tempo il campione acquista un grado di ordine macroscopico non completo che risulta molto lentamente variabile per più prolungati tempi di esposizione al campo orientante (J.S. Moore e S.I. Stupp, 1987).

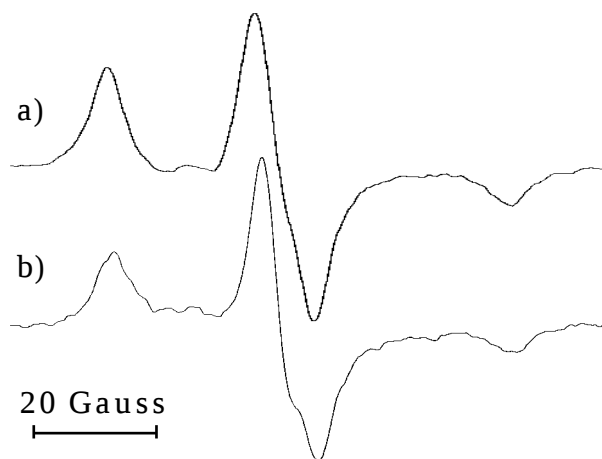


Figura 5.12 Campione PA2; spettri registrati a temperatura ambiente: a) isotropo, b) a basso parametro d'ordine macroscopico (ottenuto secondo la procedura di orientazione intermedia descritta nel testo).

Tale grado di ordine è mantenuto raffreddando rapidamente il campione a temperatura ambiente ed è controllato registrando spettri ESR in regime di moto

ultralento. Uno spettro orientato a basso $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}}$ ottenuto alla fine della procedura di orientazione intermedia appena descritta è confrontato, in regime di moto ultralento, con il corrispondente spettro isotropo ($\langle P_2 \rangle_{\text{macro}}=0$) in Figura 5.12.

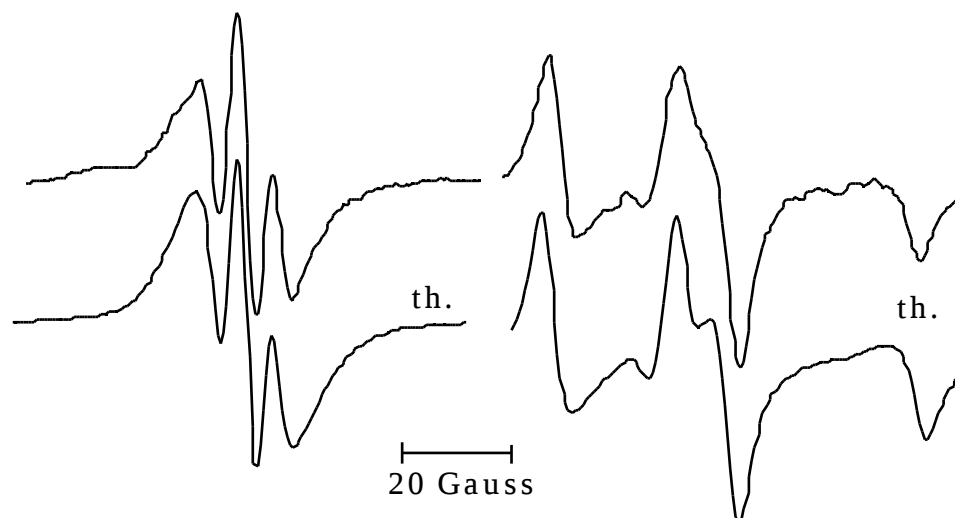


Figura 5.13 Campione PA2 in regime di moto ultralento: spettri sperimentali a parametro d'ordine macroscopico unitario e relativa simulazione. Sinistra $b=0$, destra $b=90$. Parametri magnetici (nel molecolare): $g_{xx}=2.003$, $g_{yy}=2.009$, $g_{zz}=2.0075$; $A_{xx}=33.9$, $A_{yy}=6$, $A_{zz}=4.9$ (Gauss); $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=0.81$

La caratteristica dei polimeri liquido cristallini di mantenere l'ordine acquisito anche nella fase solida vetrosa permette di sommare in fasi successive l'ordine macroscopico. In particolare, dopo la orientazione preliminare il campione viene portato ad una temperatura $T^*=0.94$ e sottoposto a 23 KGauss per circa 40 minuti.

Gli spettri ESR e le simulazioni in regime di moto ultralento di Figura 5.13 mostrano l'orientazione finale, con valore di $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}}=1$, ottenuta con la procedura appena descritta. Quest'ultima si è dimostrata efficace anche per campioni di analoga fattura di poliacrilato PA1; in Figura 5.14 è mostrata la orientazione finale macroscopica di un campione di polimero PA1, di 5 mg e concentrazione 10^{-2} moli spin probe/moli monomero, registrata in regime di moto ultralento e confrontata con la rispettiva simulazione di polveri (vedi anche paragrafo 5.5).

Piccoli campioni di polimero PA3 (≈ 5 mg), in concentrazione 10^{-2} moli spin probe/moli monomero, non hanno mostrato forme di riga macroscopicamente orientate (Figura 5.15) dopo essere stati sottoposti alla procedura orientazionale descritta.

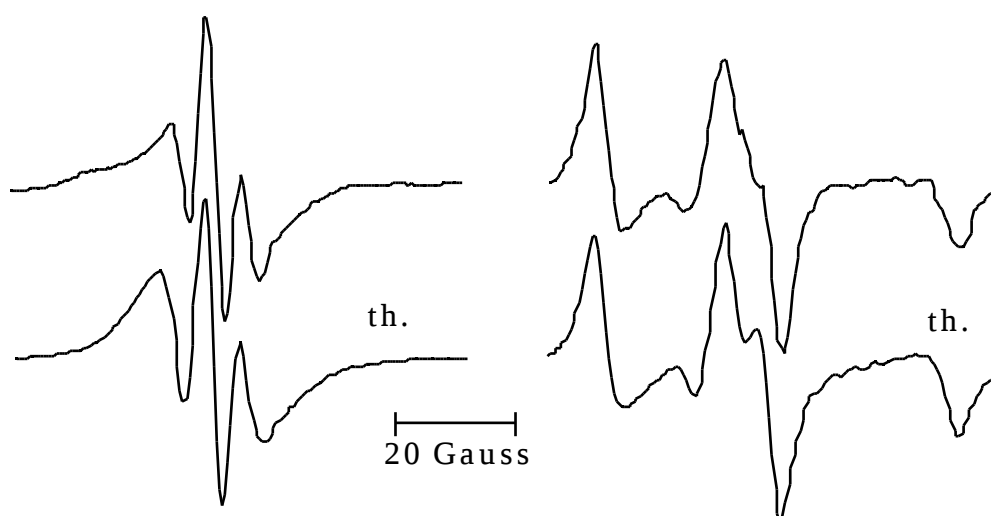


Figura 5.14 Campione PA1 in regime di moto ultralento: spettri sperimentali a parametro d'ordine macroscopico unitario e relativa simulazione. Sinistra $b=0$, destra $b=90$. Parametri magnetici (nel molecolare): $g_{xx}=2.003$, $g_{yy}=2.0085$, $g_{zz}=2.0064$; $A_{xx}=32.5$, $A_{yy}=6.2$, $A_{zz}=5.5$ (Gauss); $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=0.71$

Ulteriori applicazioni di campo orientante e procedure di orientazione analoghe a quelle utilizzate per i cristalli liquidi di basso peso molecolare, possibili in questo caso per le basse temperature caratteristiche del materiale (Tabella 5.1), non hanno migliorato il grado di ordine presentato dagli spettri ESR.

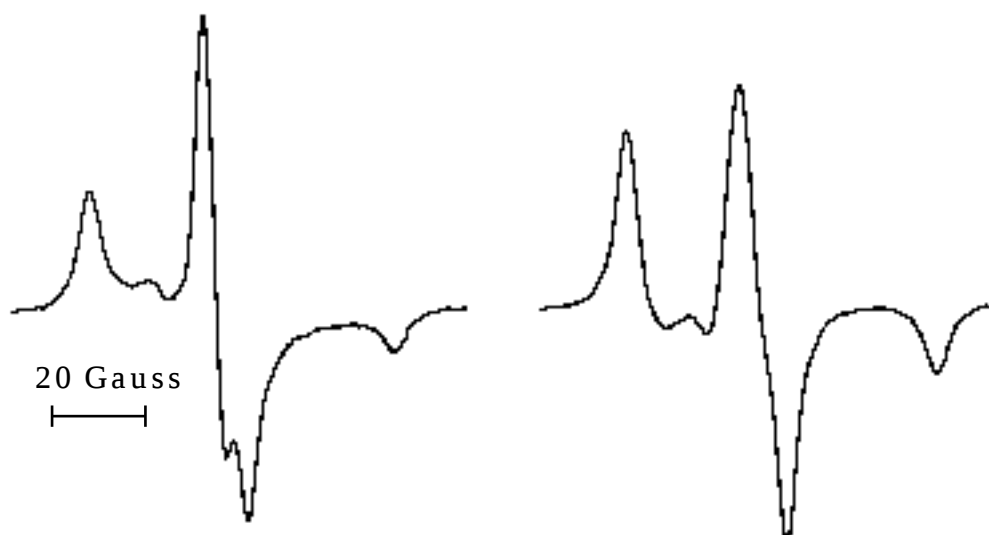


Figura 5.15 Campione PA3 in regime di moto ultralento: sinistra spettro a $b=0$, destra spettro a $b=90$ del campione sottoposto alla procedura di orientazione descritta nel testo. Ulteriori prove di allineamento non hanno apportato miglioramenti al risultato presentato.

Tale risultato può tuttavia essere interpretato osservando la struttura chimica della matrice polimerica ospite PA3 (Figura 5.1 c): per tale materiale ci si attende un valore della anisotropia diamagnetica, sostanzialmente determinato dal gruppo azobenzene che costituisce l'unità mesogena del materiale, analogo a quello degli omologhi PA1 e PA2 e valori di viscosità inferiori a causa delle inferiori temperature caratteristiche. Il risultato sperimentale ottenuto può quindi essere giustificato (vedi anche analisi svolta nel paragrafo 5.6), preservando le proprietà orientazionali della fase (vedi J.S. Moore e S.I. Stupp, 1987 e anche [1.22], [1.23]), in termini di un ingombro sterico esercitato dal gruppo metilico presente nell'anello benzenico dell'unità mesogena che impedisce alla sonda paramagnetica di sentire perfettamente l'ordine presente nella mesofase.

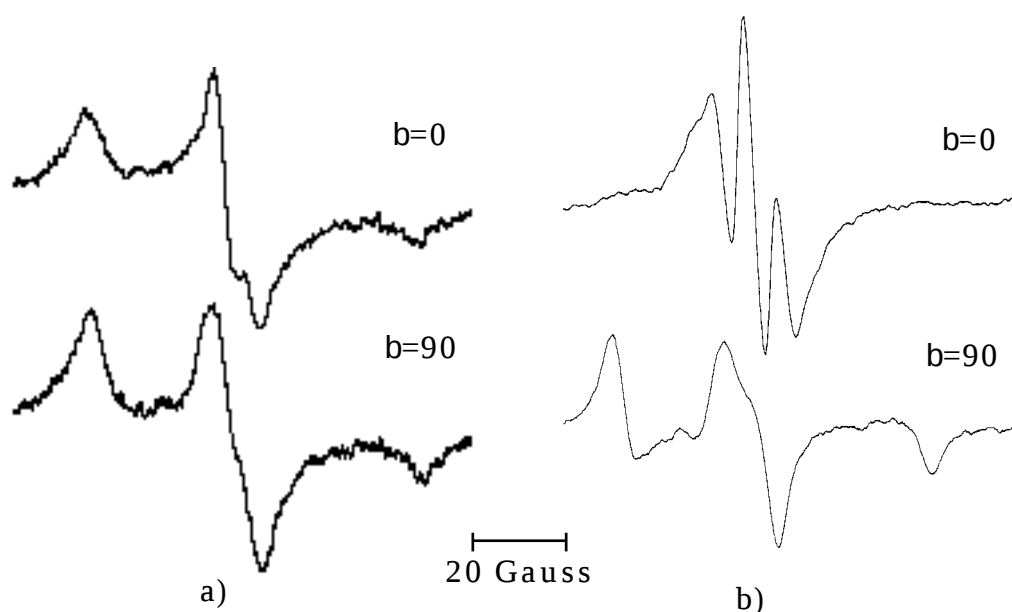


Figura 5.16 Campione PA2: orientazione finale ottenuta come descritto nel testo a) concentrazione moli sonda paramagnetica /moli monomero 10^{-1} , b) concentrazione moli sonda paramagnetica /moli monomero 10^{-2} . Spettri in regime di moto ultralento.

In Figura 5.16 sono posti a confronto gli spettri ESR relativi a piccoli campioni di poliacrilato PA2 [(a) 10^{-1} , (b) 10^{-2} moli spin-probe/monomero, rispettivamente dopo essere stati sottoposti alla procedura di orientazione sopra illustrata. Il grado di allineamento del campione ad alta concentrazione (a) è risultato invariante anche dopo aver sottoposto il campione per tempi quindici volte maggiori rispetto a quello della procedura standard, ad un campo magnetico di 23 KGauss a $T^*=0.94$. Anche se al momento attuale non è possibile una valutazione quantitativa selettiva

del grado di ordine microscopico e macroscopico, l'impossibilità riscontrata, con tentativi di simulazione, di attribuire il basso ordine solo alla componente microscopica, suggerisce che il contributo rilevante sia dovuto ad un disordine di tipo macroscopico. L'immagine che emergerebbe in questo caso per il campione è quella di un insieme di domini, probabilmente singolarmente ben orientati, di dimensioni ridotte e debolmente allineati complessivamente lungo la direzione del campo magnetico forzante. Una conferma in tal senso risulta anche dal confronto dello spettro ESR (a) con quello di sistemi analoghi riportati in letteratura (K.H. Wassmer e al., 1985).

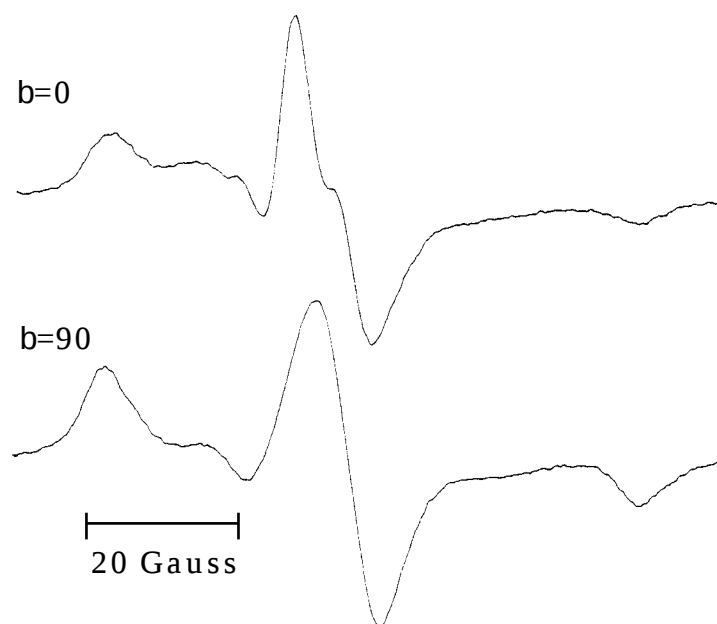


Figura 5.17 Campione PA2 di 50 mg in regime di moto ultralento: orientazione ottenuta dopo la procedura standard valida per campioni di piccole dimensioni

La procedura adottata nel caso dei piccoli campioni si mostra insoddisfacente per le orientazioni macroscopiche di campioni di dimensioni maggiori, 50 mg e per le stesse concentrazioni, presi in esame nel tentativo di migliorare il rapporto segnale/rumore del segnale ESR, come mostrato in Figura 5.17 per il polimero PA2. La possibilità di ottenere buone orientazioni macroscopiche, tuttavia inferiori a quelle esibite da piccoli campioni, sembra inoltre dipendere marcatamente dalla storia termica cui il campione è stato sottoposto. Orientazioni finali ottenute su campioni per due storie termiche molto diverse sono poste a confronto in Figura

5.18 a) e b). Nel caso a) il campione non è stato invecchiato ma portato direttamente a $T^*=0.99$, gli è stato applicato un campo magnetico di 23 KGauss e in presenza di quest'ultimo la temperatura è variata alla velocità di $0.2\text{ }^{\circ}\text{K/min.}$ fino a $T^*=0.94$. In questa configurazione il campione è rimasto per ulteriori 2 ore. Successive applicazioni di campo orientante non hanno migliorato il grado di ordine macroscopico del campione peggiorando invece il rapporto S/N. Lo spettro esibisce un valore del parametro d'ordine macroscopico inferiore a quello del campione in Figura 5.16 b), come hanno evidenziato le simulazioni in regime di moto ultralento (per inciso, l'orientazione macroscopica mostrata in Figura 5.10 è ottenuta in maniera analoga).

Nel caso di Figura 5.18 b) il campione è stato inizialmente trattato, Figura 5.17, secondo la procedura valida per campioni di piccole dimensioni. Per mantenere un buon rapporto S/N è stato scelto di lavorare a temperature più basse possibile. Lo spettro 8 b) è il risultato della successiva applicazione di 23 KGauss per ulteriori 2 ore a $T^*=0.94$ e per 15 ore alla $T^*=0.85$.

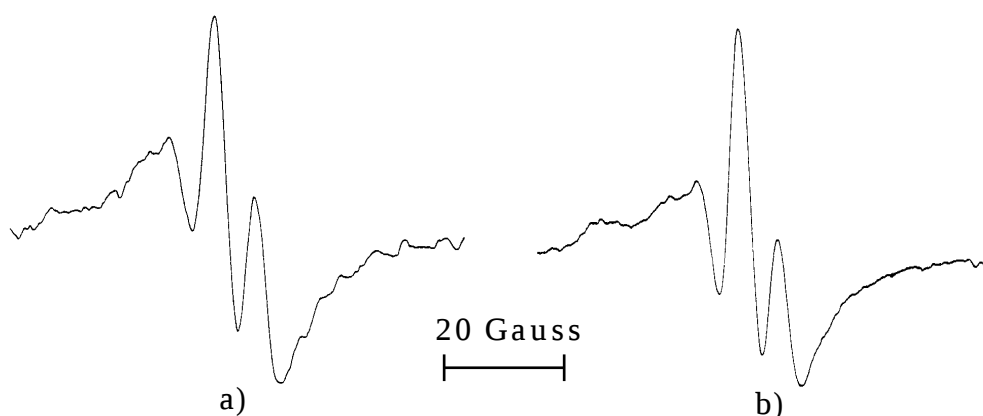


Figura 5.18 Campione PA2 di $\sim 50\text{ mg}$: orientazioni finali ($b=0$) ottenute con le procedure descritte nel testo. Spettri registrati in regime di moto ultralento.

Un confronto tra gli spettri di Figura 5.16 b) 5.18 a) e b) evidenzia gli effetti sulla forma di riga di un elevato parametro d'ordine macroscopico, di valore decrescente passando progressivamente dalla Figura 5.16 b) alla 5.18 b).

La diversità di ordine macroscopico ottenibile nel caso di campioni piccoli e campioni grossi potrebbe essere attribuita alla presenza di un gradiente termico (S. Chandrasekhar e U.D. Kini, 1982, e riferimenti ivi citati) tra le superfici del campione. Tali fenomeni, favoriti rispetto al caso isotropo dalla anisotropia della

conducibilità termica propria delle mesofasi, presentano una dipendenza in d^{-3} dalla separazione delle superfici a diversa temperatura. Per avere un'idea dell'ordine di grandezza del gradiente critico è qui riportato il valore per MBBA nematico che presenta un $DT_{cr}=2 \cdot 10^{-3}$ per una separazione tra superfici $d=1$ cm. In particolare tale effetto potrebbe nel nostro caso essere presente poichè il sistema di temperatura a flusso gassoso non garantisce una sufficiente omogeneità. Rimane tuttavia da giustificare il grado di ordine diverso ottenuto su campioni analoghi sottoposti a storie termiche differenti. Probabilmente un volume maggiore implica un numero maggiore di difetti nella microstruttura polimerica ed una maggiore interconnessione intradominale (J.S. Moore e S.I. Stupp, 1987). E' quindi possibile che siano necessari tempi di ricottura a $T^*=0.90$ superiori a quelli sufficienti per piccoli campioni. Questa ipotesi può essere in un certo senso confermata osservando che il campione di Figura 5.18 a), che presenta un $\langle P_2 \rangle_{macro}$ maggiore di quello del suo analogo in Figura 5.18 b), ha potuto riorganizzarsi meglio microscopicamente essendo stato portato per tempi più lunghi ad alta temperatura, pur in presenza di campo magnetico orientante. La comprensione di questi fenomeni richiederà approfonditi studi successivi. Campioni a concentrazione moli sonda paramagnetica/moli polimero 10^{-2} sono stati utilizzati per misure su spettri orientati (paragrafo 5.5) e per misure di tempi di riorientazione (paragrafo 5.4); la scelta della concentrazione di lavoro è frutto di un compromesso tra la necessità di ottenere buone orientazioni con buoni livelli di segnale e quella di avere spettri ESR affetti unicamente da fattori di allargamento del pacchetto di spin di natura intramolecolare. In particolare, nel caso di spettri di polveri, il contributo disomogeneo dipolare intermolecolare può essere preso in considerazione assumendo opportuni valori per la larghezza di riga residua (vedi paragrafo 3.1); in presenza di moto, il contributo dipolare intermolecolare, a traccia nulla, viene rapidamente mediato (per tempi di correlazione dell'ordine di 10^{-7} sec per la concentrazione utilizzata) non alterando, in ogni caso, il valore dei tempi macroscopici di riorientazione.

L'orientazione macroscopica ottenuta sui campioni analizzati, che, su tempi dell'ordine di qualche giorno ed in assenza di campo magnetico esterno, a temperatura ambiente si mantiene inalterata, dopo circa un mese è risultata notevolmente compromessa (Figura 5.19), benchè presente, in tutti i campioni. Inoltre, nei materiali della serie PA, l'intensità del segnale è apparsa ridotta,

approssimativamente di un fattore 5. La perdita di memoria conferma nelle mesofasi dei polimeri sinora sintetizzati la presenza di un certo grado di cristallinità, mentre la riduzione di intensità nel segnale ESR indica che i processi che intervengono nella distruzione del radicale paramagnetico sono presenti anche per temperature di ~ 300 K

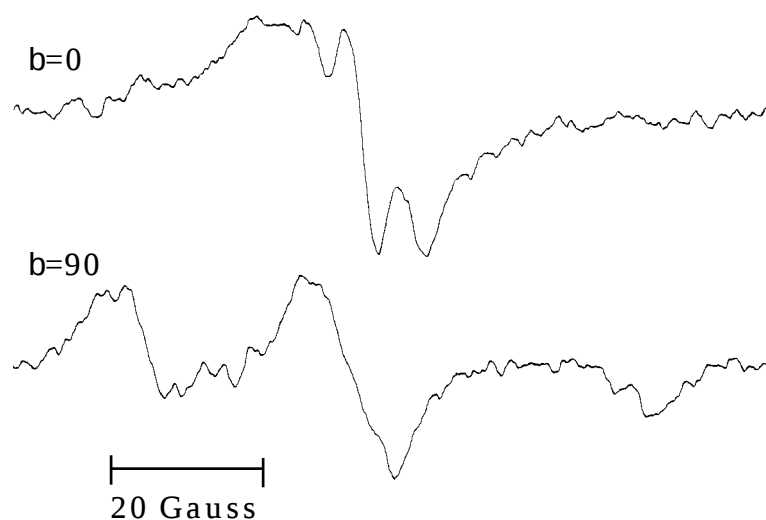


Figura 5.19 Campione PA1: spettri in regime di moto ultralento registrati dopo aver conservato per un mese il campione orientato a temperatura ambiente (x 5 rispetto alle amplificazioni usate negli spettri riportati in Figura 5.14).

