

071968

TITULO DEL TRABAJO

ALGUNOS NUEVOS METODOS DE CARACTERIZACION DE SISTEMAS POLIMERICOS USANDO TECNICA DE DISPERSION DE LUZ

TESIS QUE PRESENTA

JOSE ROGELIO ROBERTO TALAVERA

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANATA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS
(FISICA)

PRESENTA

Jose Rogelio Rodriguez Talavera

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

1987

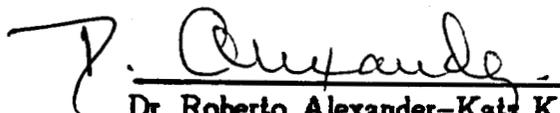
✓
**ALGUNOS NUEVOS METODOS
DE CARACTERIZACION DE
SISTEMAS POLIMERICOS
USANDO TECNICAS DE
DISPERSION DE LUZ**

J. Rogelio Rodríguez Talavera
1987

El trabajo de tesis titulado: "ALGUNOS NUEVOS METODOS DE CARACTERIZACION DE SISTEMAS POLIMERICOS USANDO TECNICAS DISPERSION DE LUZ" presentado por José Rogelio Rodríguez Talavera, cumple con todos los requisitos necesarios para ser aceptado como la tesis doctoral del solicitante y optar por el grado de Doctor en Ciencias (Física).



Dr. Leopoldo Garcia-Colin S.



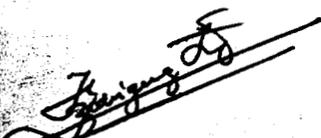
Dr. Roberto Alexander-Katz K.



Dra. Rosa Maria Velasco B.



Dr. Hector Riveros R.



Dr. Rosalio Rodriguez F.

AGRADECIMIENTOS

Agradesco el apoyo económico y todas las facilidades recibidas para la realización de este trabajo, a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Así mismo quisiera agradecer el apoyo económico parcial recibido por el Banco de México dentro del programa: Fondo para el Desarrollo de Recursos Humanos.

También agradezco al Dr. Roberto Alexander por todos sus comentarios y sugerencias hechas a lo largo de todo este trabajo.

Finalmente quisiera agradecer al Sr. Manuel Delgado por la realización de gran parte de los dibujos contenidos en esta tesis.

DEDICATORIA

Dedico éste trabajo a mi esposa
CATALINA CHACON URIBE
porque debido a