5.4-PROPRIETA' RIORIENTAZIONALI

Le proprietà riorientazionali, cioè le proprietà dinamiche della transizione di Freedericks (paragrafo 1.4), mostrate dai polimeri liquido cristallini applicando campi magnetici ortogonali alla direzione del direttore macroscopico sono state indagate, mediante spettroscopia ESR, nel polimero PA2 utilizzando campioni di grosse dimensioni in concentrazione moli mesogeno/moli spin-probe $1:10^{-2}$.

Il procedimento sperimentale utilizzato è brevemente descritto. A partire da un campione orientato macroscopicamente, $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}} \neq 0$, sono stati registrati alla temperatura di lavoro spettri ESR in banda X per direzioni del campo magnetico statico parallela ($b=0$) e perpendicolare ($b=90$) a quella del direttore della mesofase. Il valore del campo magnetico statico utilizzato per spettri in banda X non turba l'orientazione del sistema per valori di T^* minori od uguali a 0.92 .

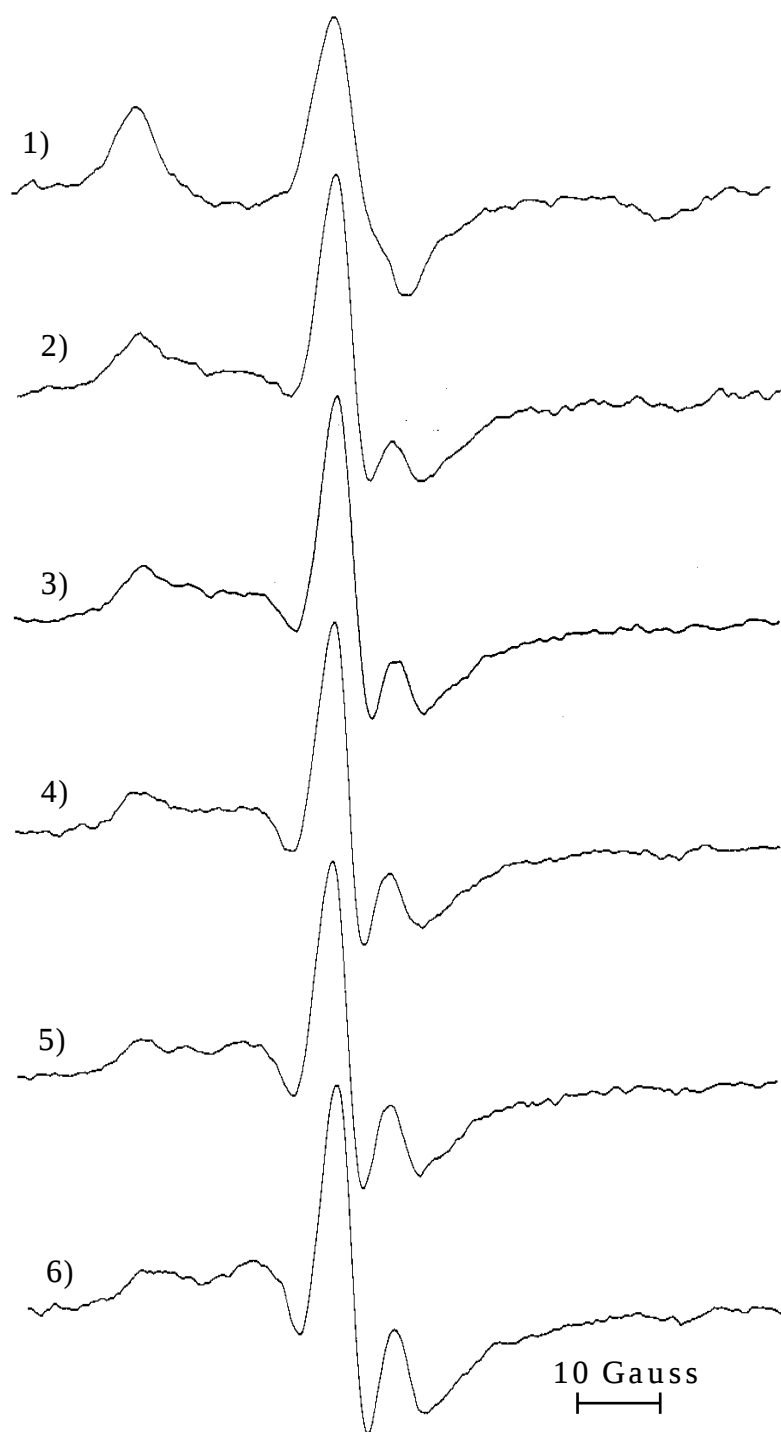


Figura 5.20 Sequenza di riorientazione registrata a $T=368$ K per un campo riorientante di 20 KGauss. 1) spettro a $t=0$; 2) $t=10$ min.; 3) $t=13$ min.; 4) $t=16$ min.; 5) $t=22$ min.; 6) spettro di riferimento. Il tempo di riorientazione è stato misurato come l'intermedio tra 3) e 4), le registrazioni successive apparendo identiche entro il rapporto segnale rumore.

Successivamente, al tempo $t=t_0$, viene applicato ortogonalmente alla direzione del direttore macroscopico un campo magnetico riorientante di data intensità. Il processo di riorientazione viene monitorato abbassando, ad intervalli temporali $t_1, t_2, \dots, t_n$, il valore del campo riorientante a quello necessario per la registrazione di spettri di risonanza ESR. Il processo di riorientazione è assunto completato quando la forma di riga dello spettro ESR registrato a t_k è immutata rispetto a quella degli spettri registrati a $t_{k+1} \dots t_n$ e sostanzialmente sovrapponibile a quella dello spettro di riferimento a $b=0$, mentre il tempo di riorientazione è valutato come intermedio tra t_{k-1} e t_k . La Figura 5.20 mostra una sequenza di monitoraggio del processo di riorientazione, in cui gli spettri intermedi sono solo alcuni di quelli registrati durante la riorientazione del campione. La procedura descritta è quindi ripetuta, a temperatura fissata, per vari valori del campo magnetico riorientante e per varie temperature.

T=368 K		T=378 K	
H (KGauss)	t (min.)	H (KGauss)	t (min.)
23	10.5	23	4.5
20	14.5	20	7.5
18	19.5	14	12.5
16	23.0	8	45.0
14	32.5	6	70.0
12	43.5		
11.25	52.5		

Tabella 5.3 Dati della riorientazione del campione PA2 per due diverse temperature.

Misure di riorientazione per il polimero PA2 sono state effettuate per le temperature, 358, 363, 368, 378, 388 K, tuttavia, risultati sperimentali sono riportati solo per le due temperature intermedie 368 e 378 K. Infatti misure alle temperature più basse implicano tempi di riorientazione estremamente lunghi, dell'ordine di ore anche per i campi riorientanti più elevati, e non sono state quindi portate avanti; d'altra parte misure a temperatura più elevata sono affette da due problemi diversi: il rapido deterioramento del rapporto segnale rumore negli spettri di risonanza magnetica elettronica che, nascondendo i dettagli della

struttura spettrale, rende difficoltosa la valutazione dello spettro riorientato, e la bassa viscosità raggiunta dal campione polimerico a queste temperature.

Quest'ultima peculiarità induce marcati fenomeni di riorientazione durante i prolungati tempi di registrazione di spettri ESR ($\sim 10'$) per la presenza del campo magnetico statico dell'ordine di 3.3 KGauss, rendendo impossibile la misura.

In Tabella 5.3 sono riportati i valori del tempo di riorientazione (in minuti) e dei corrispondenti campi magnetici applicati (in KGauss) per le due temperature; le Figure 5.21 e 5.22 mostrano i valori di $\ln(t/t_{\max})$ in funzione di $\ln(H/H_{\max})$, dove $t_{\max}$ e $H_{\max}$ sono i valori del tempo massimo di riorientazione e del massimo campo magnetico applicato rispettivamente. Le rette di sovrapposizione riportate nei grafici sono il risultato del best fit dei dati sperimentali ottenuto con un programma di elaborazione disponibile nel software Macintosh. I valori dei coefficienti angolari ($a=2.12$ per $T=368$ K e $a=1.98$ per $T=378$ K) sono in buon accordo con il valore teorico $a=-2$ ricavato dalla relazione [1.23] $t^{-1}=D\chi^2/g_1$ (vedi paragrafo 1.4).

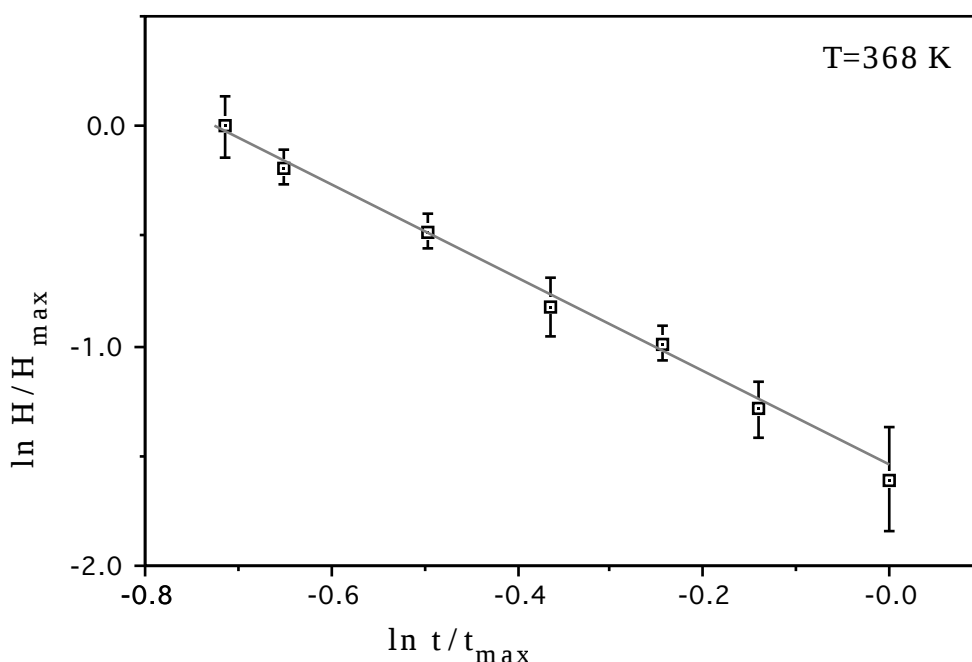


Figura 5.21 Recupero della orientazione per PA3. $H_{\max}=23$ KGauss, $t_{\max}=52.5$ min. Coefficiente angolare della retta di best fit $a=-2.12$

Questo andamento può essere compreso osservando che, sebbene un campione polimerico macroscopicamente ordinato sia descritto da un direttore macroscopico ed uno microscopico, il processo di riorientazione investe il dominio microscopicamente orientato. Questo effetto è stato da noi evidenziato

sperimentalmente registrando una serie di spettri di risonanza magnetica elettronica in un arco di 90° ad un tempo intermedio del processo di riorientazione. La cinetica del processo riorientazionale può quindi esser descritta con l'andamento temporale della funzione di distribuzione angolare del direttore microscopico $f_n(\hat{W})$ rispetto alla direzione del campo magnetico riorientante (J. S. Moore and S.I. Stupp, 1987).

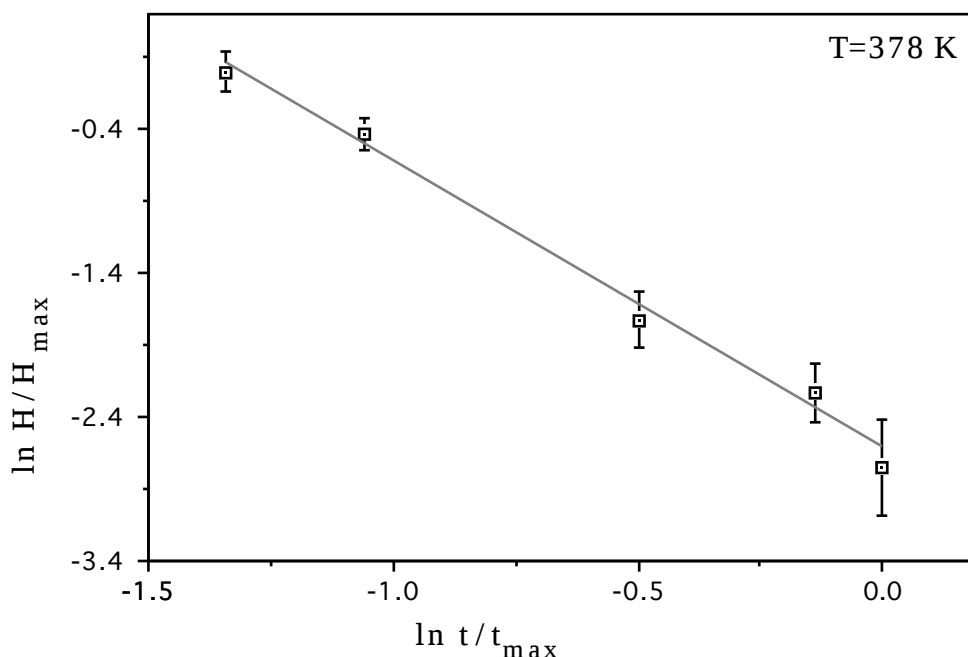


Figura 5.22 Recupero della orientazione per PA3. $H_{\max}=23$ KGauss, $t_{\max}=70$ min. Coefficiente angolare della retta di best fit $a=-1.98$

Facendo le ipotesi semplificatrici che ogni dominio si riorienta indipendentemente dai domini vicini e che ogni dominio esibisca la stessa viscosità di twist g_1 , la riorientazione è caratterizzata dall'unico tempo caratteristico $t^{-1}=DCH^2/g_1$. In particolare, la misura del tempo di riorientazione fornisce il valore del rapporto Dc/g_1 . Misure indipendenti di Dc (A.Buka e W.H. de Jeu, 1982) o, in alternativa, la valutazione di $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$ da spettri ESR associata ad un calcolo teorico della suscettività diamagnetica molecolare (W.H.Flygare, 1974) consente di ricavare, a temperatura fissata, il valore di g_1 .

5.5-RISULTATI SPERIMENTALI IN REGIME DI MOTO ULTRALENTO

Adottando la procedura descritta nel paragrafo 3.2 sono state effettuate simulazioni

in regime di moto ultralento per il probe colestano disciolto nei materiali polimerici liquido cristallini di tipo side chain. L'accordo è soddisfacente come mostrato nella Figura 5.23 dove, per i campioni PA1 e PA2, spettri sperimentali isotropi sono posti a confronto con i teorici.

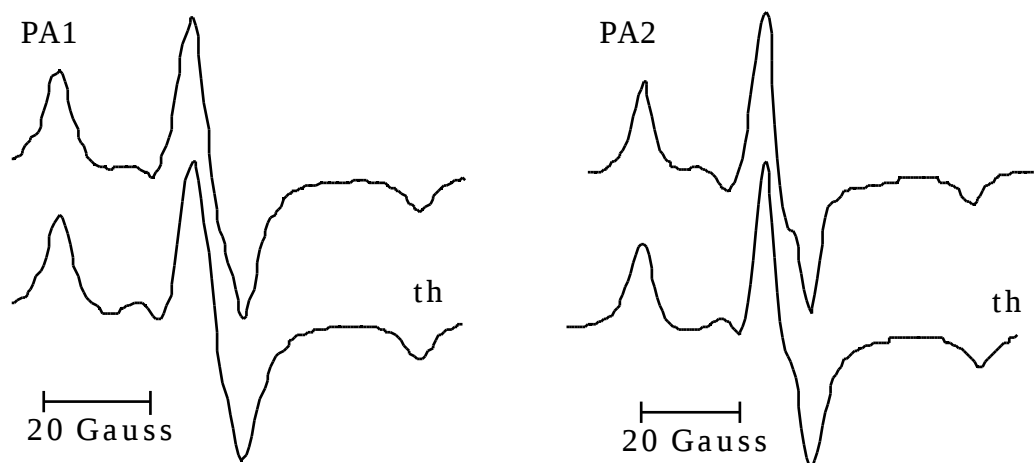


Figura 5.23 Spettri sperimentali (concentrazione 10^{-2}) e simulati macroscopicamente isotropi per i campioni PA1 e PA2 in regime di moto ultralento. Parametri di simulazione (nel molecolare) PA1: $g_{xx}=2.003, g_{yy}=2.0089, g_{zz}=2.0064, A_{xx}=32.5, A_{yy}=6.2, A_{zz}=5.5$ (Gauss), $1/T_2=3.4$ (Gauss); PA2 $g_{xx}=2.003, g_{yy}=2.009, g_{zz}=2.0075, A_{xx}=33.9, A_{yy}=6, A_{zz}=4.9$ (Gauss), $1/T_2=3.2$ (Gauss).

Nella Tabella 5.4 sono riportati i valori delle componenti dei tensori magnetici e delle larghezze di riga residue utilizzati nelle simulazioni degli spettri rigidi per campioni in concentrazione moli gruppo mesogeno-moli spin probe $1:10^{-2}$. Come già osservato nel paragrafo 5.1, le componenti dei tensori magnetici del probe colestano differiscono leggermente da sistema a sistema studiato.

	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	a_{xx} (G)	a_{yy} (G)	a_{zz} (G)	$1/T_2$ (G)
PA1	2.0030	2.0089	2.0064	32.5	6.2	5.5	3.4
PA2	2.0030	2.0090	2.0075	33.9	6.0	4.9	3.2
PA3	2.0030	2.0090	2.0075	33.9	6.0	4.9	2.9

Tabella 5.4 Valore delle componenti principali dei tensori magnetici nei campioni della serie PA e valore della larghezza di riga residua in spettri isotropi.

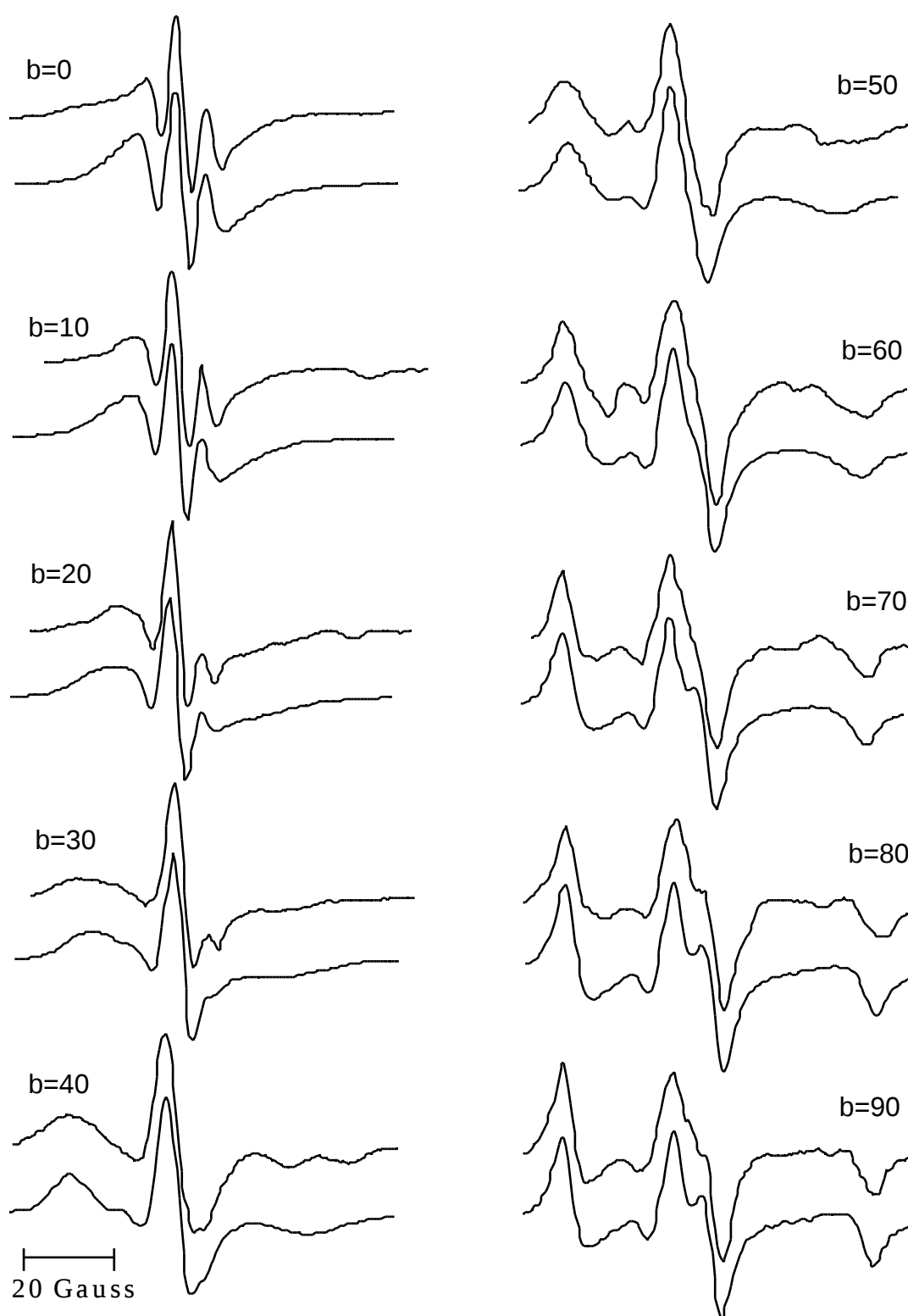


Figura 5.24 Simulazioni in regime di moto ultralento per il campione PA1 a parametro d'ordine macroscopico unitario. Parametri magnetici riportati in Figura 5.22. $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}} = 0.71$, $1/T_2 = 3$ Gauss.

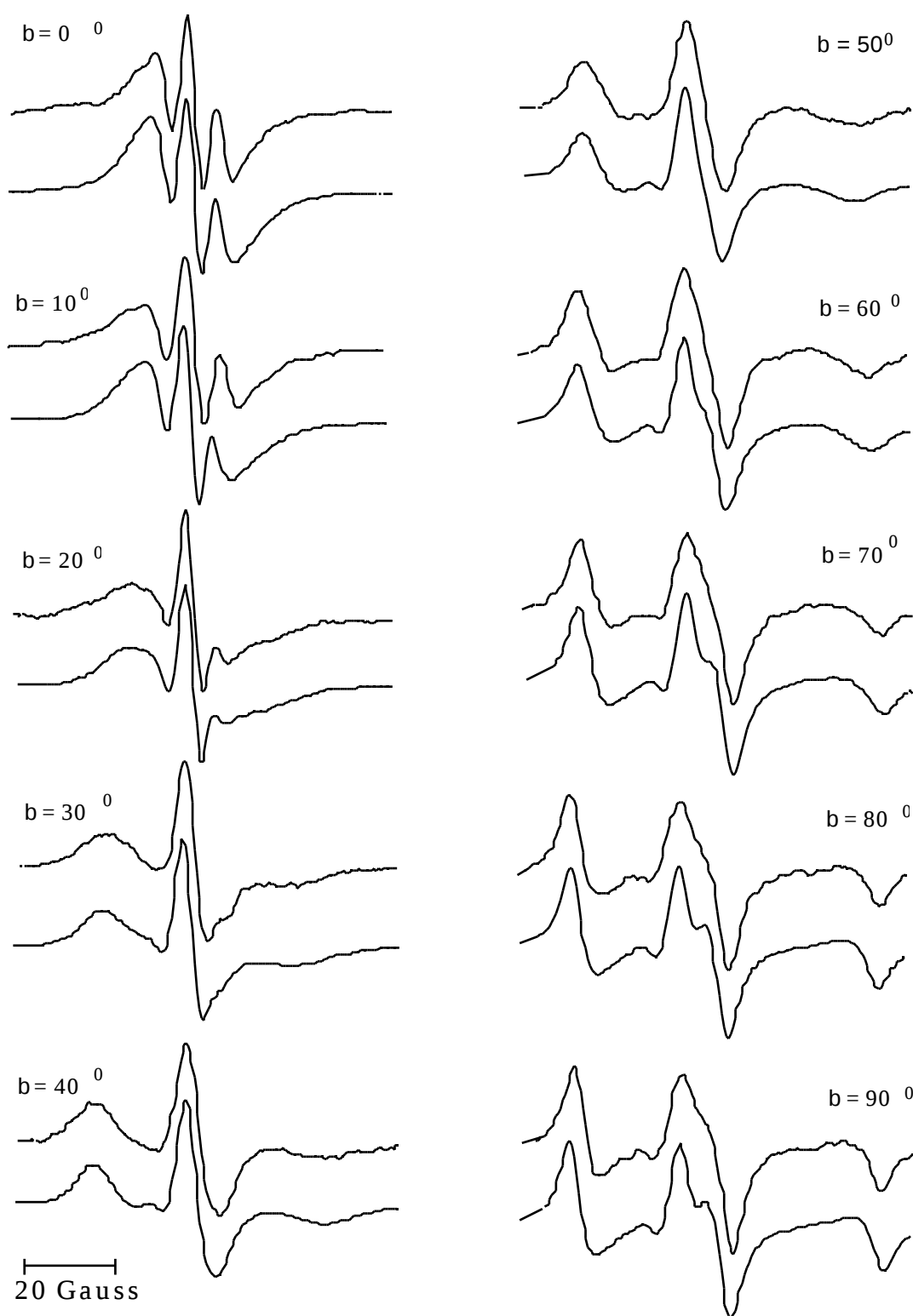


Figura 5.25 Simulazioni in regime di moto ultralento per il campione PA2 a parametro d'ordine macroscopico unitario. Parametri magnetici riportati in Figura 5.22. $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}} = 0.81$, $1/T_2 = 3.3$ Gauss.

Per i polimeri PA1 e PA2 nelle stesse concentrazioni di spin probe del caso isotropo, nella Figura 5.24 e 5.25 sono mostrate e confrontate con le relative sperimentali le simulazioni effettuate per campioni orientati a parametro d'ordine macroscopico $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}} \approx 1$. Quest'ultima è stata inizialmente una ipotesi di lavoro, basata sulle analisi delle forme di riga dei campioni al variare del tempo di esposizione al campo magnetico orientante e sul confronto delle orientazioni finali ottenute in campioni di dimensioni diverse; in seguito è stata confermata dal successo della simulazione stessa. A titolo esemplificativo in Figura 5.26 è riportato per il campione PA2 uno spettro sperimentale a $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}} < 1$ unitamente ad alcuni tentativi di simulazione. In particolare, la struttura centrale dello spettro con il caratteristico rapporto tra le intensità delle righe non è riproducibile con il nostro programma di polveri, come risulta evidente da un confronto dello spettro sperimentale con le simulazioni riportate nelle Figure 3.5, 5.25 e 5.26.

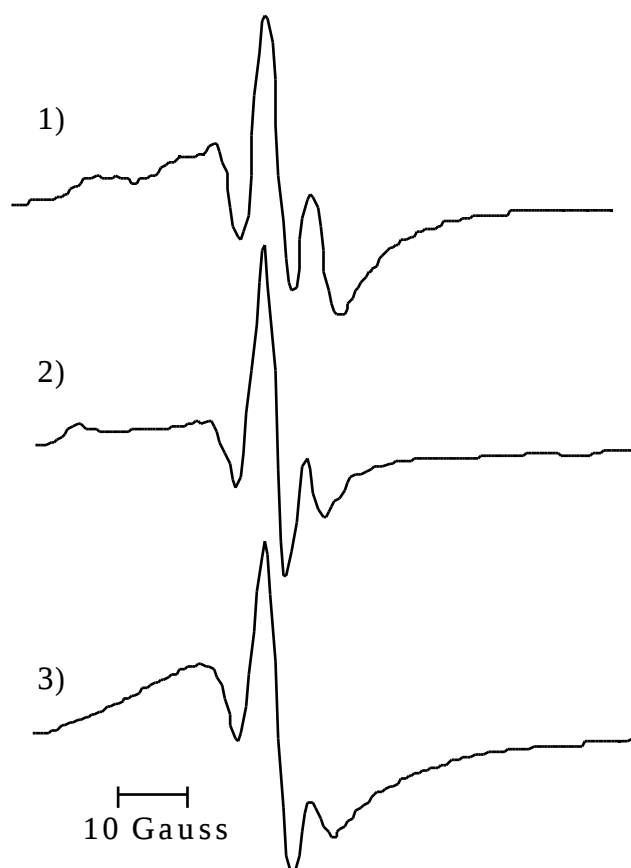


Figura 5.26 Campione PA2. Spettro sperimentale orientato 1) e tentativi di simulazione a parametro d'ordine macroscopico unitario. 2) $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}} = 0.3$ $1/T_2 = 2$; 3) $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}} = 0.48$, $1/T_2 = 3.3$. Parametri magnetici riportati in Figura 5.22.

Nella Tabella 5.5 sono riportati i valori del parametro d'ordine microscopico $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$ e della larghezza di riga del pacchetto di spin utilizzate nelle simulazioni degli spettri rigidi orientati.

	$\langle P_2 \rangle$	$1/T_2$ (G)
PA1	0.71	3.0
PA2	0.81	3.3

Tabella 5.5 Parametro d'ordine microscopico e larghezza di riga residua dei campioni PA1 e PA2 orientati.

Notare che il valore di $1/T_2$ nello spettro isotropo del campione PA1 differisce da quello relativo allo spettro orientato. Questo effetto può essere compreso in termini del contributo alla larghezza di riga residua del singolo pacchetto di spin dell'interazione dipolare intermolecolare che non è ancora trascurabile per concentrazioni moli mesogeno-moli spin probe $1:10^{-2}$. Infatti nel caso orientato, poichè le orientazioni relative tra molecole di probe paramagnetico sono fissate dal grado di ordine "sentito" dal probe paramagnetico, il set di valori del campo locale generato sullo spin elettronico dagli spin delle molecole adiacenti risulta ridotto rispetto al caso isotropo e si traduce in una diminuzione del contributo al valore di $1/T_2$. Al contrario, il contributo ad $1/T_2$ di tipo intramolecolare dovuto all'interazione superiperfine dello spin elettronico con il gruppo metilico presente nella molecola, risulta indipendente dalla presenza di ordine nematico nella matrice polimerica. Questo effetto non è notato per il campione PA2, probabilmente a causa di piccole variazioni della distanza intermolecolare.

5.6-REGIME DI MOTO LENTO: RISULTATI SPERIMENTALI

Strategia di simulazione

Il programma di simulazione di spettri ESR, illustrato in 3.3 e 3.4, è stato impiegato per l'analisi di forme di riga dello spin probe colestano dissolto in campioni PA2 e PA3 in regime di moto lento.

La procedura adottata, consistente nel variare i parametri di ingresso della simulazione in maniera manuale per ottenere una buona simulazione dello spettro sperimentale, si presenta lunga e complicata anche con calcolatori veloci e con programmi basati su algoritmi efficienti. Ciò dipende dalla difficoltà di separare in sistemi complessi i contributi alla forma di riga dei numerosi parametri di ingresso. Tuttavia, la disponibilità di algoritmi efficienti (M. Giordano e al., 1985) e di personal computers veloci prospetta l'implementazione di programmi che permettano l'analisi degli spettri sperimentali in maniera completamente automatizzata utilizzando una procedura generale di fit non lineare di minimi quadrati.

L'analisi attenta e le misure dirette di strutture caratteristiche degli spettri sperimentali, nonché il confronto con i risultati riportati in letteratura per sistemi analoghi, forniscono al momento attuale l'unica guida pratica nel lavoro di simulazione di spettri sperimentali.

L'analisi del profilo spettrale ESR in regime di moto lento, per i campioni polimerici indagati, è complicata, in fase macroscopicamente isotropa $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}} = 0$, dalla presenza di ordine microscopico diverso da zero.

La struttura a polidomini orientati macroscopicamente isotropa (Figura 1.15), si presenta per temperature inferiori a quella di isotropizzazione e permane al diminuire della temperatura, come risulta anche da osservazioni di microscopia ottica che hanno rivelato la presenza di una fase ordinata per temperature inferiori a T_m . La perdita di ordine, in campioni macroscopicamente ordinati e invecchiati a temperatura ambiente, avviene su tempi dell'ordine di un mese (vedi paragrafo 5.3); ciò implica che, anche per campioni macroscopicamente disordinati, l'ordine microscopico è mantenuto per le scale temporali su cui sono state effettuate le misure ESR.

In generale, la simulazione di spettri ESR di probe paramagnetici in regime di moto lento disciolti in sistemi complicati come i polimeri liquido cristallini a catena laterale solleva preliminarmente la individuazione del sito in cui il probe paramagnetico si posiziona e l'influenza del grado d'ordine microscopico "sentito".

Nel caso del campione PA2 gli spettri macroscopicamente orientati ottenuti indicano che la sonda paramagnetica si posiziona nel sito mesogenico, mentre la parziale orientazione macroscopica presente negli spettri della sonda paramagnetica disciolta nel campione PA3 (vedi Figura 5.15) necessita di ulteriori

considerazioni e misure sperimentali. La struttura sterica (vedi analisi effettuata nel paragrafo 5.3) del campione PA3, le sue temperature caratteristiche, nonché le osservazioni di microscopia ottica effettuate su campioni di 25 μm di spessore (che presentano proprietà di bulk) sottoposti ad una procedura di orientazione mediante trattamento delle superfici (vedi per esempio C. Noël, 1983) e applicazione di campo elettrico, indicano che il campione PA3 è in grado di ordinarsi macroscopicamente. Il basso parametro d'ordine macroscopico osservato negli spettri ESR dipende quindi da un anomalo posizionamento della sonda paramagnetica nella matrice ospite e non da un imperfetto ordinamento della fase. La forma di riga ESR mostrata dal probe disciolto nel campione PA3 macroscopicamente orientato, potrebbe essere il risultato della sovrapposizione di segnali provenienti da sonde poste in siti ordinati e sonde poste in siti disordinati, per esempio lungo lo scheletro polimerico. Tuttavia, questa possibilità deve essere scartata se le forme di riga del segnale LODSR in spazzata di frequenza del campione PA3 sono prese in esame (vedi paragrafo 5.7 pag. 182). Infatti tale forma di riga è ben riprodotta dalla formula [4.2], verificata in presenza di un singolo tempo di rilassamento T_1 del pacchetto di spin. Ciò implica la presenza di un singolo sito dinamico a cui è ascrivibile una unica dinamica microscopica della sonda paramagnetica.

La conclusione che emerge dalla analisi precedente è che il probe paramagnetico si trova localizzato nel sito mesogenico non essendo tuttavia allineato nella direzione del potenziale orientante.

In presenza di questa complicata situazione sperimentale, il calcolo dello spettro ESR macroscopicamente isotropo si presenta difficoltoso. Nel caso PA3 si dovrebbe procedere al calcolo di spettri ESR di sonde orientate secondo una opportuna distribuzione orientazionale molecolare rispetto al direttore microscopico della fase liquido cristallina e sommare successivamente su una distribuzione isotropa di orientazioni del direttore microscopico. Nel caso PA2 il calcolo è più semplice, sarebbe infatti sufficiente calcolare lo spettro ESR di una sonda paramagnetica all'interno del singolo dominio il cui direttore forma un angolo θ con la direzione del campo magnetico statico e pesare su una distribuzione isotropa.

Tale procedura è in generale piuttosto laboriosa ed incerta nei risultati; è preferibile quindi sviluppare argomenti che permettano di capire con quale confidenza sia possibile sostituire il calcolo rigoroso sopra delineato con quello di uno spettro isotropo sia microscopicamente che macroscopicamente.

La differenza tra uno spettro isotropo e uno orientato microscopicamente ma non macroscopicamente, nasce dalla diversa dinamica locale a cui è soggetto il probe: in particolare nel secondo caso la sonda paramagnetica risente del contributo del potenziale orientante $V(\tilde{W})$ presente nella espressione di G_W [3.13]. Per sonde paramagnetiche in regime di moto ultralento, le due situazioni fisiche in questione non presentano quindi alcuna differenza poichè, in questa regione di moto, gli effetti della dinamica (vedi paragrafi 2.1 pag.71 e 3.1) sono completamente assenti dallo spettro ESR che riflette solo la funzione di distribuzione macroscopica isotropa degli spin. Per questa ragione è stato possibile simulare spettri isotropi di polveri senza ricorrere a programmi complicati. Analogamente, è ragionevole pensare di poter estendere l'analisi di spettri ESR non considerando l'ordine locale in regime di moto lento, nei pressi del limite rigido. Infatti, poichè la larghezza di riga del pacchetto di spin dovuta al moto è dell'ordine del valore del coefficiente di diffusione (G.L. Millhauser e J. Freed, 1984), lungo il profilo di assorbimento dello spettro ESR, sono tra loro interagenti solo i pacchetti di spin che distano in frequenza del valore del coefficiente di diffusione. In generale quindi, nella forma di riga di moto lento si presentano differenze sensibili rispetto allo spettro di polveri quando il valore del coefficiente di diffusione diventa dell'ordine della minore anisotropia magnetica presente nel sistema paramagnetico. Il valore dell'angolo di diffusione coperto dal pacchetto di spin durante il tempo di correlazione t_c (dell'ordine dell'inverso del coefficiente di diffusione espresso in Hz), e quindi la porzione angolare che contribuisce agli effetti dinamici presenti nella forma di riga, dipende dalla posizione del pacchetto di spin lungo il profilo di assorbimento; per esempio, per il colestano, i pacchetti di spin che presentano l'orbitale $2p$ lungo la direzione del campo magnetico esterno (angolo $q=90^\circ$ $j=0$, vedi Figura 3.1 e 5.39), si riorientano su $2p$ per tempi di correlazione dell'ordine dell'inverso della anisotropia magnetica iperfine per $I=\pm 1$ e dell'inverso della anisotropia dal tensore g per $I=0$.

Per piccoli coefficienti di diffusione, il contributo dinamico è limitato a piccoli angoli lungo tutto lo spettro di assorbimento e, ragionevolmente, gli effetti del potenziale orientante sui piccoli angoli di diffusione possono essere trascurati; quindi lo spettro ordinato solo microscopicamente può essere completamente assimilato ad uno spettro isotropo, poichè la dinamica locale della sonda è la stessa in un dominio orientato o in un intorno disordinato. Queste considerazioni sono

particolarmente valide nel caso del colestano, grazie alle sue caratteristiche morfologiche. Infatti, la riorientazione del colestano in matrici viscoso presenta una forte anisotropia nei valori dei coefficienti di diffusione, e il rilassamento del sistema di spin è pilotato principalmente dalla rotazione della molecola intorno all'asse molecolare lungo, non influenzata dalla presenza di ordine nella approssimazione di un potenziale alla Maier e Saupe.

In questo modo, per bassi valori delle componenti del tensore diffusione tutte le porzioni dello spettro di assorbimento sperimentale sono ben riprodotte dalle simulazioni isotrope, mentre per valori del coefficiente di diffusione (valori più elevati utilizzati dell'ordine $D_{||}=1$ Gauss) non trascurabili rispetto alla anisotropia del g , la parte centrale dello spettro sperimentale si discosta dallo spettro isotropo simulato, anche se le porzioni esterne dello spettro si mantengono ben riprodotte (angolo di diffusione $q@0^0$ sui turning point per $D_{||}=1$ Gauss).

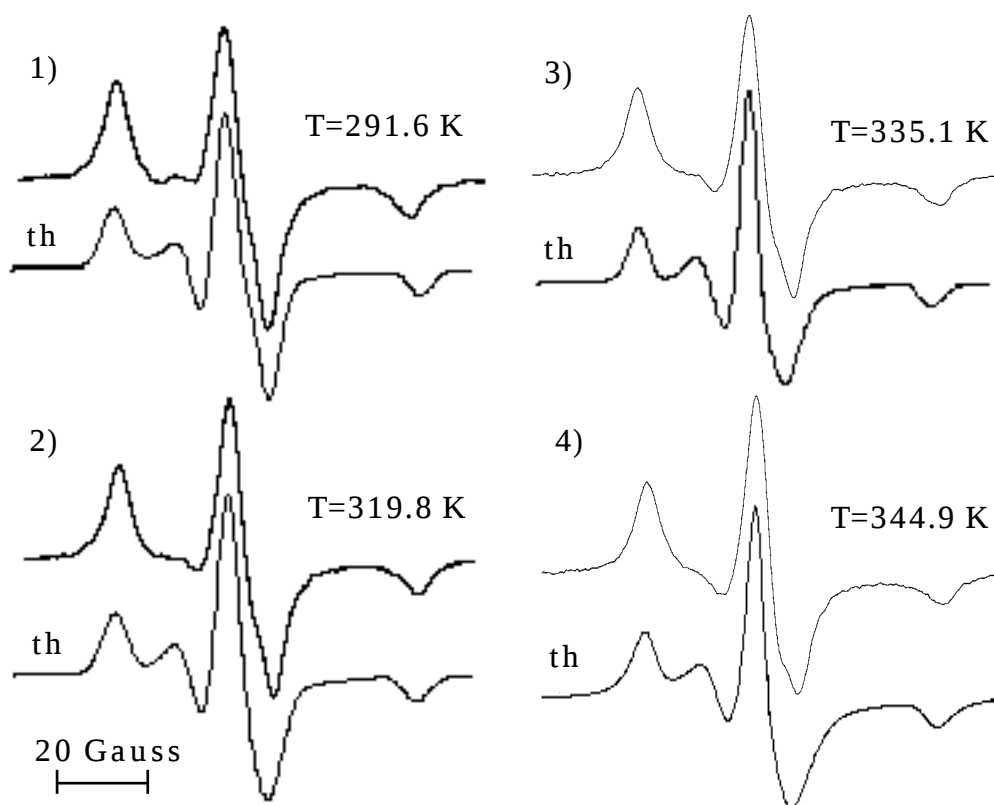


Figura 5.27 Campione PA2: spettri isotropi sperimentali e teorici. Parametri di simulazione: componenti dei tensori magnetici vedi Tabella 5.4, $1/T_2=2.5$ Gauss, 1) $t_{||}=9.83 \cdot 10^{-7}$ sec. ($D_{||}=0.06$ Gauss) $t_{\perp}/t_{||}=10$, 2) $t_{||}=2.81 \cdot 10^{-7}$ sec. ($D_{||}=0.21$ Gauss) $t_{\perp}/t_{||}=10$, 3) $t_{||}=1.79 \cdot 10^{-7}$ sec. ($D_{||}=0.33$ Gauss) $t_{\perp}/t_{||}=10$, 4) $t_{||}=1.59 \cdot 10^{-7}$ sec. ($D_{||}=0.37$ Gauss) $t_{\perp}/t_{||}=5$

Sulla base di queste considerazioni, del resto verificate nella pratica di simulazione (vedi Figure 5.27 e 5.28), è stato possibile analizzare in un certo intervallo di valori dei coefficienti di diffusione gli spettri sperimentali non tenendo conto della struttura microscopicamente ordinata della matrice polimerica.

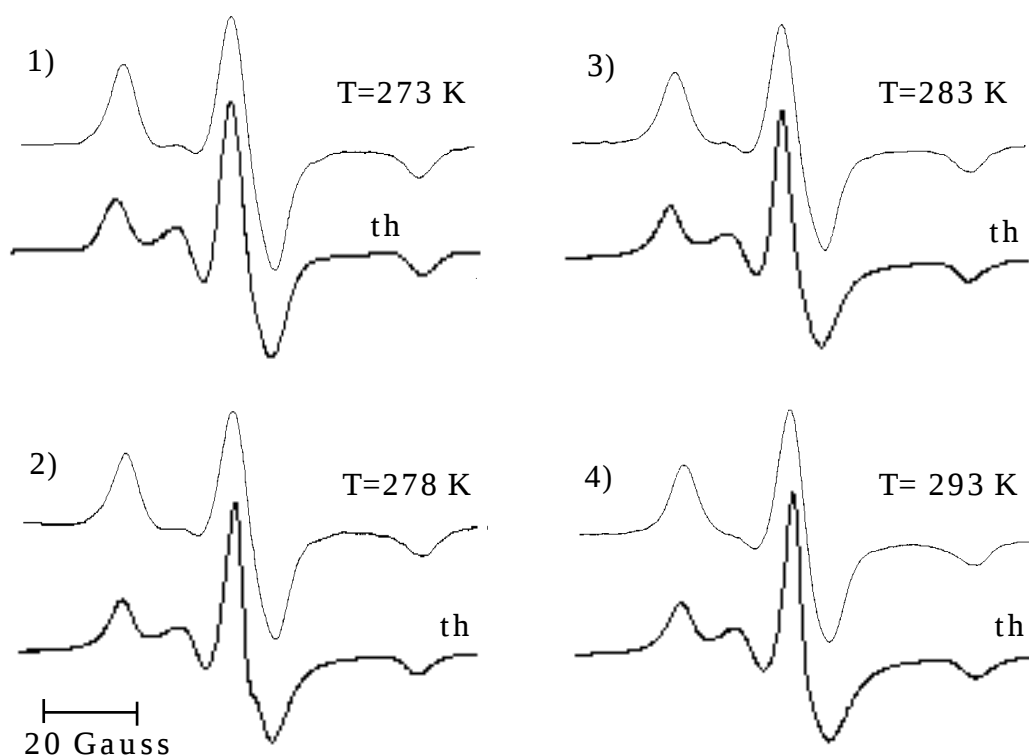


Figura 5.28 Campione PA3: spettri isotropi sperimentali e teorici. Parametri di simulazione: componenti dei tensori magnetici vedi Tabella 5.4, $1/T_2 = 2.5$ Gauss, 1) $t_{||} = 2.95 \cdot 10^{-7}$ sec. ($D_{||} = 0.2$ Gauss) $t_{\perp}/t_{||} = 10$, 2) $t_{||} = 2.27 \cdot 10^{-7}$ sec. ($D_{||} = 0.26$ Gauss) $t_{\perp}/t_{||} = 10$, 3) $t_{||} = 1.9 \cdot 10^{-7}$ sec. ($D_{||} = 0.31$ Gauss) $t_{\perp}/t_{||} = 10$, 4) $t_{||} = 1.31 \cdot 10^{-7}$ sec. ($D_{||} = 0.45$ Gauss) $t_{\perp}/t_{||} = 10$

La simulazione di forme di riga di spettri macroscopicamente isotropi è stata condotta a partire da spettri in regime di moto lento molto prossimo all'ultralento. Particolare attenzione è stata riposta nella analisi dei rapporti tra le intensità delle righe e dell'andamento di particolari strutture dello spettro. Infatti, una caratteristica importante di spettri isotropi in derivata di radicali nitrossidi in regime di moto lento è la presenza di due picchi esterni iperfini, corrispondenti in regime di moto ultralento ai turning point mostrati in Figura 3.2, e di una regione centrale articolata di sovrapposizione. Un parametro molto utile nella descrizione (S.A. Goldman e al., 1972) di tali spettri è $S = A'_{zz}/A_{zz}$ dove $2 A_{zz}$ è la separazione tra i

picchi esterni in regime di moto ultralento e A'_{zz} è la misura della stessa caratteristica spettrale in regime di moto lento. Il valore del parametro S , come è stato anche verificato dall'analisi delle simulazioni effettuate nel corso di questa tesi, risulta insensibile ai cambiamenti nel valore delle componenti A_{xx} e A_{yy} e del tensore $\mathbf{g}$, mentre è sensibile alla dinamica riorientazionale della sonda paramagnetica in soluzione. In particolare S è una funzione monotona crescente del tempo di correlazione t_c . Ciò può essere compreso osservando che le strutture esterne dello spettro ESR nel limite rigido provengono da quei radicali nitrossidi che presentano l'orbitale $2p_z$ circa parallelo alla direzione del campo magnetico esterno e che hanno una componente ± 1 dello spin nucleare lungo la direzione del campo magnetico statico; quando nasce il moto, un modello molto semplificato è quello dello scambio, a frequenza $1/t_c$, tra due risonanze distinte e separate di $2A_{zz}$ (A. Abragam, 1961; C.S.Jr. Johnson, 1965) che ha l'effetto di spostare le righe una verso l'altra. Questo shift produce l'andamento osservato di S .

Le simulazioni di spettri isotropi sperimentali, che si sono basate sulla sensibilità del valore di A'_{zz} alla lenta dinamica riorientazionale della sonda paramagnetica in soluzione e sull'analisi, in regimi di moto lento prossimo all'ultralento, delle intensità delle righe dello spettro derivato, sono state affiancate, quando possibile, da simulazioni e da analisi parallele di spettri orientati a parametro d'ordine macroscopico unitario. In particolare, analisi dettagliate, su spettri orientati a $\langle P_2 \rangle_{\text{macro}} = 1$ e a $b=0$, dei rapporti tra le intensità delle strutture della forma di riga e delle distanze tra turning point, analoghe a quelle mostrate per spettri a $b=0$ in regime di moto ultralento (vedi paragrafo 3.2), hanno portato alla determinazione del rapporto di anisotropia iniziale delle componenti del tensore diffusione. Tale valore è in accordo con risultati riportati in letteratura su sistemi analoghi (K.H. Wassmer e al., 1985). A titolo esemplificativo in Figura 5.29 sono riportate simulazioni di spettri orientati a $b=0$ e $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$ fissato che mostrano gli andamenti delle forme di riga in funzione a) del rapporto di anisotropia tra le componenti del tensore diffusione e b) del valore dei coefficienti di diffusione a rapporto di anisotropia fissato.

I valori dei coefficienti di diffusione ricavati da spettri orientati con parametro d'ordine macroscopico unitario forniscono inoltre una conferma dinamica per il criterio di simulazione adottato negli spettri disordinati: infatti, per lo stesso valore della temperatura, i tempi di correlazione ottenuti nelle due situazioni

sperimentali risultano coincidenti, confermando la presenza di una identica dinamica riorientazionale locale.

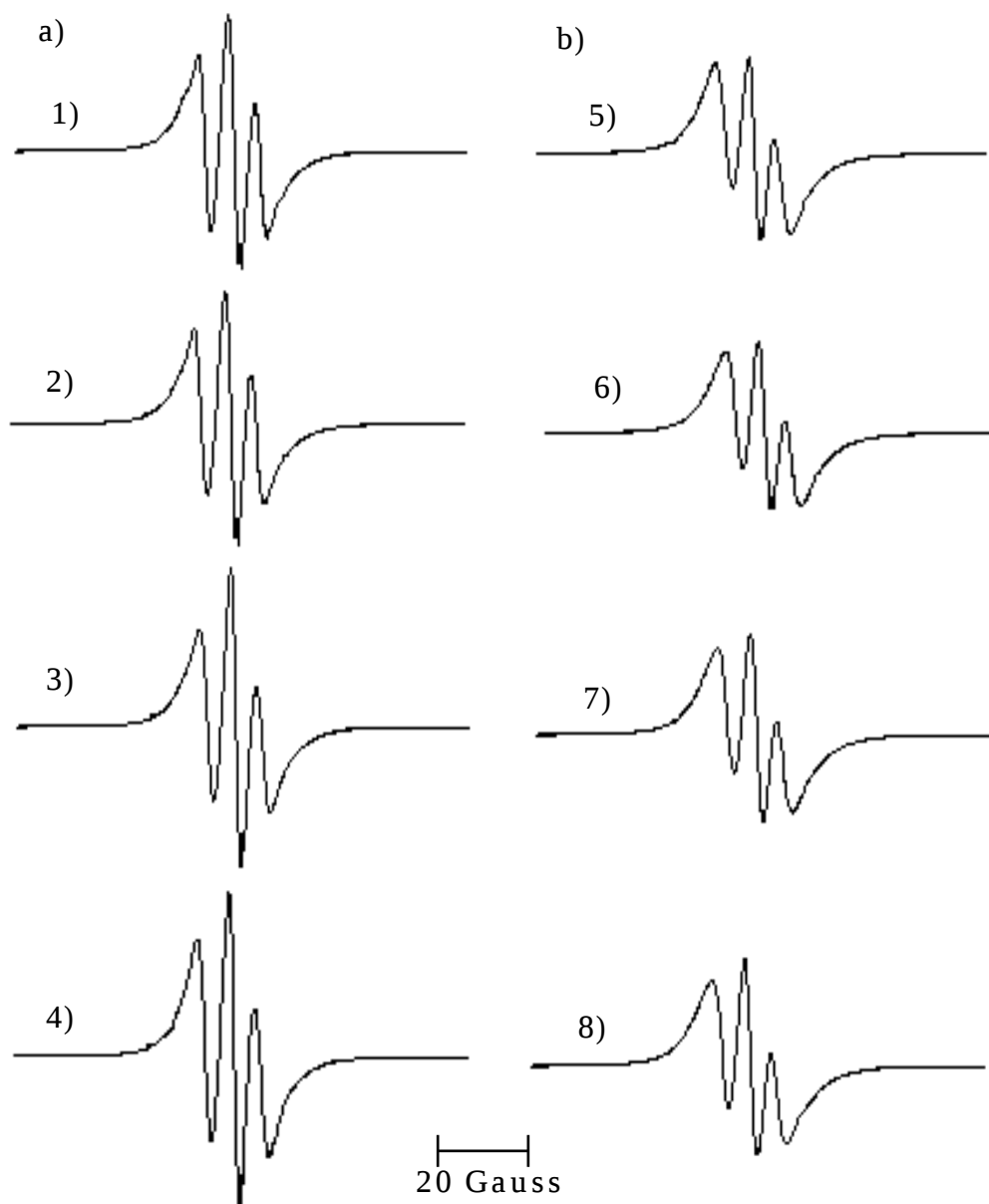


Figura 5.29 Andamenti delle forme di riga ($b=0$): a) al variare del rapporto di anisotropia ($1/T_2=2$ Gauss), b) al variare di $D_{||}$ mantenendo costante il rapporto $D_{||}/D_{\perp}=10$ ($1/T_2=2.7$ Gauss). Componenti principali dei tensori magnetici relative a PA3, $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=0.81$. 1) $D_{||}=0.1$, $D_{||}/D_{\perp}=5$, 2) $D_{||}=0.14$, $D_{||}/D_{\perp}=7$, 3) $D_{||}=0.2$, $D_{||}/D_{\perp}=10$, 4) $D_{||}=0.2$, $D_{||}/D_{\perp}=5$, 5) $D_{||}=0.3$, 6) $D_{||}=0.2$, 7) $D_{||}=0.15$, 8) $D_{||}=0.1$

All'aumentare del moto, la possibilità di simulare correttamente con il programma a disposizione la parte di sovrapposizione dello spettro isotropo diventa sempre

meno realizzabile, d'altra parte la regione a campi alti e a campi bassi dello spettro ESR derivato consente ancora di ricavare l'informazione dinamica, come precedentemente spiegato. Simulazioni isotrope in questa regione di tempi di correlazione sono affidate alla sensibilità mostrata da A'_{zz} alla dinamica del sistema. Una tabella del valore di A'_{zz} , ricavato dalle simulazioni ESR in regime di moto lento, in funzione dei tempi di correlazione e del grado di anisotropia è riportata in appendice. Di seguito saranno presentati i risultati ottenuti per i campioni analizzati.

Risultati e discussione

La procedura appena descritta è stata utilizzata nella simulazione di spettri in regime di moto lento di sonde in campioni polimerici PA2 e PA3, entrambi in concentrazione moli spin probe/moli unità monomerica 10^{-2} . In Figura 5.27 e 5.28 sono riportate simulazioni isotrope poste a confronto con spettri sperimentali registrati a diverse temperature. Il valore dei coefficienti di diffusione in Gauss e del grado di anisotropia riorientazionale sono riportati nella didascalia; l'accordo mostrato tra esperimento e teoria convalida l'ipotesi di poter assimilare, in regioni di moto lento prossime all'ultralento, una fase solo microscopicamente ordinata ad una fase isotropa.

La Figura 5.30 riporta in scala logaritmica l'andamento del tempo di correlazione $t_{||}$ in funzione di $1/T$ ottenuto per il campione PA2. Gli errori sul valore del tempo di correlazione sono determinati non tanto dall'incertezza sulla misura sperimentale di A'_{zz} quanto dall'andamento di tale parametro in funzione della larghezza di riga residua del pacchetto di spin. In particolare, l'errore sul coefficiente di diffusione, e quindi sul tempo di correlazione, è stato valutato utilizzando valori ricavati da altre simulazioni o per interpolazione al variare dei valori dei coefficienti di diffusione, a rapporto di anisotropia fissato, e per valori della larghezza di riga residua del pacchetto di spin non molto diverse tra loro. L'entità degli errori che competono alla zona di moto lento, prossima all'ultralento, evidenzia la nota progressiva insensibilità della spettroscopia lineare alla dinamica all'aumentare dei tempi di correlazione.

Tentativi di riprodurre l'andamento di $t_{||}$ con leggi alla WLF [1.6], [1.1] non hanno avuto successo; i migliori risultati sono stati ottenuti assumendo una doppia legge di attivazione alla Arrhenius. I valori delle energie di attivazione corrispondenti

alle rette tracciate in Figura 5.30 sono di 26.4 KJ/mol e 57.7KJ/mol, plausibili per processi di dinamica riorientazionale in matrici polimeriche liquido cristalline (K.H. Wassmer e al.,1985).

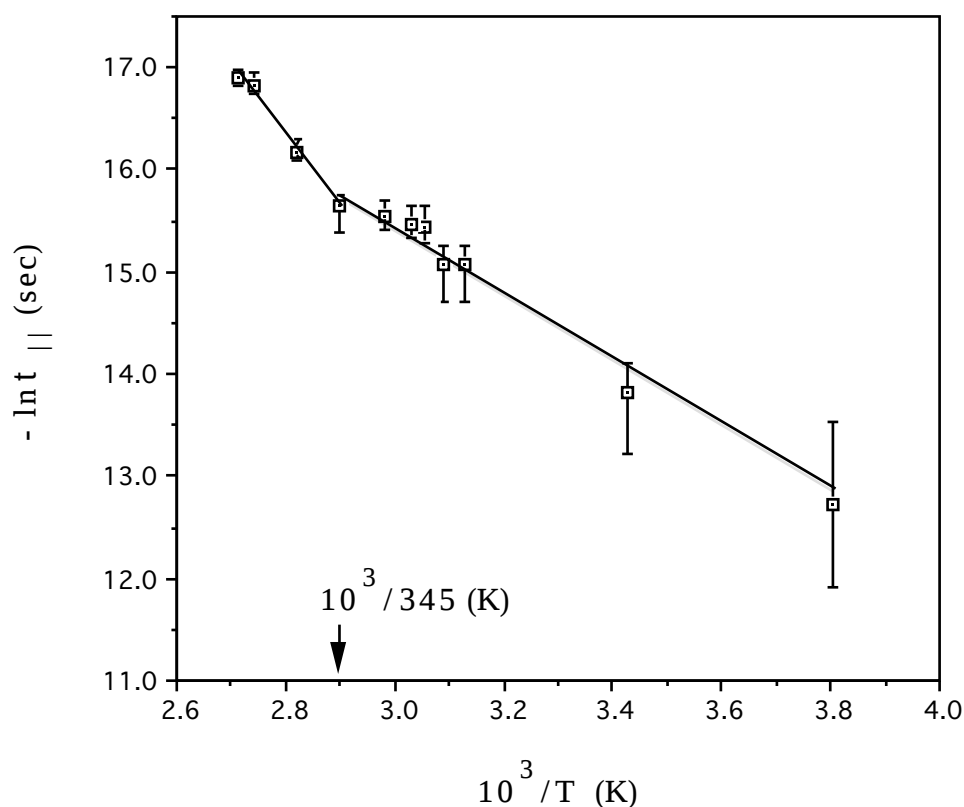


Figura 5.30 Grafico alla Arrhenius di $t_{||}$ della sonda paramagnetica disciolta in PA2. Valori delle energie di attivazione 26.4 KJ mol⁻¹ e 57.7KJ mol⁻¹

Nonostante il grado di incertezza nella determinazione dei valori delle energie di attivazione a causa dei grossi errori nella regione delle basse temperature, può essere notato il comportamento qualitativamente differente rispetto a quello mostrato per il polimero PA3 (Figura 5.34), che trova conferma nel diverso grado di cristallizzazione delle due matrici polimeriche come evidenziato dalle misure di calorimetria differenziale (vedi confronto in Figura 5.7). Una verifica della validità della procedura di simulazione adottata per i campioni isotropi, in particolare dall'attenzione rivolta all'andamento di $2A'_{zz}$ per valutazioni del tempo di correlazione, è stata effettuata riportando in un grafico (1-S) in funzione del logaritmo naturale del tempo di correlazione $t_{||}$.

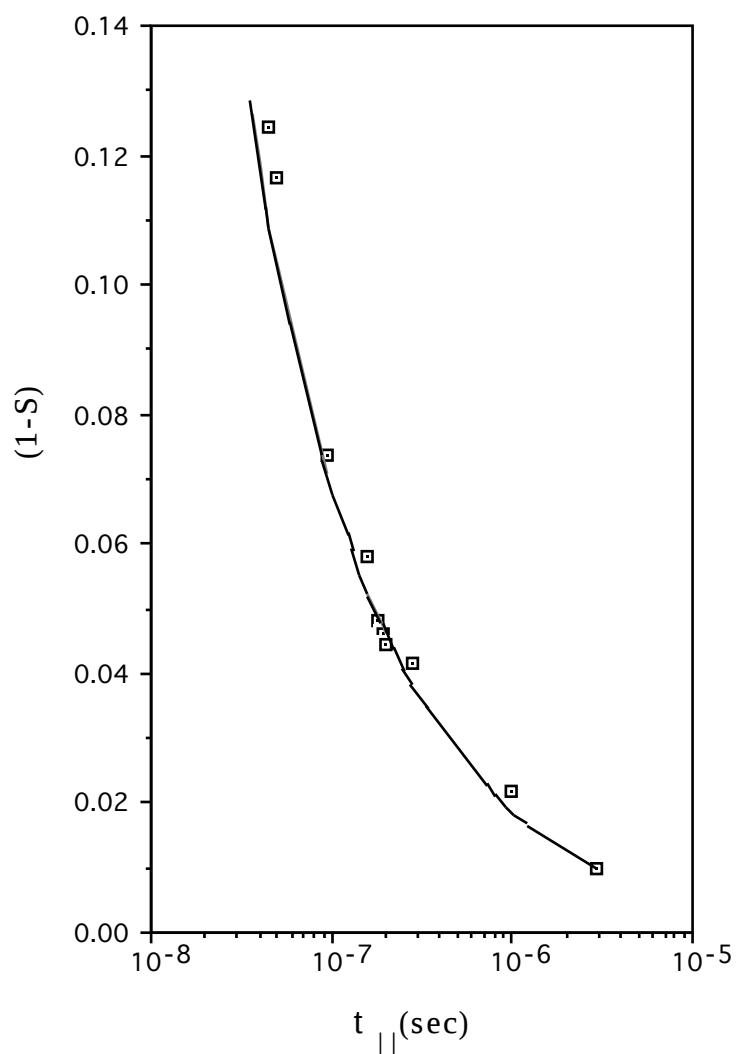


Figura 5.31 $(1-S)$ vs. $t_{||}$ per PA2. Confronto dei dati sperimentali con la curva $t_{||}=a(1-S)^b$. $a=10^{-9}$, $b=-1.71$

L'andamento ottenuto per il campione PA2 è mostrato nella Figura 5.31 e ben concorda con i risultati riportati in letteratura (S.A. Goldman, 1972; J.H. Freed, 1976).

Simulazioni di spettri orientati a parametro d'ordine macroscopico unitario sono state effettuate per il campione PA2 nel caso $b=0$. Una sequenza di spettri teorici a confronto con i relativi sperimentali è mostrata in Figura 5.32.

La analisi della intensità delle righe e della distanza tra turning point è stata utilizzata non solo, come già affermato, per individuare il corretto rapporto di anisotropia dei coefficienti di diffusione, ma anche per la determinazione del parametro d'ordine al variare della temperatura.

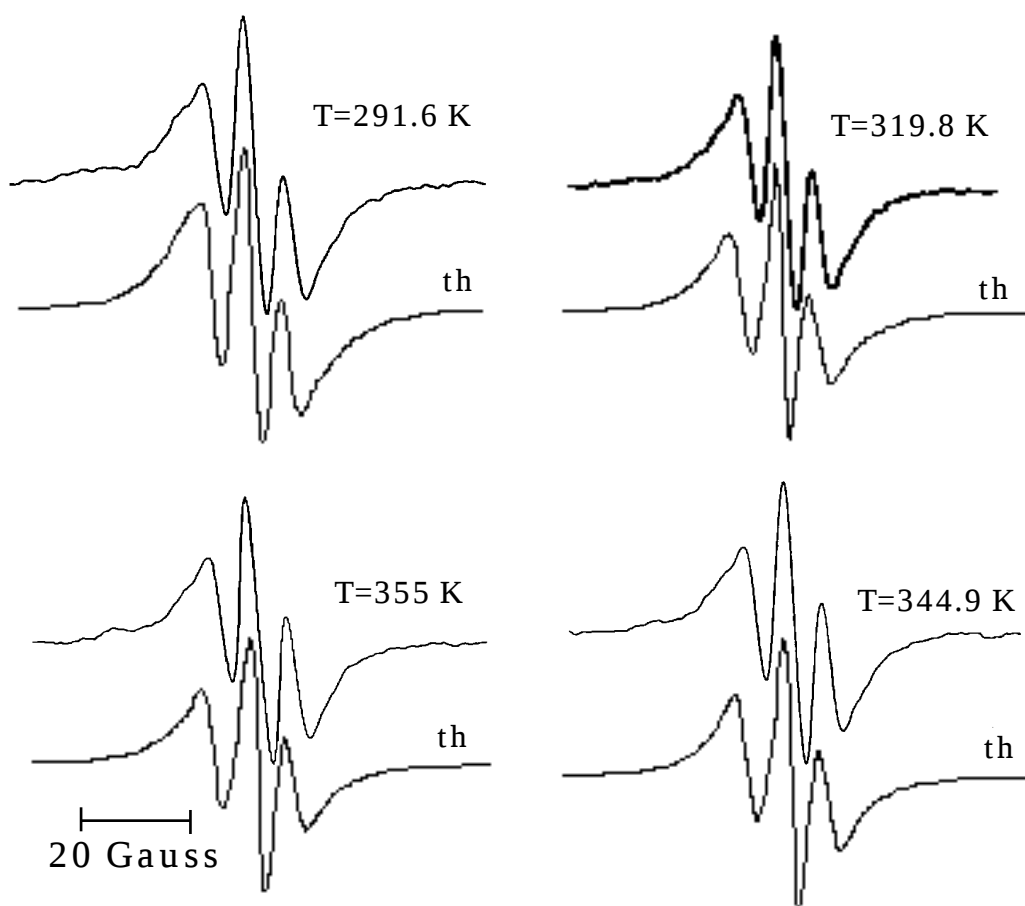


Figura 5.32 Spettri ESR orientati ($b=0$) a parametro d'ordine macroscopico unitario sperimentali e simulati. Componenti principali dei tensori magnetici dalla Tabella 5.4. $T=18.6^{\circ}\text{C} \rightarrow \langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=0.75$ $D_{||}=0.06$ $D_{||}/D_{\perp}=10$; $T=46.8^{\circ}\text{C} \rightarrow \langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=0.75$ $D_{||}=0.21$ $D_{||}/D_{\perp}=10$; $T=62^{\circ}\text{C} \rightarrow \langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=0.7$ $D_{||}=0.33$ $D_{||}/D_{\perp}=10$; $T=71.9^{\circ}\text{C} \rightarrow \langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=0.68$ $D_{||}=0.37$ $D_{||}/D_{\perp}=5$

In Figura 5.33 è riportato l'andamento di $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}$ in funzione della temperatura ridotta $T^*=T/T_{\text{ni}}$ ed è posto a confronto con la curva teorica prevista dalla teoria di Maier e Saupe. Notare come il valore del parametro d'ordine microscopico aumenti al diminuire della temperatura fino a raggiungere un valore costante a temperature ben al di sotto di quella di fusione, in contrasto con i mesogeni di basso peso molecolare per i quali il processo di cristallizzazione impedisce il mantenimento dell'ordine liquido cristallino per temperature inferiori alla temperatura di fusione T_m . Questa particolare caratteristica dei polimeri liquido cristallini conferisce loro interessanti potenzialità applicative.

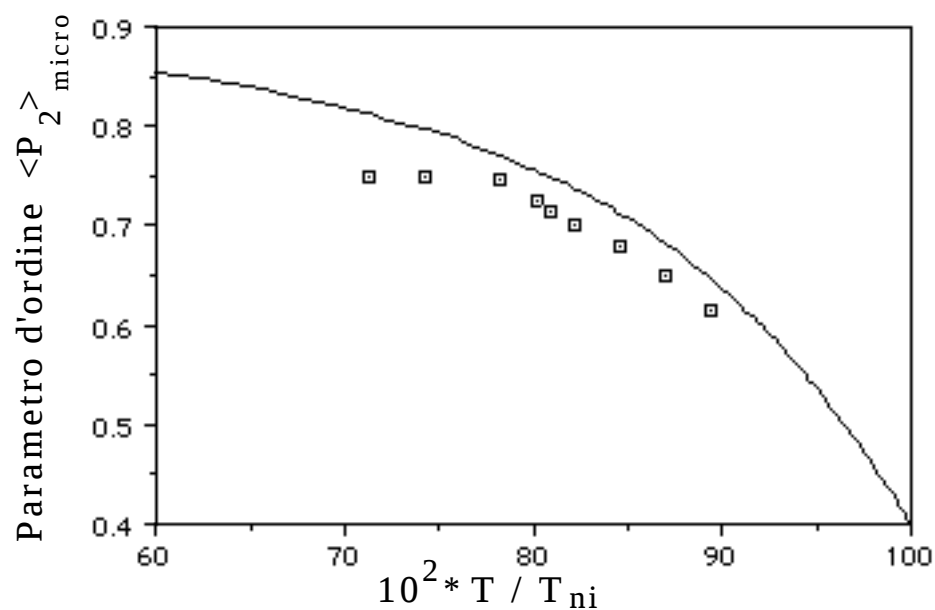


Figura 5.33 Dipendenza dalla temperatura del parametro d'ordine microscopico della sonda paramagnetica colestano disciolta nel sistema polimerico liquido cristallino PA2.

In Figura 5.34 è riportato in scala logaritmica l'andamento del tempo di correlazione $t_{||}$ del polimero PA3 in funzione di T^{-1} . Una legge di doppia attivazione, che renderebbe conto della presenza di processi termicamente attivati, mal si accorda con i risultati sperimentali.

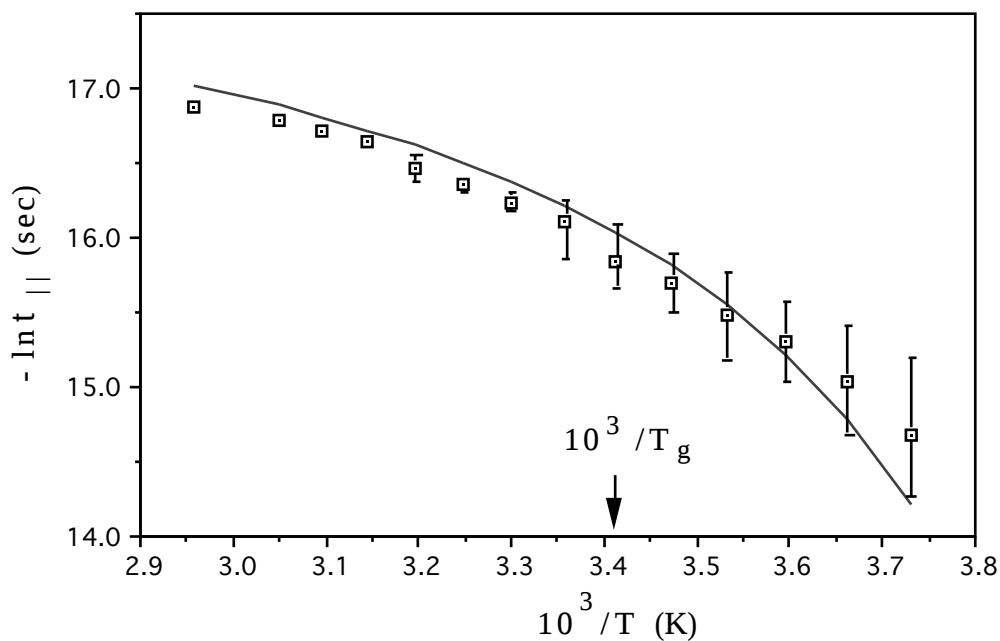


Figura 5.34 Grafico alla Arrhenius di $t_{||}$ della sonda paramagnetica disciolta in PA3. La curva di sovrapposizione discende dalla [1.1] con $b=120$ K $T_0=238$ K

Tuttavia, l'andamento di $t_{||}$ può essere riprodotto utilizzando la legge empirica di Vogel-Fulcher [1.1], che descrive l'andamento con la temperatura dei tempi di correlazione di molti materiali che formano amorfi (J.D. Ferry, 1980; G.S. Grest e M.H. Cohen, 1981).

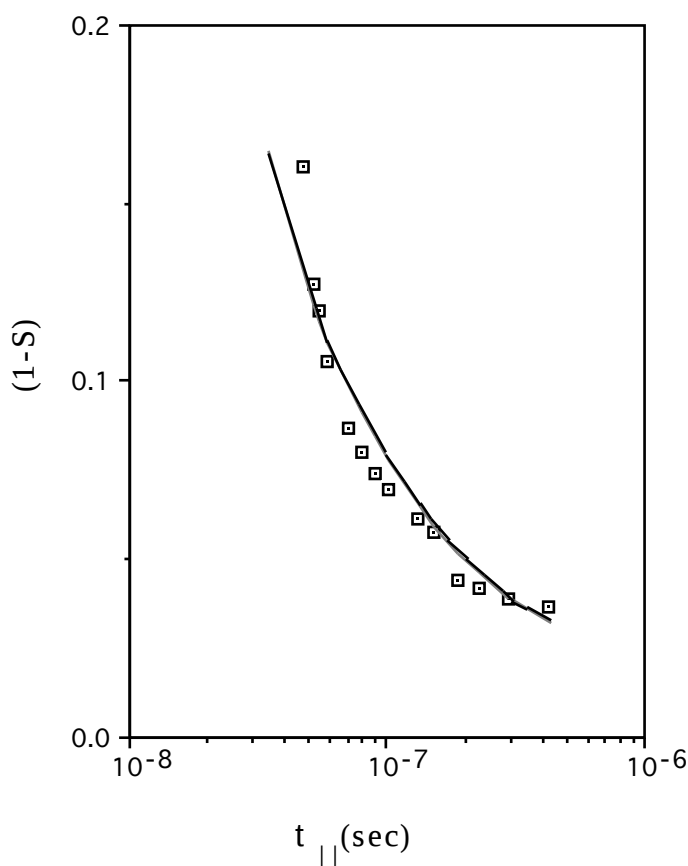


Figura 5.35 $(1-S)$ vs. $t_{||}$ per PA3. Confronto dei dati sperimentali con la curva $t_{||}=a(1-S)^b$. $a=2 \cdot 10^{-9}$, $b=-1.53$

L'interpretazione microscopica di un processo che verifica la [1.1] è più esaurientemente trattata nell'ambito della discussione dei risultati ottenuti con la spettroscopia non lineare LODESR (paragrafo 5.7).

Analogamente al campione PA2, è stata effettuata una verifica della procedura di simulazione adottata riportando in un grafico il valore $(1-S)$ in funzione del logaritmo naturale del tempo di correlazione $t_{||}$ ottenuto dalle simulazioni degli spettri isotropi del campione PA3. L'andamento, che risulta in accordo con i dati della letteratura, è mostrato in Figura 5.35.

La Tabella 5.6 riporta i rapporti di anisotropia ricavati per i due tempi di correlazione e gli intervalli di temperatura relativi per i due materiali.

	T_i (K)	T_f (K)	$D_{ }/D_{\perp}$
PA3	268	313	10
	318	328	3
	338	/	3/2
PA2	263	335	10
	345	369	5

Tabella 5.6

5.7-SPETTROSCOPIA LODESR: METODOLOGIA E RISULTATI SPERIMENTALI

Premessa

Le scale temporali caratteristiche (tipicamente $t_c > 10^{-7}$ sec.) di sonde paramagnetiche disciolte in fasi di elevata microviscosità, quali polimeri o materiali biologici, rendono difficoltosa l'utilizzazione delle spettroscopie lineari di risonanza magnetica elettronica. In particolare, i problemi incontrati in queste regioni di moto dalla normale tecnica ESR in onda continua lineare sono:

- 1) la progressiva insensibilità della forma di riga al rallentamento della dinamica della sonda paramagnetica
- 2) la complessità della analisi della forma di riga
- 3) gli effetti connessi con l'allargamento disomogeneo

Per superare queste difficoltà sono state sviluppate e riportate in letteratura (per una rapida rivista vedi D. Leporini, 1987) parecchie tecniche alternative che tuttavia, in ultima analisi, non si presentano di facile utilizzo e di elevata sensibilità.

Nel tentativo di individuare nuove metodologie di indagine impiegando tecniche in onda continua, più semplici delle impulsive, è stata provata (M. Giordano e al., 1987; 1988) non molto tempo fa, la possibilità di indagare profili di riga allargati disomogeneamente utilizzando spettroscopie di risonanza magnetica non lineare.

Tali metodologie (vedi paragrafo 2.2) si basano su uno schema di irraggiamento multiplo del campione e sulla rivelazione della sua risposta non lineare.

E' fin d'ora importante sottolineare che risposta non lineare non implica impiego di elevate potenze di irraggiamento. Le tecniche proposte, infatti, utilizzano campi risonanti di intensità tale da mantenere il sistema di spin vicino all'equilibrio termodinamico: in questo modo, sono evitati gli effetti di saturazione e l'analisi del segnale diventa più semplice. La prima interpretazione teorica delle spettroscopie non lineari in onda continua è stata sviluppata con un approccio che, tenendo conto esattamente delle interazioni radiazione-sistema di spin, descriveva in maniera fenomenologica i processi di rilassamento mediante i tempi di rilassamento longitudinale T_1 e trasversale T_2 . I risultati ottenuti, sebbene insufficienti per collegare le quantità sperimentali a quantità microscopiche caratteristiche, mostrano che la risposta non lineare del sistema può presentare aspetti interessanti. Fra i più notevoli è il filtraggio quantistico dell'allargamento disomogeneo. Questa peculiarità è di importanza fondamentale per lo studio di sistemi che presentano forme di riga allargate disomogeneamente, in particolare per lo studio della dinamica dello spin probe il cui spettro di assorbimento risente della presenza di nuclei con cui l'elettrone spaiato interagisce.

E' stato provato che la larghezza di banda di questo filtro quantistico è in relazione diretta con i processi di rilassamento spin-reticolo del pacchetto di spin (caratterizzati dal tempo di rilassamento longitudinale T_1), oltre che con le interazioni spin-spin (caratterizzati dal tempo di rilassamento trasversale T_2).

In sistemi in cui per i singoli pacchetti di spin vale $T_1 \gg T_2$, la spettroscopia non lineare fornisce una misura diretta del tempo di rilassamento longitudinale in quanto, nell'espressione del segnale i contributi del rilassamento longitudinale e quelli del rilassamento trasversale sono fattorizzati.

Le considerazioni svolte si applicano ugualmente alle spettroscopie non lineari LODESR in spazzata di frequenza e DOMESR; nel seguito, l'attenzione sarà focalizzata sulla spettroscopia LODESR che è stata utilizzata nel corso di questo lavoro di tesi per ottenere informazioni sulla dinamica delle fasi polimeriche in studio.

Metodologia ed osservazioni sulla spettroscopia LODESR in spazzata di frequenza

Il segnale LODESR in spazzata di frequenza (vedi paragrafo 4.2) è ottenuto registrando spettri LODESR in spazzata di campo magnetico per diversi valori della frequenza differenza tra le due onde trasversali.

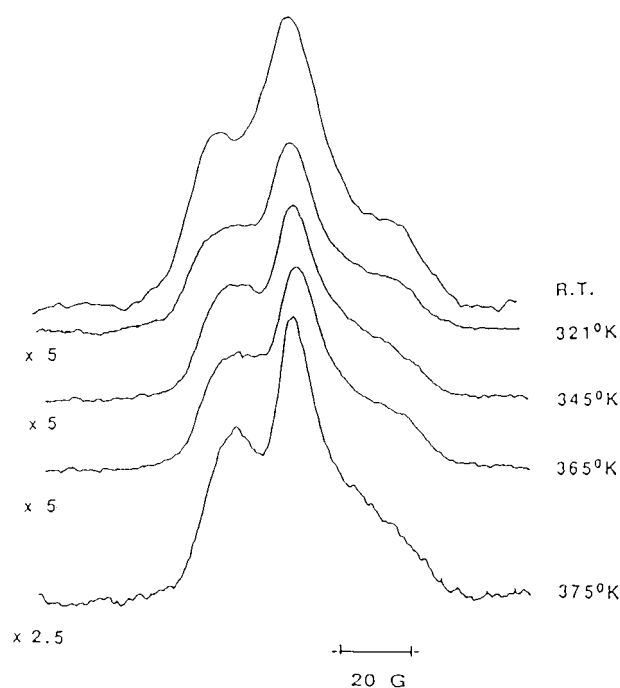


Figura 5.36 Spettri LODESR in spazzata di campo magnetico per PMC.

Le Figure 5.36 e 5.37 mostrano spettri LODESR ottenuti nella configurazione di spazzata di campo. In particolare la Figura 5.37 mostra spettri registrati a temperatura fissata al variare della distanza tra le onde irradiananti. L'intervallo di frequenze (5-200 KHz) e il passo scelto tra registrazioni successive (tipicamente 10 KHz) tengono conto dell'ordine di grandezza del tempo di rilassamento longitudinale T_1 in modo tale che, nell'intervallo di misura, la forma di riga in spazzata di frequenza possa delinearci nei suoi aspetti essenziali. Lo spettro LODESR in spazzata di frequenza viene ricavato misurando l'ampiezza del segnale in un punto specifico dello spettro in spazzata di campo e riportandone il valore in funzione della distanza D tra la frequenza delle onde w_1 e w_2 ; un best fit secondo l'espressione [4.2] permette di ricavare il valore del tempo di rilassamento longitudinale del pacchetto di spin; tale operazione è stata effettuata utilizzando un programma, disponibile nel software del computer Macintosh, che procede alla ottimizzazione dei parametri della curva utilizzando l'algoritmo di Marquardt (D.W. Marquardt, 1963). La Figura 5.38 mostra una tipica curva LODESR in spazzata di frequenza costituita dai punti sperimentali a cui è stata sovrapposta la curva di fit [4.2]. I dati sperimentali riportati sono relativi al valore di campo magnetico

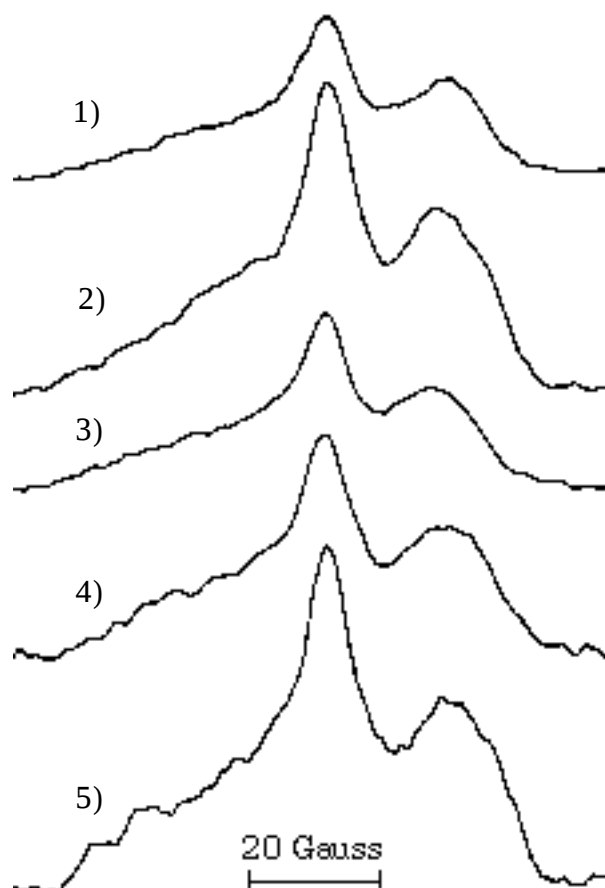


Figura 5.37 Spettri LODESR in spazzata di campo magnetico della sonda paramagnetica disciolta nel polimero PA3 registrati alla temperatura $T=55^{\circ}\text{C}$. 1) 20 KHz, 2) 50 KHz, 3) 90 KHz, 4) 130 KHz, 5) 170 KHz. Gli spettri 3, 4, 5 X 2.5. N.B.: per il calcolo dello spettro LODESR in spazzata di frequenza le ampiezze devono essere corrette per il fattore di risposta delle bobine di rivelazione.

statico in cui l'intensità della forma di riga LODESR in spazzata di campo magnetico presenta un massimo. L'accordo tra i risultati sperimentali (Figura 5.38) e la [4.2] conferma l'omogeneità della forma di riga prevista per il segnale LODESR in spazzata di frequenza $\overline{M_Z(D)}$ (M. Giordano e al., 1988 (I)), e l'adeguatezza dell'analisi dei dati sperimentali in termini dell'approccio teorico sviluppato. Il risultato, ottenuto per il punto di campo magnetico scelto per le misure dell'intensità della forma di riga LODESR, è in generale non valido in tutto il profilo dello spettro di assorbimento.

Infatti lo spettro di assorbimento in spazzata di campo, così come il profilo spettrale ESR, risulta dalla sovrapposizione dei blocchi disomogenei di assorbimento relativi al valore delle tre componenti dello spin nucleare $I_Z=0, \pm 1$.

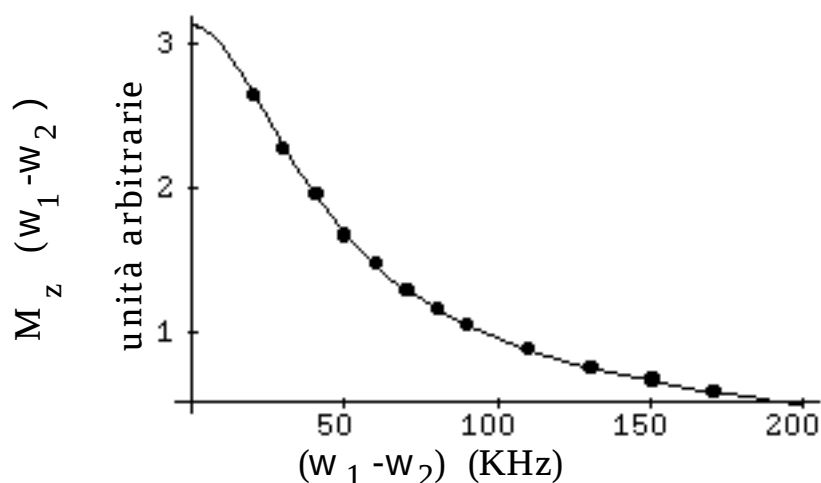


Figura 5.38 Spettro LODESR in spazzata di frequenza della sonda colestano disciolta in PA3. La curva di sovrapposizione è la [4.2] con $T_1^{-1}=31.98$ KHz.

La Figura 5.39 mostra, per i valori delle componenti principali dei tensori magnetici utilizzati nelle simulazioni ESR di questa tesi, il profilo spettrale risultante. I punti indicati in Figura 5.39 sono quelli per cui è possibile definire una esatta orientazione della sonda paramagnetica rispetto alla direzione del campo magnetico statico. In tali punti è possibile isolare un singolo pacchetto di spin caratterizzato da ben precisi valori dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 .

Nelle porzioni di spettro in cui non si ha sovrapposizione nell'assorbimento fra le diverse componenti iperfine, per ogni valore di campo magnetico statico è possibile individuare un insieme di coppie q_{ej} (Figura 2.5) delle orientazioni molecolari che contribuiscono in quel punto all'assorbimento. Allo stato attuale, non è ancora completamente chiaro se in queste zone possano essere associati singoli valori dei tempi di rilassamento trasversali e longitudinali; tuttavia, per piccole differenze nei valori delle anisotropie legate alle rotazioni (j) della molecola intorno al proprio asse, le coppie di livelli individuate scambiano rapidamente a causa dei processi di rilassamento di tipo secolare, dominanti, nell'approssimazione di moto lento, con tempi dell'ordine dei tempi di correlazione che descrivono la dinamica della sonda.

Infine, nelle porzioni di spettro di assorbimento, vedi Figura 5.39, in cui si presentano sovrapposizioni per le risonanze dei pacchetti di spin, a rigore non può essere definito un singolo tempo di rilassamento spin-reticolo a meno che l'ampiezza dei campi locali relativi ai pacchetti di spin non sia identica.

In questo lavoro di tesi le misure e le analisi relative sono state limitate al punto di massimo assorbimento del campo magnetico statico che corrisponde a molecole il cui asse è parallelo alla direzione del campo magnetico statico.

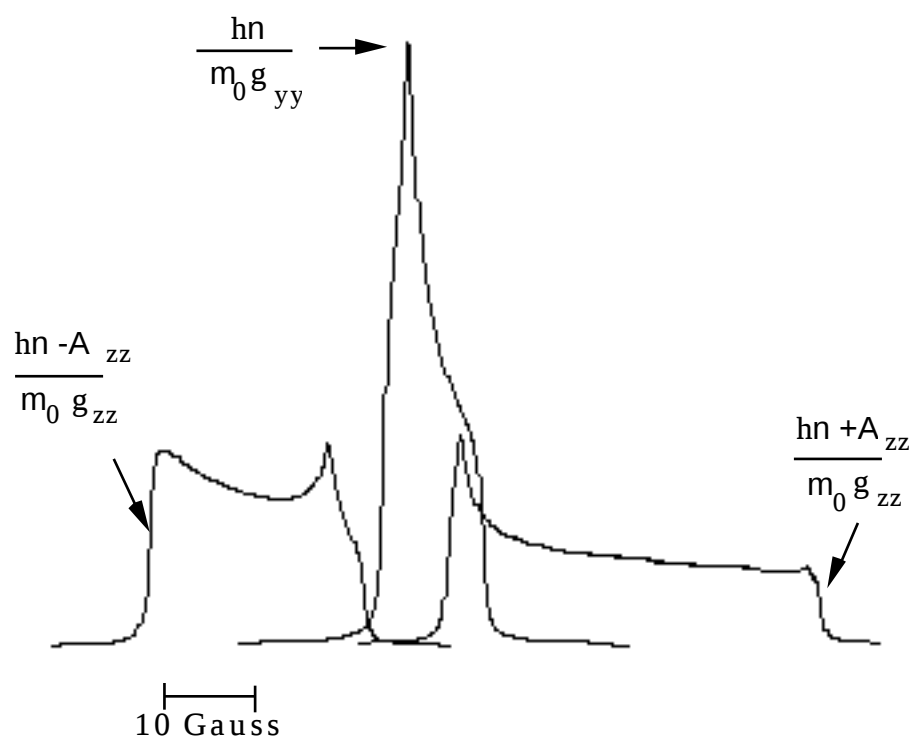


Figura 5.39 Spettro ESR in assorbimento delle componenti iperfine del sistema nitrossido. Componenti principali dei tensori magnetici in Tabella 5.4 materiale PA3. $1/T_2=0.3$ Gauss.

L'omogeneità della forma di riga LODESR in spazzata di frequenza della Figura 5.38 ha un'altra conseguenza nell'interpretazione dei risultati sperimentali. Infatti, la presenza di un unico tempo di rilassamento longitudinale implica anche, per la sonda, un'unica dinamica microscopica. Ciò significa che la molecola paramagnetica occupa un unico sito a cui è attribuibile la dinamica microscopica della sonda. Tale risultato è stato utilizzato nel paragrafo 5.6 per l'interpretazione dei risultati sperimentali in regime di moto lento.

La necessità di collegare il valore del tempo di rilassamento longitudinale T_1 ai tempi di correlazione che definiscono la dinamica della molecola, e quindi ai valori della microviscosità incontrata dalla sonda paramagnetica, è soddisfatta dall'introduzione di un modello quantitativo semplificato ETLS e dai risultati di una teoria rigorosa che prende le mosse dall'equazione stocastica di Liouville sviluppata per un sistema di spin $S=1/2$ (C. Donati e D. Leporini, 1991).

Il segnale LODESR di sistemi paramagnetici nitrossidi in regime di moto lento: un semplice approccio

Recentemente (C. Donati e D. Leporini, 1991), la necessità di collegare le informazioni macroscopiche ricavate dalle spettroscopie non lineari con le proprietà dinamiche microscopiche della sonda paramagnetica in soluzione ha condotto allo sviluppo di un approccio teorico in grado di rendere conto dell'interazione del sistema di spin con il bagno termico a livello non più fenomenologico. La teoria si applica in modo generale a sistemi in cui (Figura 5.40) l'effetto dell'accoppiamento V spin-radiazione può essere trattato in modo perturbativo: questo è il caso di molte spettroscopie di interesse, compreso il LODESR, che sondano il sistema in studio con campi relativamente deboli.

In tali ipotesi, la risposta del sistema, ricavata trattando in modo quantomeccanico rigoroso tutti i termini della Hamiltoniana del sistema, risulta fattorizzata a qualunque ordine perturbativo in V in un contributo dipendente dalla radiazione incidente e un contributo, che racchiude tutte le informazioni sulla dinamica del sistema, relativo al sistema di spin ed al bagno termico: questo risultato si presenta come una generalizzazione della Teoria della Risposta Lineare (R. Kubo, 1957).

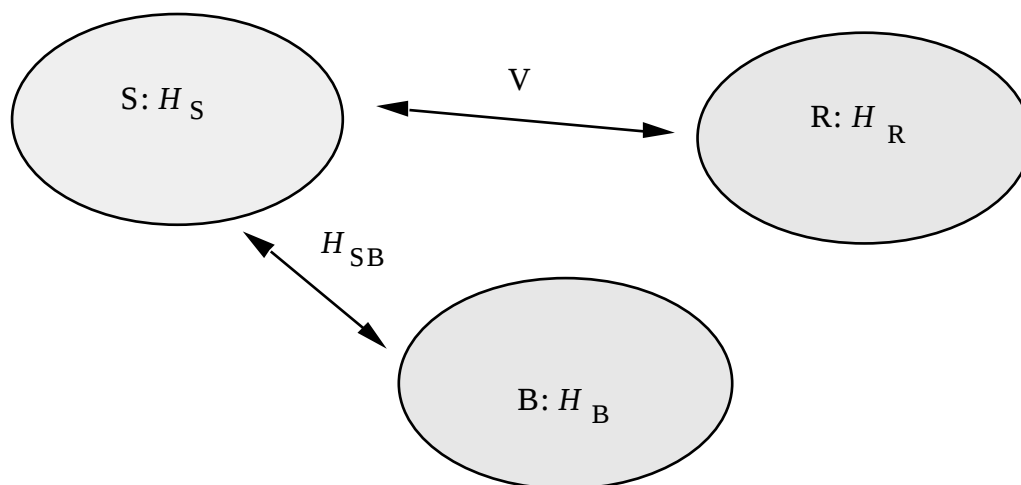


Figura 5.40 Rappresentazione schematica del sistema di interesse

La possibilità di effettuare una tale separazione, permette di individuare in modo chiaro i termini influenzati dalla dinamica reticolare e quindi da un eventuale modello stocastico adottato per la sua descrizione. Infatti, analogamente al caso

della teoria sviluppata per la spettroscopia ESR lineare (vedi paragrafo 2.1), una descrizione quantomeccanica rigorosa delle variabili di reticolo è di fatto impossibile. Nell'ambito quindi della Teoria dell'equazione Stocastica di Liouville (R. Kubo, 1967, 1969 a) b)), è stato provato (C. Donati e D. Leporini, 1991) che la teoria sviluppata permette di scrivere espressioni analitiche per la forma di riga LODESR. In particolare, risultati semplici sono ottenuti per un sistema di spin $S=1/2$, con g a simmetria assiale ed in assenza di interazione iperfine.

Nel caso di campi locali piccoli rispetto alla frequenza di Larmor (condizione usuale per la spettroscopia in banda X) la risposta del sistema è fattorizzabile in una parte di tipo longitudinale ed una di tipo trasversale. La componente longitudinale alla frequenza differenza $\omega_1 - \omega_2$ ha la stessa espressione formale già trovata in I

$$\overline{M_z}(D) = I(\omega_0 \pm \omega_1; \omega_0 \pm \omega_2) \frac{T_1^*}{\sqrt{[(\omega_1 - \omega_2)T_1^*]^2 + 1}} \quad [5.2]$$

Da notare che l'espressione [5.2] altro non è che la trasformata di Laplace della risposta di un sistema di spin ad un impulso p ; T_1^* rappresenta la costante di tempo caratteristica del recupero della magnetizzazione longitudinale ed è in generale diversa dal tempo che compare nel fattore di saturazione $g^2 H_1^2 T_1 T_2$ presente nell'espressione dell'assorbimento in risonanza magnetica (A. Abragam, 1961). Ovviamente per un sistema di spin $S=1/2$ i tempi che caratterizzano questi diversi processi di rilassamento longitudinali risultano identici. Nel seguito noteremo con T_1 la costante tempo T_1^* . La teoria inoltre fornisce, in regime di moto lento, la seguente espressione per il tempo di rilassamento longitudinale T_1 :

$$\frac{1}{T_1} = g^2 \langle DH^2 \rangle \frac{t_c}{1 + \omega_0^2 t_c^2} \quad [5.3]$$

L'identità tra l'espressione in [5.3] e quella fornita dalla teoria di Redfield (A. Abragam, 1961) non è sorprendente osservando che nei regimi di moto lento continua a valere la separazione di scala fra tempi macroscopici longitudinali e quelli microscopici.

Analoghe trattazioni sono in corso di sviluppo per sistemi paramagnetici di tipo nitrossido. Tuttavia, la necessità di interpretare i risultati sperimentali ottenuti dalla spettroscopia LODESR in spazzata di frequenza di sonde paramagnetiche di tipo nitrossido disciolte in sistemi polimerici in regime di moto lento ha condotto a

discutere un modello quantitativo in grado di ridurre il problema della forma di riga del probe in questione a quello di una specie fittizia a spin $S=1/2$ (Equivalent Two-Level System).

La base del modello è fornita da un'analisi semplificata basata su appropriate equazioni di evoluzione delle popolazioni dei livelli di energia individuati da una precisa orientazione della sonda paramagnetica. Infatti, per il caso dei regimi di moto lento presi in esame, ci si aspetta che le coerenze rilassino rapidamente al loro valore di equilibrio termodinamico (grossolanamente perchè $T_1 \gg T_2$, o anche perchè la densità spettrale dei campi magnetici locali dei termini secolari (adiabatici) risulta maggiore di quella relativa ai termini pseudosecolari e non secolari) così da poterle trascurare nella equazione pilota della matrice densità (C. Cohen-Tannoudij e al., 1988). Lo schema dei livelli relativi alla specie paramagnetica per una singola coppia di angoli q e j di Eulero vedi Figura 2.5 sono mostrati in Figura 5.41.

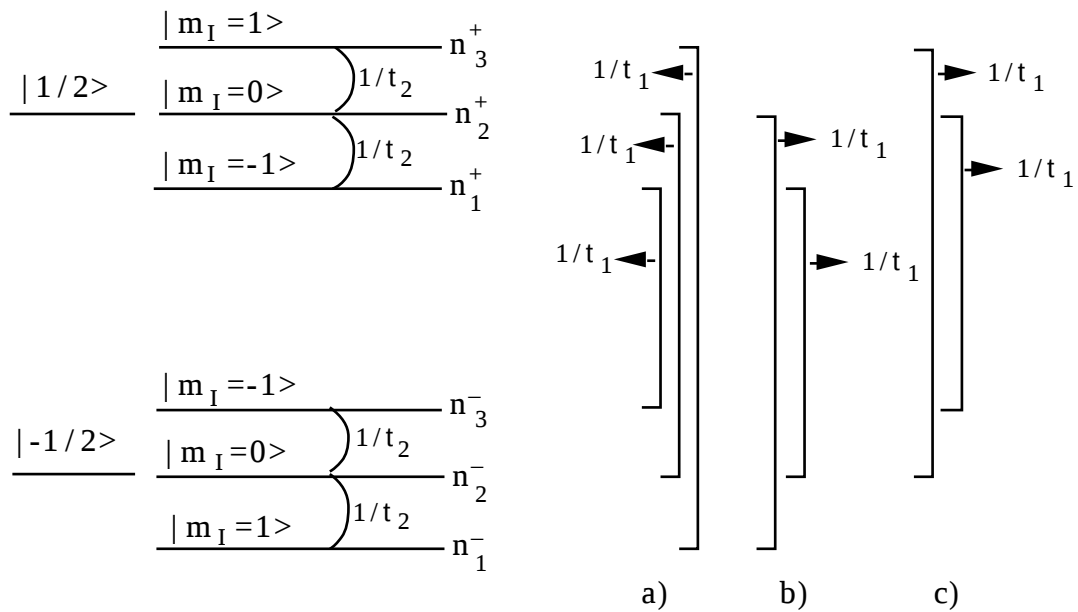


Figura 5.41 Schematizzazione del modello semplificato adottato per il calcolo delle equazioni di evoluzione delle popolazioni dei livelli del pacchetto di spin. Ad ognuna delle transizioni indicate sono interessati (con peso 1) i termini: a) S_- , S_+ , S_-I_z , S_+I_z ; b) S_+I_- , S_-I_+ ; c) S_-I_- , S_+I_+ della Hamiltoniana di spin.

Ogni livello del tripletto iperfine ha la possibilità di effettuare scambi di energia intratripletto con un tempo caratteristico t_2 , ed intertripletto con un tempo caratteristico t_1 . La soluzione del sistema di equazioni di velocità prevede il

recupero della magnetizzazione longitudinale M_z come la somma di due processi: uno che agisce sulla popolazione del singolo livello, l'altro direttamente sulla popolazione del tripletto. L'assunzione semplificatrice di attribuire lo stesso valore t_1 al tempo di rilassamento intertripletto e t_2 al tempo di rilassamento intratripletto, oltre che essere plausibile sulla base dell'ampiezza dei campi locali che presiedono ai processi di rilassamento fra le singole coppie di livelli, è irrilevante ai fini di poter sostituire il sistema di livelli di Figura 5.41 con quelli di un sistema magnetico con uno spin fittizio $S=1/2$ (Equivalent Two Level System) nel caso in cui i processi di rilassamento intratripletto siano molto più rapidi di quelli intertripletto. In sistemi in regime di moto lento ciò è assicurato dal rapporto fra le intensità della densità di potenza dei campi locali dovuti ai termini pseudosecolari alla frequenza iperfine e dei termini non secolari alla frequenza di Larmor: in questi sistemi il valore di $1/t_2^a 1/t_c$ è circa 10^4 volte più grande di $1/t_1$. Utilizzando il modello ETLS e i risultati ottenuti per uno spin $S=1/2$ dall'approccio teorico rigoroso e dalle equazioni di velocità delle popolazioni, T_1 può essere espresso come

$$T_1^{-1} = 6.67 \text{ g}^2 \langle DH^2 \rangle J(\omega_0) \quad [5.4]$$

dove $J(\omega_0)$ è la parte reale della densità spettrale, calcolata alla frequenza ω_0 di Larmor, dei campi magnetici fluttuanti che modulano il sistema di spin equivalente con ampiezza quadratica media $\langle DH^2 \rangle$.

In particolare, l'espressione di $J(\omega_0)$ per un moto diffusionale isotropo della sonda paramagnetica è

$$J(\omega_0) \approx \frac{t_c}{1 + \omega_0^2 t_c^2} \approx (\omega_0^2 t_c)^{-1} \quad [5.5]$$

Una misura di tempo di rilassamento longitudinale permette quindi di accedere in maniera diretta alla valutazione del tempo di correlazione riorientazionale della sonda paramagnetica senza ricorrere a pesanti codici numerici come accade per la simulazione di spettri di assorbimento ESR.

Più in generale, nel caso di tensori di diffusione riorientazionale a simmetria assiale, la relazione fra il tempo di rilassamento spin reticolo e i tempi microscopici caratteristici della sonda è, per $\omega_0^2 t_c^2 \gg 1$

$$\frac{1}{T_1} = g^2 \langle DH_{||}^2 \rangle \frac{1}{t_{||}} + g^2 \langle DH_{\perp}^2 \rangle \frac{1}{t_{\perp}} \quad [5.6]$$

Ampiezze uguali dei campi magnetici fluttuanti relativi alle riorientazioni molecolari intorno all'asse lungo e perpendicolarmente ad esso, permettono di recuperare la proporzionalità fra T_1 e $t_c = t_{||} t_{\perp} / (t_{||} + t_{\perp})$.

Questa condizione è sicuramente realizzata nel punto di campo magnetico dove si ha la massima intensità del segnale LODESR in spazzata di campo; data inoltre la grande anisotropia del tensore di diffusione riorientazionale caratterizzante il moto della sonda paramagnetica impiegata nelle misure in questo lavoro di tesi, si ha

$$t_c \approx t_{||} \quad [5.7]$$

La Figura 5.42 mostra il confronto fra i valori del tempo di correlazione riorientazionale della sonda paramagnetica intorno al proprio asse di simmetria ottenuta mediante simulazioni ESR di moto lento ed il tempo di rilassamento longitudinale ottenuto da misure LODESR in spazzata di frequenza in un intervallo di temperatura intorno a T_g .

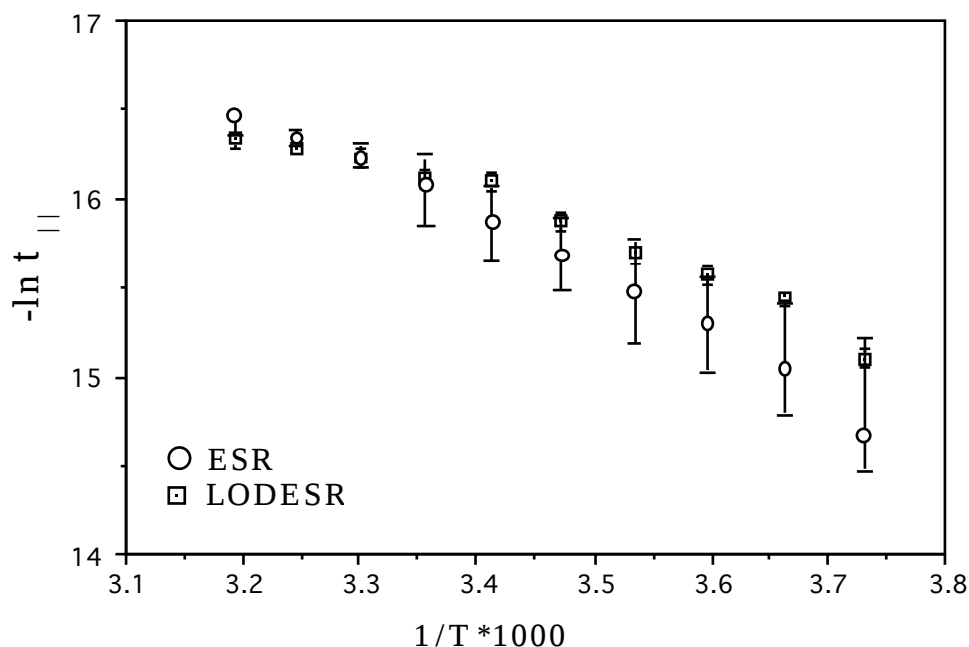


Figura 5.42 Confronto dei tempi di correlazione della sonda paramagnetica disciolta in PA3 ottenuti mediante la spettroscopia ESR e la spettroscopia LODESR.

La Figura mostra l'evidente difficoltà incontrata quando si vogliono estrarre

informazioni dinamiche nei regimi di moto più lenti mediante la spettroscopia lineare.

Caratterizzazione di fasi polimeriche liquido cristalline

La prima caratterizzazione (L. Andreozzi e al., 1989) di una fase polimerica impiegando la spettroscopia LODESR è stata effettuata sul polimero liquido cristallino a catena principale PMC (vedi paragrafo 5.1). Il campione, preparato secondo la procedura standard, in concentrazione moli spin probe/moli monomeriche 10^{-2} è stato studiato in fase macroscopicamente isotropa.

Tipici spettri registrati nella configurazione LODESR in spazzata di campo magnetico sono mostrati in Figura 5.36. Le variazioni della forma di riga quando la temperatura θ viene variata attorno alla temperatura di fusione, riflettono le profonde modifiche che avvengono nella dinamica della fase. Tuttavia, in questa configurazione sperimentale, la spettroscopia LODESR incontra le usuali difficoltà connesse con l'allargamento disomogeneo della riga di assorbimento (vedi formula [2.13]) e informazioni quantitative sono di difficile accesso.

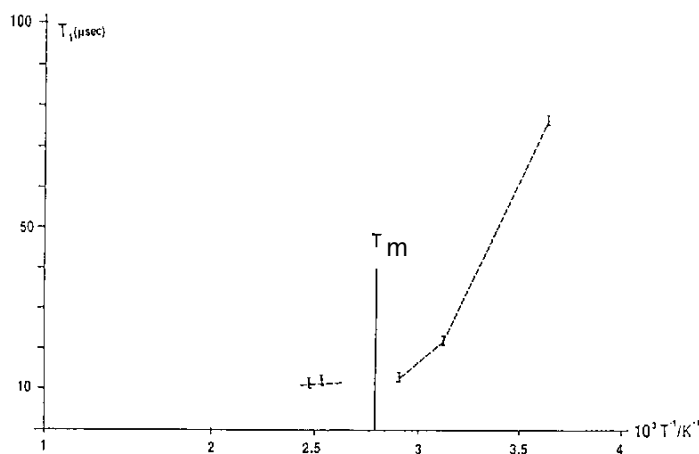


Figura 5.43 Andamento di T_1 in funzione della temperatura per colestano in PMC

Misure LODESR nella configurazione in spazzata di frequenza sono state effettuate per diversi valori di temperatura variando il valore di $D = |W_1 - W_2|$ tra 27 KHz e 207 KHz in passi di 20 KHz. Il valore di $1/T_1$ ottenuto per il valore di campo magnetico che massimizza il segnale LODESR è stato riportato nel grafico di Figura 5.43 in funzione della temperatura. La Figura mostra come zone di diversa dinamica

riorientazionale legate alle differenti fasi termodinamiche della matrice polimerica vengano caratterizzate da corrispondenti variazioni dell'andamento di T_1 .

Queste prime osservazioni hanno rappresentato l'avvio di una serie di misure più accurate dell'andamento del tempo di rilassamento spin-reticolo in funzione della temperatura e della storia termica cui il campione era sottoposto. Lo sviluppo del modello ETLs, già illustrato, ha permesso di chiarire la relazione tra il tempo di rilassamento macroscopico T_1 e i tempi di correlazione e quindi la dipendenza della microviscosità incontrata dalla sonda paramagnetica dal trattamento termico subito dalla matrice polimerica ospite. Tali misure sono state affiancate da misure di calorimetria differenziale che, evidenziando la presenza di fasi cristalline e permettendo di valutare il grado relativo di cristallizzazione in funzione del processo di invecchiamento della matrice, hanno contribuito a chiarire il tipo di informazione che può essere estratto dallo studio del comportamento della sonda paramagnetica. Infatti mentre la calorimetria differenziale permette di rivelare, nei limiti della sua sensibilità, la presenza delle varie fasi termodinamiche, la misura del tempo di rilassamento spin-reticolo fornisce informazioni sulla dinamica della sonda nella fase amorfa e l'influenza su di essa delle fasi coesistenti.

Il campione studiato è il polimero a catena laterale PA3, preparato in fase macroscopicamente isotropa, secondo la procedura standard, contenente una concentrazione moli spin probe/moli monomero di 10^{-2} . In Figura 5.44 (L. Andreozzi e al., 1991 a) e b)) è riportato l'andamento del tempo di rilassamento T_1 in funzione della temperatura per un campione sottoposto ad una storia termica che minimizza gli effetti di crescita cristallina nella fase amorfa (quench). In particolare, l'intervallo di temperature interessato si estende attraverso la temperatura di transizione vetrosa T_g mantenendosi al di sotto della temperatura di fusione della fase polimerica.

La dipendenza mostrata da T_1 in Figura 5.44 non è riproducibile mediante una semplice legge alla Arrhenius né da una legge di doppia attivazione in grado di rendere conto di due meccanismi attivati termicamente con valori di soglia differenti.

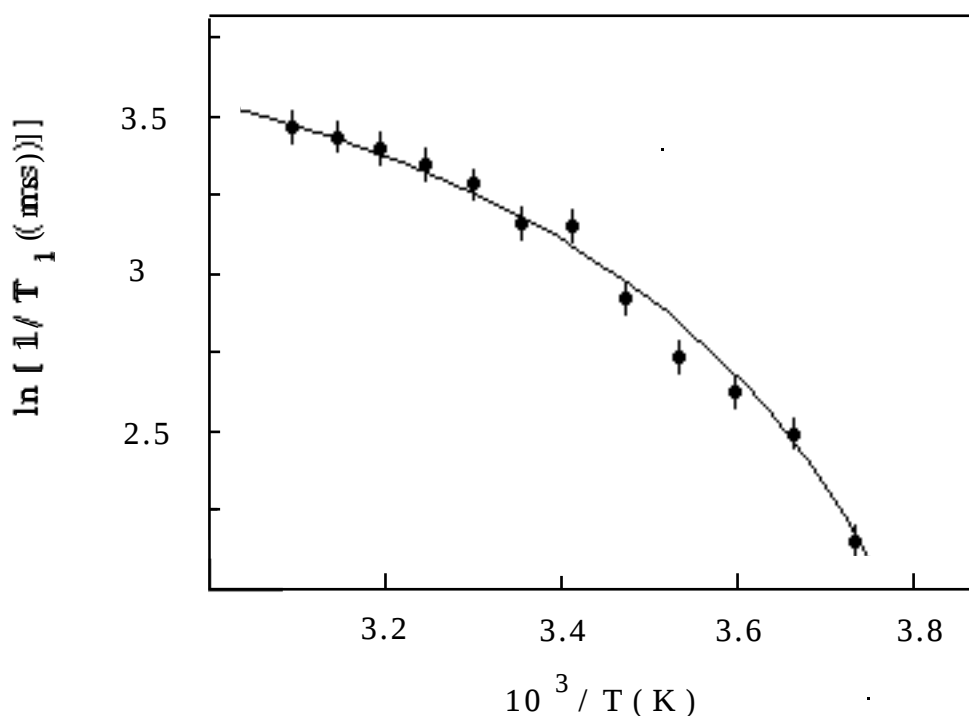


Figura 5.44 Andamento di T_1 con la temperatura per la sonda paramagnetica disciolta in PA3 sottoposto alla storia termica che minimizza la crescita cristallina. Curva di sovrapposizione dalla [1.1] e [5.3]

La curva di sovrapposizione, riportata in Figura 5.44 che appare essere in buon accordo con i risultati sperimentali, è stata ricavata dall'equazione [1.1] (legge di Vogel-Fulcher) che esprime l'andamento dei tempi di correlazione in funzione della temperatura per sistemi vetrosi:

$$t = t_0 \exp \left[\frac{\hat{E}_A}{R(T - T_\bullet)} + \frac{b}{T - T_\bullet} \right] \quad [1.1]$$

In particolare, i risultati del best fit forniscono un valore di $T_\bullet$ tale che $T_g - T_\bullet = 55 \text{ K}$, in accordo con i valori generalmente incontrati in letteratura (J.D. Ferry, 1980). Il valore del parametro b è stato messo in relazione con la rigidità della catena polimerica (A.A. Miller, 1968, 1978); il valore ricavato nel nostro caso è $b = 120 \text{ K}$, più piccolo del valore medio generalmente incontrato nei sistemi polimerici (800 K). Tuttavia, diversamente da $T_\bullet$, il parametro b è influenzato dall'interazione sonda-polimero che non è così forte poichè la sonda si posiziona negli spazi liberi della struttura amorfa. In termini intuitivi l'immagine che emerge dai risultati sopra riportati è quella di una sonda paramagnetica in libera diffusione all'interno

di gabbie formate dalla catena principale e da quelle laterali. Le variazioni del volume di queste gabbie, lineari con la temperatura (equazione [1.5]), determinano la dinamica della sonda; da notare inoltre che, nella regione di bassa temperatura, la mobilità della sonda in matrici a contenuto molto basso di nuclei cristallini è più alta di quella in cui il contenuto policristallino è superiore (vedi Figura 5.45).

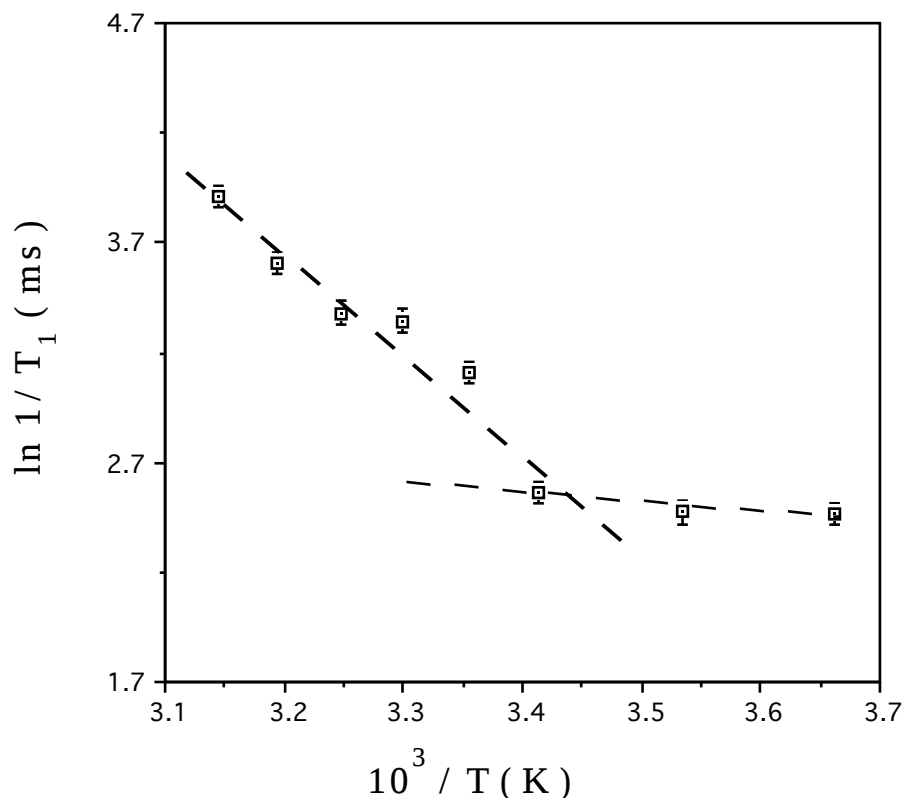


Figura 5.45 Andamento di T_1 con la temperatura per la sonda paramagnetica disciolta in PA3 invecchiato. Curva di sovrapposizione dalla [5.8]

Il rilassamento magnetico presenta variazioni significative quando lo stesso campione PA3 viene sottoposto ad un processo di invecchiamento mantenendolo a temperatura ambiente (L. Andreozzi e al., 1991 a): la Figura 5.45 mostra i risultati ottenuti per un periodo di invecchiamento di circa 10 giorni. All'aumentare della temperatura si osserva, nell'intorno della temperatura di transizione vetrosa, un forte decremento di T_1 , associato ad un comportamento qualitativamente differente con il variare della temperatura. In particolare, i risultati sperimentali sono ben riprodotti adottando un meccanismo di doppia attivazione del tipo:

$$\frac{1}{t_c} = \frac{1}{t_{1.}} \exp \left(- \frac{DE_1}{T} \right) + \frac{1}{t_{2.}} \exp \left(- \frac{DE_2}{T} \right) \quad [5.8]$$

Le pseudoenergie calcolate dalle pendenze della spezzata di Figura 5.45 corrispondono alle energie di attivazione di 36.8 KJ/mole e 3.34 KJ/mole. Tali valori risultano dell'ordine di grandezza delle energie di attivazione incontrate in sistemi polimerici riportate in letteratura (K.H. Wassmer e al., 1985; G.G. Cameron, 1989).

La presenza di un significativo contenuto di centri policristallini sembra indurre una maggiore rigidità nella componente amorfa della matrice polimerica ed una più alta microviscosità al moto della sonda paramagnetica; l'aumento della temperatura attiva moti molecolari indipendenti delle catene polimeriche di crescente energia di attivazione provocando violente variazioni del "volume sentito" dalla sonda paramagnetica.

Le misure di calorimetria differenziale a scansione sono state effettuate sullo stesso materiale in modo da riprodurre il più fedelmente possibile la storia termica cui corrispondono gli andamenti delle Figure 5.44 e 5.45. La Figura 5.46 presenta le scansioni DSC di interesse specifico nella determinazione dello stato della matrice polimerica da un punto di vista microscopico. La parte a) della Figura mostra la scansione DSC per un campione sottoposto a un quench (-320 K/min). In tal caso sono presenti strutture che indicano la presenza della transizione vetrosa e il picco di isotropizzazione. La sensibilità dello strumento DSC ($4.18 \cdot 10^{-2} \text{ J/gr}$) non rivela porzioni cristalline nella matrice (analoghi risultati fino a quench di -20 K/min). La registrazione b) è effettuata dopo raffreddamento dal fuso isotropo del polimero liquido cristallino con la velocità -1 K/min utilizzata nell'operazione di quench del campione posto in cavità durante le misure LODESR. Nel nostro caso questa situazione sperimentale corrisponde a quella riportata in Figura 5.44. E' possibile notare, da una semplice osservazione della struttura della scansione, il permanere della transizione vetrosa e tuttavia l'insorgere di un picco di fusione ad indicare, per queste velocità di raffreddamento, lo sviluppo di un certo grado di cristallinità della fase. In particolare, una valutazione del grado di cristallizzazione relativamente ad un campione invecchiato per 6 mesi a 298 K (caso e) $\Delta H_m = 6.25 \text{ KJ/mol}$ (una valutazione assoluta richiederebbe la misura dell'entalpia di fusione per il monocristallo vedi capitolo 1 pag 31) è ottenibile dal rapporto delle entalpie di fusione. Nel caso b) ($\Delta H_m = 0.226 \text{ KJ/mol}$) il risultato fornisce un grado di cristallizzazione relativo del 3.6%; nel caso presentato nella parte c) ($\Delta H_m = 4.06 \text{ KJ/mol}$) della Figura, che si riferisce al campione invecchiato per 10 giorni a 298 K, si ottiene un grado di cristallinità relativo del 65%.

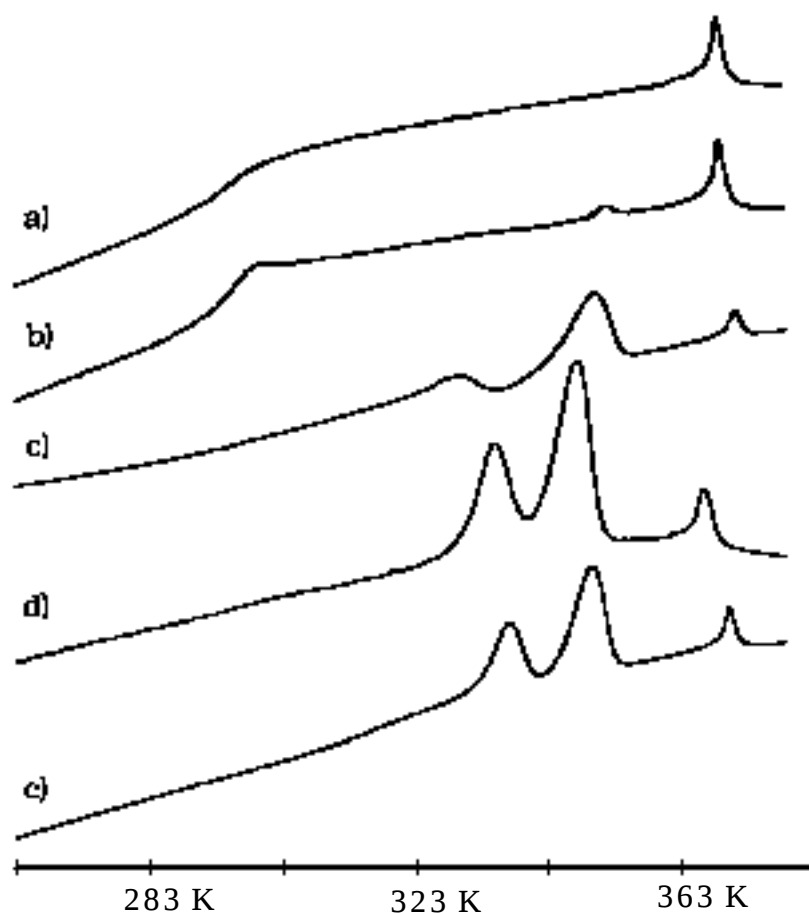


Figura 5.46 Materiale PA3: curve DSC di interesse. a) dopo quench, b) dopo raffreddamento a 1K/min., c) dopo invecchiamento di 10 giorni a 298 K (amplificazione 3), d) dopo invecchiamento di 1 mese a 298 K, e) dopo invecchiamento di 6 mesi a 298 K (amplificazione 0.6)

La Figura 5.47 presenta il confronto tra gli andamenti del T_1 relativi al campione: a)vetroso, b) invecchiato, per un intervallo di temperatura che si estende fino alla fase isotropa del sistema mesogeno. I grafici riportati, in particolare, possono essere idealmente suddivisi in tre regioni: la parte relativa alle Figure 5.44 e 5.45, la zona che compete alle temperature superiori alla temperatura di fusione e una zona intermedia. L'analisi e l'interpretazione dei dati effettuate nel corso di questa tesi si sono focalizzate sulle proprietà diffusionali della sonda nell'intorno di T_g . Per ciò che riguarda la zona di più elevate temperature un esame comparativo degli andamenti di T_1 per i due campioni mostra che, a partire dalle zone di temperatura superiori a T_m , si instaura un nuovo regime dinamico in cui è osservata una debole dipendenza del T_1 dalla temperatura, identica per i due campioni sottoposti alle differenti storie termiche.

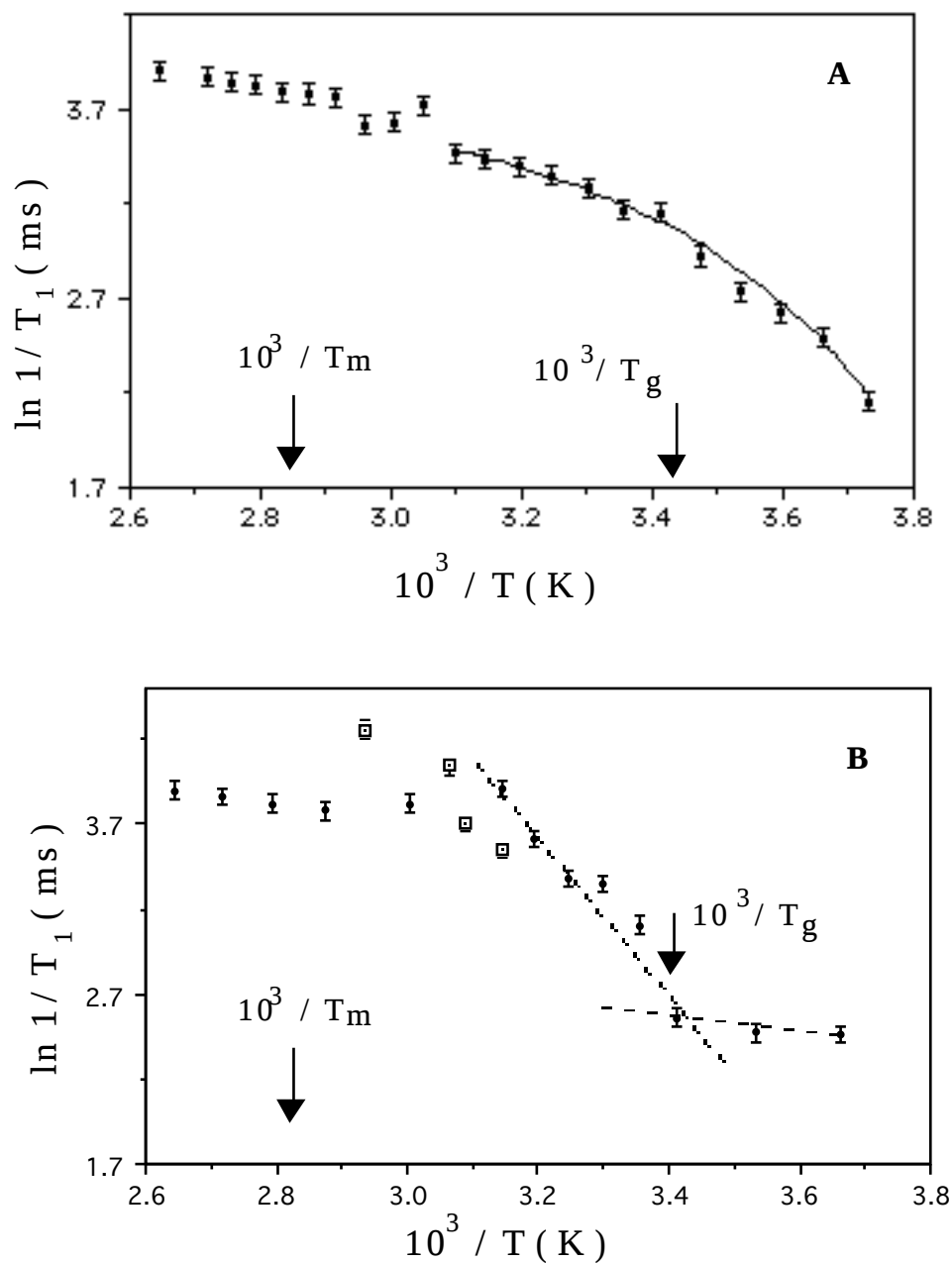


Figura 5.47 Confronto tra gli andamenti di T_1 in funzione della temperatura nel caso di campione A: vetroso, B: invecchiato 10 giorni a 298 K. Nel grafico B sono riportati anche i dati ($\square$) per un campione invecchiato 15 giorni alla stessa temperatura

Ciò può essere compreso osservando che per $T > T_m$ è presente la fase nematica del polimero che non dipende, nelle sue caratteristiche microscopiche, dalla storia termica subita dal campione. Il rilassamento magnetico risulta pilotato dalla

natura mesogena della fase, che si traduce nelle deboli variazioni osservate nei valori di T_1 . In particolare, tale andamento è schematicamente ascrivibile all'opposto andamento che presentano al variare della temperatura le intensità dei campi locali di molecole con asse lungo parallelo al campo magnetico esterno e la viscosità (μt_c). Infatti, l'ampiezza quadratica media del campo locale $\langle DH^2 \rangle$ di una molecola orientata nella direzione del campo magnetico esterno ($q=0$) in presenza di parametro d'ordine $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=1$ è valutabile approssimativamente come la metà di quella presente nel caso $\langle P_2 \rangle_{\text{micro}}=0$. D'altra parte, i risultati riportati in letteratura (S. Chandrasekhar, 1977; E. Meirovitch e al., 1982) mostrano che le viscosità variano di un fattore due nell'intervallo di temperature in cui è presente la mesofase. Questi contributi si bilanciano approssimativamente nell'espressione di T_1 [5.4] risultando quindi nella debole variazione di T_1 osservata.

Una zona interessante è quella di temperature intermedie: tale intervallo si presenta particolarmente sensibile alla natura semicristallina della matrice polimerica ospite come può essere osservato nella Figura 5.47 b) a cui è stato sovrapposto il differente andamento di T_1 misurato per un campione invecchiato a 298 K per 15 giorni (grado di cristallizzazione relativo: intermedio tra casi c) 65% e d) 85% della Figura 5.46). Tale risultato può aprire un ulteriore campo di indagine.

I risultati ottenuti con la spettroscopia LODESR in spazzata di frequenza evidenziano le possibilità di questa tecnica nell'estrarre informazioni sui processi dinamici anche nei regimi di moto più lento. In particolare la spettroscopia LODESR si prospetta come una efficace metodologia per lo studio di sistemi a dinamica rallentata. L'uso di sonde paramagnetiche ha permesso inoltre di verificare la legge caratteristica della diffusione di molecole in fasi amorfe.

5.8-CONCLUSIONI

Nel corso di questa tesi sono state sviluppate le basi per lo studio di materiali caratterizzati da elevate microviscosità, in particolare l'attenzione è stata rivolta ai materiali polimerici liquido cristallini che, allo stato attuale, rivestono particolare interesse per indagini sia di tipo fondamentale che applicativo.

Lo studio è stato condotto precipuamente con tecniche di risonanza magnetica elettronica lineare e non lineare, affiancato tuttavia da caratterizzazioni di

microscopia ottica e di calorimetria differenziale a scansione. Queste ultime hanno fornito informazioni sulla natura mesogena della fase polimerica e risposte di tipo quantitativo sul suo comportamento microscopico (grado di cristallinità) in funzione della storia termica a cui sono state sottoposte.

Sono state condotte indagini di tipo macroscopico studiando le proprietà orientazionali e riorientazionali delle fasi liquido cristalline polimeriche. I risultati hanno fornito metodologie per orientare con elevati campi magnetici statici piccoli campioni di materiale e hanno mostrato che le fasi liquido cristalline polimeriche in studio seguono leggi di riorientazione analoghe a quelle dei cristalli liquidi di basso peso molecolare.

La preliminare messa a punto di un programma di simulazione di spettri ESR in regime di moto ultralento e il test di un programma di simulazione di spettri ESR in regime di moto lento, hanno permesso di estrarre dalla spettroscopia ESR lineare informazioni di tipo statico e dinamico sulle proprietà della sonda paramagnetica disciolta nella matrice di interesse. In particolare sono stati misurati i valori dei tensori magnetici della sonda paramagnetica nonché il valore dei tempi di correlazione riorientazionale insieme al valore della loro anisotropia per vari intervalli di temperatura e l'andamento con la temperatura del parametro d'ordine microscopico per campioni macroscopicamente completamente orientati. Nel corso di tali misure inoltre si sono compresi i problemi relativi allo studio della forma di riga ESR di sistemi polimerici liquido cristallini ed è stata verificata la progressiva insensibilità della spettroscopia ESR lineare al graduale rallentamento del moto molecolare.

Misure di risonanza paramagnetica non lineare hanno confermato la peculiarità della tecnica LODESR in spazzata di frequenza; questa spettroscopia è stata in grado di superare le difficoltà incontrate dall'ESR nei regimi di moto lento. In particolare, è stata dimostrata la possibilità di accedere direttamente alle informazioni dinamiche microscopiche del sistema di interesse attraverso semplici misure di larghezza di riga anche in sistemi magnetici relativamente complessi come i nitrossidi. I risultati ottenuti per le misure di tempo di rilassamento longitudinale in campioni sottoposti a differenti storie termiche hanno inoltre evidenziato la possibilità di distinguere, attraverso la spettroscopia LODESR, il carattere locale o cooperativo dei processi che pilotano il rilassamento magnetico.

I risultati ottenuti nello svolgimento di questa tesi appaiono un presupposto

indispensabile per lo sviluppo di studi sistematici e indirizzati sul comportamento e le proprietà di matrici polimeriche liquido cristalline. Più in generale, le metodologie sviluppate si applicano ad una classe più vasta di materiali e non sono limitati alla tecnica dello spin probe qui utilizzata.

APPENDICE

Nella Tabella sono riportati i valori di $2A_{zz}$ misurati dagli spettri teorici in funzione del valore del coefficiente di diffusione $D_{||}$, del rapporto di anisotropia $D_{||}/D_{\perp}$ del moto riorientazionale e del valore della larghezza di riga residua $1/T_2$ del pacchetto di spin. Le simulazioni sono state effettuate utilizzando i valori delle componenti principali dei tensori magnetici relativi al materiale PA3 riportate in Tabella 5.4.

$D_{ }$ (GAUSS)	$D_{ }/D_{\perp}$	$1/T_2$ (GAUSS)	$2A_{zz}$ (GAUSS)
0.01	1	0.0	66.35
0.01	1	2.0	67.00
0.01	1	3.1	66.69
0.02	10	2.0	67.12
0.02	7	2.0	67.06
0.02	5	2.0	66.79
0.02	1	0.0	66.16
0.02	1	2.0	66.61
0.02	1	3.1	66.10
0.03	10	2.0	66.81
0.04	10	2.0	66.83
0.05	10	2.0	66.66
0.06	10	2.0	66.49
0.09	10	2.0	65.96
0.10	10	2.0	65.82
0.10	1	0.0	64.45
0.10	1	2.0	65.06
0.10	1	2.6	65.36
0.10	1	3.1	65.26
0.12	10	2.0	65.78
0.21	10	2.0	65.01
0.30	10	2.0	64.80
0.31	10	2.0	64.23
0.31	10	2.5	64.74
0.33	10	2.5	64.39

$D_{ }$ (GAUSS)	$D_{ }/D_{\perp}$	$1/T_2$ (GAUSS)	$2A_{zz}$ (GAUSS)
0.36	10	2.0	64.34
0.37	7	2.5	64.16
0.37	5	2.5	63.72
0.40	10	2.0	64.20
0.40	7	2.5	63.78
0.40	5	2.5	63.51
0.45	10	2.5	63.67
0.51	10	2.5	63.17
0.57	10	2.0	52.59
0.60	5	2.5	63.36
0.60	3	2.0	61.71
0.66	10	2.0	62.71
0.69	10	2.0	62.50
0.72	10	2.0	62.42
0.84	10	2.0	61.85
0.99	10	2.0	61.19
1.0	10	2.0	61.19
1.0	7	2.0	60.91
1.0	5	2.0	60.67
1.0	3	2.0	60.63
1.0	1.5	2.0	58.40
1.0	1	2.0	60.96
1.1	5	2.5	60.21
1.1	3	2.5	59.44
1.2	7	2.0	59.89
1.2	5	2.0	59.66
1.2	3	2.5	58.96
1.2	3	3.5	58.59
1.2	1.5	2.5	57.47
1.2	1.5	3.5	57.22
1.3	5	2.0	59.17
1.3	5	2.5	59.32

$D_{ }$ (GAUSS)	$D_{ }/D_{\perp}$	$1/T_2$ (GAUSS)	$2A_{zz}$ (GAUSS)
1.3	1.5	2.5	56.79
1.3	1.5	3.5	56.51
1.4	3	2.5	57.98
1.4	3	3.5	57.50
1.4	1.5	2.5	55.75
			(int 34.28)
1.4	1.5	3.5	55.75
			(int 34.44)
1.5	5	2.0	58.92
1.5	3	2.0	57.50
1.5	1.5	2.0	55.26
1.5	1	2.0	52.53
1.6	1.5	2.5	55.28
			(int 35.04)
1.9	3	2.5	56.35
2	7	3.5	56.12
2	5	3.5	55.56
2	1.5	2.5	50.58
			(int 32.88)
3	7	0.0	51.64
3	7	3.5	50.94
3	7	2.5	51.31
3	5	2.0	49.12
3	3	2.0	47.06
3	1	2.0	34.48
5	10	2.0	42.17

BIBLIOGRAFIA

- A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, (Oxford, London 1961)
- A. Abragam e B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon, Oxford 1970)
- G. Adams e J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. **28**, 139, (1965)
- L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, E. Chiellini, Phys. Med. **2**, 187, (1989)
- L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, M. Paci, A.S. Angeloni, a) Mol. Cryst. Liq. Cryst., in corso di stampa, (1991)
- L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, b) Phys. Lett., inviato, (1991)
- A.S. Angeloni, D. Caretti, C. Carlini, E. Chiellini, G. Galli, A. Altomare, R. Solaro, M. Laus, Liq. Cryst. **4**, 513, (1989)
- A.S. Angeloni, I. Campagnari, D. Caretti, C. Carlini, A. Altomare, E. Chiellini, G. Galli, R. Solaro, M. Laus, Gazz. Chim. Ital. **120**, 171, (1990)
- A.S. Angeloni, D. Caretti, M. Laus, E. Chiellini e G. Galli, in corso di stampa su J. Polym. Sci., (1991)
- N.W. Aschroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt-Saunders, New York 1976)
- F. Bassani e G. Pastori Parravicini, *Electron States and Optical Transition in Solids*, R.A. Ballinger, ed., (Pergamon, Oxford 1975)
- L.J. Berliner, ed., *Spin Labeling Theory and Applications*, vol 1, (Academic, New York 1976)
- L.J. Berliner, ed., *Spin Labeling Theory and Applications*, vol 2, (Academic, New York 1979)
- J. Billard, in *Liquid Crystals and One and Two-Dimensional Order*, W. Helfrich e G. Heppke, eds., (Springer-Verlag, Berlin 1980)
- T. Birshtein e O. Ptitsyn, *Conformation of Macromolecules* (Wiley, New York 1966)
- F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946)
- F. Bloch, Phys. Rev. **102**, 104 (1956)
- N. Bloembergen, E. M. Purcell e R.V. Pound, Phys. Rev. **73**, 649, (1948)
- H.V. Boeing, *Structure and Properties of Polymers*, K. Niedenzu e H. Zimmer, eds., (Thieme, Stuttgart 1973)
- M. Born, Sitz. Phys. Math. **25**, 614, (1916)
- M. Born e F. Stumpf, Sitz. Phys. Math. **27**, 1043, (1916)
- R. Brière, H. Le Maure e A. Rasat, Bull. Soc. Chim. Fr. **11**, 3273, (1965)

- R. Brought, *Phase Transitions* (Benjamin, New York 1965)
- P. Bucci, M. Martinelli e S. Santucci, J. Chem. Phys. **53**, 4524, (1970)
- A. Buka e W.H. de Jeu, J. Phys. **43**, 361, (1982)
- A.D. Buckingham, Discuss. Farad. Soc. **43**, 205, (1967)
- G.G. Cameron, in *Comprehensive Polymer Science*, vol 1, C. Boot e C. Price eds., (Pergamon, Oxford 1989)
- W.H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2548, (1929)
- W.H. Carothers, in *Collected Papers of Carothers on High Polymeric Substances*, H.Mark e G.S. Whitby, eds., (Interscience, New York 1940)
- W.H. Carothers, J.W. Hill, J.E. Kirby, R.A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. **52**, 5279, (1930)
- E.F. Carr, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **7**, 253, (1969)
- S.G. Carr, S.K. Kao, G.R. Luckhurst e C. Zannoni, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **35**, 7, (1976)
- S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge, Cambridge 1977)
- S. Chandrasekhar e U.D. Kini, in *Polymers Liquids Crystals*, A. Ciferri, W. Krigbaum e R.B. Meyer eds., (Academic, New York 1983)
- L.L. Chapoy ed., *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers* (Elsevier, London 1985)
- L.L. Chapoy, D.Biddle, J. Halstom, K. Kovacs, K. Brunfeldt, M.A. Qusim e T. Christensen, Macromol. **16**, 181, (1983)
- P. Chaudari e D. Turnbull, Science **199**, 11, (1978)
- F. Chiarini, M. Martinelli, L. Pardi e S. Santucci, Phys. Rev. B **16**, 847, (1975)
- E. Chiellini, R. Po, S. Carozzino, G. Galli, B. Gallot, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **179**, 405, (1990)
- A. Ciferri, W. Krigbaum e R.B. Meyer, eds., *Polymers Liquids Crystals* (Academic, New York 1983)
- C. Cohen-Tannoudji, *Cargese Lectures in Physics*, vol 2, M. Levy ed., (Gordon e Breach, New York 1968)
- C. Cohen-Tannoudji, *Mecanique Quantique* (Hermann, Paris 1986)
- C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes* (Inter Editions, Paris 1988)
- M.H. Cohen e G.S. Grest, Phys. Rev. B **20**, 1077, (1979)
- M.H. Cohen e G.S. Grest, Phys. Rev. B **21**, 4133, (1980)
- M.H. Cohen e D. Turnbull, J. Chem. Phys. **31**, 1164, (1959)

- M.H. Cohen e D. Turnbull, *Nature* (London) **203**, 964, (1964)
- H.J. Coles e R. Simon, in *Polymeric Liquid Crystals*, A. Blumstein, ed., (Plenum, New York 1985)
- C.M. Dafermos, *SIAM J. Appl. Math.* **16**, 1305, (1968)
- A.J. Dammers, Ph. D. Thesis, Università di Utrecht, (1985)
- D. Demus e L. Richter, *Textures of Liquid Crystals* (Verlag Chemie, Weinheim 1978)
- A. Di Giacomo e S. Santucci, *Il Nuovo Cimento* **63B**, 407, (1969)
- M. Doi e S.F. Edwards, *Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon, Oxford 1986)
- C. Donati e D. Leporini, inviato, (1991)
- A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22**, 1471, (1951)
- A. Dulcic e B. Rakvin, *J. Magn. Res.* **52**, 47, (1983)
- P. Ehrenfest, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **36**, 153, (1933)
- P. Ekwall, in *Advances in Liquid Crystals*, vol 1, (Academic, New York 1975)
- J.L. Ericksen, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **4**, 231, (1960)
- J.L. Ericksen, *Trans. Soc. Rheol.* **5**, 23 (1961)
- L.D. Favro, in *Fluctuation Phenomena in Solids*, R. Burgess, ed., (Academic, New York 1965)
- J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers* (Wiley, New York 1980)
- H. Finkelmann, H.J. Kock e G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2**, 317 (1981)
- H. Finkelmann e G. Rehage, in *Advances in Polymer Science*, vol.60/61, (Springer-Verlag, Berlin 1984)
- P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell, Ithaca 1953)
- P.J. Flory, *Proc. Roy. Soc. A* **234**, 73, (1976)
- W.H. Flygare, *Chem. Rev.* **74**, 653, (1974)
- T.G. Fox e P.J. Flory, *J. Appl. Phys.* **21**, 581, (1950)
- T.G. Fox e P.J. Flory, *J. Phys. Chem.* **55**, 221, (1951)
- T.G. Fox e P.J. Flory, *J. Polym. Sci.* **14**, 315, (1954)
- F.C. Frank, *Disc. Farad. Soc.* **25**, 19, (1958)
- J.H. Freed, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus e P.W. Atkins, eds., (Plenum, New York 1972)
- J.H. Freed, in *Spin Labeling Theory and Applications*, vol 1, L.J. Berliner, ed., (Academic, New York 1976)
- V. Freedericksz e V. Zolina, *Trans. Farad. Soc.* **29**, 919, (1933)

- V. Freedericksz e T. Tsvetkov, *Phy. Z. Soviet. Union* **6**, 490, (1934)
- S. Friberg e K. Larsson, in *Advances in Liquid Crystals*, vol 2, (Academic, New York 1976)
- G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **6**, 339, (1925)
- U. Gaur e B.Wunderlich, *Polym. Div. Am. Chem. Soc. Preprints* **20**, 429, (1979)
- P.G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **7**, 325, (1969)
- P.G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 193, (1971)
- P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford 1974)
- P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in polymer Physics* (Cornell, Ithaca 1979)
- P.G. de Gennes, in *Polymer Liquid Crystals*, A. Ciferri, W.R. Krigbaum e R.B. Mayer, eds.,(Academic, New York 1982)
- J.W. Gibbs e E.A. Di Marzio, a) *J. Chem. Phys.* **28**, 373, (1958); b) *ibid.* **28**, 807, (1958);
- J.W. Gibbs e E.A. Di Marzio, *J. Polym. Sci.* **40**, 121, (1959)
- J.M. Gilli, J.F. Pinton P. Sixou, A. Blumstein e O. Thomas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1**, 123, (1985)
- J.W. Gibbs e E.A. Di Marzio, *J. Polym. Sci.* **1**, 1417, (1963)
- M. Giordano, M. Martinelli, L. Pardi e S. Santucci, *Phys. Stat. Sol. b* **84**, 305, (1977)
- M. Giordano, G. Ranieri e L. Pardi, *J. Magn. Res.* **30**, 27, (1978)
- M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, C.A. Veracini e C. Zannoni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**, 307, (1982)
- M. Giordano, P. Grigolini, D. Leporini e P. Marin, *Phys. Rev. A* **28**, 2474, (1983)
- M. Giordano, P. Grigolini, D. Leporini e P. Marin, in *Advances Chemical Physics*, vol 62, (Wiley, New York 1985)
- M. Giordano, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci e C. Umeton, *J. Magn. Res.* **64**, 47, (1985)
- M. Giordano, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci e C. Umeton, *Phys. Rev. A* **34**, 264, (1986)
- M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli e L. Pardi, *J. Phys. E* **19**, 609, (1986)
- M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi e S. Santucci, *Liq. Cryst.* **2**, 1, (1987)
- M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci e C. Umeton, *J. Chem. Phys.* **88**, 607, (1988)
- M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci e C. Umeton, *Phys. Rev. A* **38**, 1931, (1988)

- R.N. Goldberg e E.J. Prosen, *Thermochim. Acta* **6**, 1, (1973)
- S.A. Goldman, G.V. Bruno e J.H. Freed, *J. Phys. Chem.* **76**, 1858, (1972)
- W. Gordy, *Theory and Applications of Electron Spin Resonance* (Wiley, New York 1980)
- I.S. Gradshteyn e I.M. Rizhik, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic, New York, 1980)
- G.W. Gray, in *Advances in Liquid Crystals*, vol 2, (Academic, New York 1976)
- G.W. Gray, in *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, G.R. Luckhurst e G.W. Gray, eds., (Academic, New York 1979)
- G.W. Gray, in *Polymer Liquid Crystals*, A. Ciferri, W.R. Krigbaum e R.B. Meyer, eds., (Academic, New York 1982)
- G.W. Gray e P.A. Winsor, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, G.W. Gray e P.A. Winsor, eds., (Wiley, Chirchester 1974)
- G.W. Gray e P.A. Winsor, eds., *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (Wiley, Chirchester 1974)
- G.S. Grest e M.H. Cohen, in *Advances Chemical Physics*, vol 48, (Wiley, New York 1981)
- O. Griffith, D. Cornell, H. McConnell, *J. Chem. Phys.* **43**, 2909, (1965)
- P. Grigolini, in *Advances Chemical Physics*, vol 62, (Wiley, New York 1985)
- G. Grosso e G. Pastori Parravicini, in *Advances Chemical Physics*, vol 62, (Wiley, New York 1985)
- H. Gruler, Sheffer T.J. e Meier G., *Z. Naturforsch.*, **27a**, 966, (1972)
- E. Guyon, R. Meyer e J. Salan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **54**, 261, (1979)
- E. Guth e H. Mark, *Monatsch. Chem.* **65**, 93, (1934)
- G.E. Han, in *Kinetics and Mechanism of Polymerization*, vol. 1, (Dekker, New York 1965)
- F. Hardouin, M.F. Achard, H. Gasparoux, L. Liebert, L. Strzelecki, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **20**, 975, (1982)
- N.H. Hartshorne, *The Microscopy of Liquid Crystals*, (Microscopic, London 1974)
- R.L. Humphries, P.G. James, G.R. Luckhurst, *J. Chem. Soc. Farad. 2* **68**, 1031, (1972)
- J.S. Hyde e L.R. Dalton, in *Spin Labeling Theory and Applications*, vol 2, L.J. Berliner, ed., (Academic, New York 1979)
- International Union of Pure and Applied Chemistry, *J. Polym. Sci.* **8**, 257, (1952)
- P.G. James e G.R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **19**, 489, (1970)

- P.G. James e G.R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **20**, 761, (1971)
- C.S.Jr. Johnson, *Adv. Magn. Res.* **1**, 33, (1965)
- F. Kahn, *J. Appl. Phys. Lett.* **18**, 231, (1971)
- T. Kajiyama, Y. Nagata, S. Washizu e M. Takayanagi, *J. Membrane Sci.* **11**, 39, (1983)
- W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219, (1948)
- J.F.W. Keana, *Chem. Rev.* **78**, 37, (1978)
- J.F.W. Keana, S.B. Keana e D. Beetham, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3055, (1967)
- D. Kivelson, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus e P.W. Atkins, eds., (Plenum, New York 1972)
- D. Kivelson e K Ogan, *Adv Magn. Reson.*, **7**, 71 (1974).
- D. Kivelson e S. Lee, *J. Chem. Phys.* **76**, 5746, (1982)
- H.J. Kock, H. Finkelmann, W. Gleim e G. Rehage, *Polym. Sci. and Technol.* **28**, 275, (1985)
- N. Koide, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **139**, 47, (1986)
- G. Kothe, T. Berthold e E. Ohmes, *Mol. Phys.* **40**, 1441, (1980)
- T.J. Krieger e H.M. James, *J. Chem. Phys.* **22**, 796, (1954)
- R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan.* **12**, 570, (1957)
- R. Kubo, in *Fluctuation Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, D. Ter Haar, ed., (Oliver e Boyd, Edinburgh 1962)
- R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan.* **17**, 1100, (1967)
- R. Kubo, a) *J. Phys. Soc. Japan.* **26**, suppl.1; b) *Adv. Chem. Phys.* **16**, 101, (1969)
- W. Kuhn, *Kolloid. Z.* **68**, 93, (1934)
- W. Kuhn, *Kolloid. Z.* **76**, 258, (1936)
- L. Landau e E. Lifchitz, *Theorie de l'elasticité* (MIR, Moscou 1967)
- L. Landau e E. Lifchitz, *Physique statistique* (MIR, Moscou 1984)
- R.G. Laughlin, in *Advances in Liquid Crystals*, vol 3 (Academic, New York 1978)
- S. Lee, *Phys. Rev. B* **23**, 6151, (1981)
- S. Lee, D.P. Ames e I.M. Brown, *J. Chem. Phys.* **76**, 805, (1982)
- D. Leporini, Tesi di Laurea, Università di Pisa, (1981)
- D. Leporini, Tesi di Perfezionamento, Università di Pisa, (1987)
- F.M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.* **19**, 357, (1966)
- F.M. Leslie, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **28**, 265, (1968)
- E. Leutheusser, *J. Phys. C* a) **15**, 2801, (1982), b) *ibid.* **15**, 2827, (1982)

- L. Liebert, L. Strezelecki, D. van Luyen, A.M. Levelut, Eur. Polym. J. **17**, 71, (1981)
- J.P. Lloyd e G.E. Pake, Phys. Rev. **94**, 579, (1954)
- F. Lonberg, S. Fraden, A.J. Hurd e R.E. Meyer, Phys. Rev. Lett. **52**, 1903, (1984)
- F. London, a) Z. Physik **63**, 245, (1930), b) Z. Physik Chem. B **11**, 221, (1930)
- G.R. Luckhurst, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus e P.W. Atkins, eds., (Plenum, New York 1972)
- G.R. Luckhurst e C. Zannoni, Proc. R. Soc. Lond. A. **353**, 87, (1977)
- B.H. Mahan, *Chimica generale ed inorganica* (Ambrosiana, Milano 1971)
- W.E. Maier e A. Saupe, Z. Naturforsch. **13a**, 564, (1958)
- W.E. Maier e A. Saupe, Z. Naturforsch. **14a**, 882, (1959)
- W.E. Maier e A. Saupe, Z. Naturforsch. **15a**, 287, (1960)
- W.E. Maier e A. Saupe, Z. Naturforsch. **16a**, 816, (1961)
- G. Maret e A. Blumstein, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **88**, 295, (1982)
- D.W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math. **11**, 2, (1963)
- M. Martinelli, L. Pardi, C. Pinzino e S. Santucci, Phys. Rev. B **16**, 164, (1977)
- M. Martinelli, L. Pardi, S. Colacicchi, S. Santucci e C. Umeton, Chem. Phys. Lett. **118**, 279, (1985)
- A.F. Martins, J.B. Ferreira, F. Volino, A. Blumstein e R.B. Blumstein, Macromolecules, **16**, 279, (1983)
- R.B. Meier, in *Polymer Liquid Crystals*, A. Ciferri, W.R. Krigbaum e R.B. Meier eds., (Academic, New York, 1982)
- E. Meirovitch, D. Igner, E. Igner, G. Moro e J.H. Freed, J. Chem. Phys. **77**, 3915, (1982)
- E. Meirovitch, A. Nayeen e J.H. Freed, J. Phys. Chem. **88**, 3454 (1984)
- A.A. Miller, J. Polym. Sci. A2 **6**, 249, (1968)
- A.A. Miller, Macromolecules **11**, 859, (1978)
- G. Millhauser e J.H. Freed, J. Chem. Phys. **81**, 37, (1984)
- J.S. Moore e S.I. Stupp, Macromol. **20**, 282, (1987)
- H. Mori, Progr. Theor. Phys. a) **33**, 423; b) **34**, 399, (1965)
- G. Moro e J.H. Freed, J. Chem. Phys. a) **74**, 3457, (1981); b) *ibid.* **75**, 3157, (1981)
- G. Moro e J.H. Freed, in *Large Scale Eigenvalue Problems*, Mathematical Studies Series, vol 127, J. Cullum e R. Willoughby, eds., (Elsevier, New York 1986)
- M.C. Morris, J. Chromatog., **55**, 203, (1971)
- K. Mueller, K.H. Wassmer, R.W. Lenz e G. Kothe, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. **21**,

- 785, (1983)
- C. Noël, L. Monnerie, M.F. Achard, F. Hardouin, G. Sigaud, H. Gasparuox, *Polymer* **22**, 578, (1981)
- C. Noël, in *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, L.L. Chapoy, ed., (Elsevier, London 1983)
- C. Noël, C. Friederich, F. Lauprêtre, J. Billard, L. Bosio e C. Strazielle, *Polymer* **25**, 263, (1984)
- P.L. Nordio e U. Segre, in *The molecular Physics of Liquid Crystals*, G.R. Luckhurst e G.W. Gray, eds., (Academic, New York 1979)
- C.K. Ober, J. Jin e R.W. Lenz, in *Advances in Polymer Science*, vol.59, (Springer-Verlag, Berlin 1984)
- M.J. O'Neil, *Anal. Chem.* **36**, 1238, (1964)
- L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627, (1949)
- C.W. Oseen, *Trans. Farad. Soc.* **29**, 883, (1933)
- M. Panar e L.F. Beste, *Macromolecules* **10**, 1401, (1977)
- P. Pieranski, F. Brochard e E. Guyon, *J. Phys. (Paris)* **34**, 35, (1973)
- V.A. Platonov, G.D. Litovchenko, T.A. Belousova, L.P. Mil'kova, M.V. Shablygin, V.G. Kuhlichikhin, S.P. Papkov, *Plym. Sci. URSS (Engl. Trans.)* **18**, 256, (1976)
- D.J. Pollock e R.F. Kratz, in *Methods of Experimental Physics*, vol 16: *Polymers* (Academic, New York 1980)
- C.P. Poole Jr., *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques* (Wiley, New York 1967)
- K.V.S. Rao, C.F. Polnaszek e J.H. Freed. *J. Phys. Chem.* **81**, 449, (1977)
- E.P. Raynes, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **309**, 167, (1983)
- A.G. Redfield, *IBM J. Res. Develop.* **1**, 19, (1957)
- A.G. Redfield, *Adv. Magn. Res.* **1**, 1, (1965)
- M.V. Regnault, *Ann. Chim. Phys.* **69**, 151 (1838)
- M.E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (Wiley, New York 1957)
- J. Runt e I.R. Harrison, in *Methods of Experimental Physics*, vol 16: *Polymers*, (Academic, New York 1980)
- J.L. Rutherford e N. Brown, in *Methods of Experimental Physics*, vol 16: *Polymers*, (Academic, New York 1980)
- P. Sapia, *Tesi di Laurea, Università di Pisa*, (1989)
- A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 211, (1973)

- D.J. Schneider, Ph. D. Thesis, Cornell University, (1989)
- D.J. Schneider e J.H. Freed, in *Advances Chemical Physics*, vol 73, (Wiley, New York 1988)
- D.J. Schneider e J.H. Freed, in *Spin Laleling: Theory and Applications*, vol. 8, L.J. Berliner e J. Reuben, eds., (Plenum, New York 1989)
- T. Schneider, Phys. Rev. A **3**, 2145 (1971)
- T. Schneider, R. Brout, H. Thomas, J. Feder, Phys. Rev. Lett. **25**, 1423, (1970)
- A.N. Semenov e A.R. Kokhlov, Sov. Phys. Usp. **31**, 988, (1988)
- T. Sheffer, J. Phys. D **8**, 1441, (1975)
- N. Sherwood, ed., *The Plastically Crystalline State* (Wiley, Chirchester 1979)
- V.P. Shibaev, S.G. Kostromin, N.A. Platé, S.A. Ivanov, V. Yu Vetrov e I.A. Yakovlev, Polymer Commun. **24**, 364, (1983)
- V.P. Shibaev, S.G. Kostromin, N.A. Platé, S.A. Ivanov, V. Yu Vetrov e I.A. Yakovlev, Polymer **24**, 364, (1985)
- Y. Siderer e Z. Luz, J. Magn. Res. **37**, 449, (1980)
- G. Sigaud, D.Y. Yoon, A.C. Griffin, Macromolecules **16**, 875, (1983)
- R. Simon e H.J. Coles, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.) **102**, 43, (1984)
- R. Simon e H.J. Coles, Liq. Cryst. **1**, 281, (1986)
- C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Harper, New York 1964)
- L.C. Snyder, J. Chem. Phys. **43**, 4041, (1965)
- C.G. Sridhar, W.A. Hines e E.T. Samulski, J. Chem. Phys. **61**, 947, (1974)
- H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena* (Clarendon Oxford 1971)
- H. Staudinger, a) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1073; b) ibid. **59**, 3019, (1926)
- H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie*, Vieweg Verlag, Braunschweig, (1950)
- H. Staudinger, *From Organic Chemistry to Macromolecules* (Wiley, New York 1961)
- G. Tamman e G. Hesse, Z. Alleg. Chem. **156**, 245, (1926)
- I. Terada, T. Kajiyama e M. Takayanagi, Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. **25**, 303, (1982)
- M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (Mc Graw Hill, New York 1964)
- R.C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics* (Oxford, New York 1938)
- L.H. Tung e J.C. Moore, *Fractionation of Synthetic Polymers*, L.H. Tung ed., (Dekker, New York 1977)
- D. Turnbull, in *Physics of Non Crystalline Solids* (North-Holland, Amsterdam

- 1964)
- D. Turnbull e M.H. Cohen, J. Chem Phys. **34**, 120, (1961)
- D. Turnbull e M.H. Cohen, J. Chem Phys. **52**, 3038, (1970)
- A.R. Ubbelode, *Melting and Crystal Structure* (Oxford, London 1965)
- B. Valenti, in *XXVI Corso GNSM/CISM Fisica dei Cristalli Liquidi*, (Bra,1988)
- N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam 1981)
- K.V. Vasavada, D.J. Schneider e J.H. Freed, J. Chem. Phys. **86**, 647, (1987)
- S.V. Vasilenko, A.R. Khokhlov e V.P. Shibaev, Makromol. Chem. **186**, 3007, (1985)
- H. Vogel, Phys. Z. **22**, 645, (1921)
- F. Volino, J.M. Alloneau, A.M. Giroud-Godquin, R.B. Blumstein e E.M. Stickees, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **102**, 21, (1984)
- M.C. Wang e G.E. Uhlenbeck, Rev. of Mod. Phys. **17**, 323, (1945)
- X.J. Wang e M. Warner, J. Phys. A **20**, 713, (1987)
- S. Washizu, I. Terada, T. Kajiyama e M. Takayanagi, Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. **26**, 235, (1983)
- K.H. Wassmer, E. Ohmes e G. Kothe, Makromol. Chem. Rapid Commun. **3**, 281, (1982)
- K.H. Wassmer, E. Ohmes, M. Portugall, H. Ringsdorf e G. Kothe, J. Am. Chem. Soc. **107**, 1511, (1985)
- E.S. Watson, M.J. O'Neil, J. Justin e N. Brenner, Anal. Chem. **36**, 1233, (1964)
- M.L. Williams, R.F. Landel e J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701, (1955)
- R. Wilson e D. Kivelson, J. Chem. Phys. **44**, 154, (1966)
- R.A. Wise, A. Olah e J.W. Doane, J. Phys. **36**, 117, (1975)
- B. Wunderlich, J. Phys. Chem. **64**, 1052, (1960)
- B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, vol 1: *Crystal Structure, Morphology, Defects*, (Academic, New York 1973)
- B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, vol 2: *Crystal Nucleation, Growth Annealing*, (Academic, New York 1976)
- B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, vol 3: *Crystal Melting*, (Academic, New York 1980)
- B. Wunderlich e J. Grebowicz, in *Advances in Polymer Science*, vol 60/61, (Springer-Verlag, Berlin 1984) e riferimenti ivi citati
- S. Yamakawa, Y. Shuto e F. Yamamoto, Electron. Lett. **20**, 199, (1984)

- L.J. Yu e A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000, (1980)
- C. Zannoni, Tesi di dottorato, Università di Southampton, (1975)
- C. Zannoni, in *The molecular Physics of Liquid Crystals*, G.R. Luckhurst e G.W. Gray, eds., (Academic, New York 1979)
- H. Zöcher, Trans. Farad. Soc. **29**, 945, (1933)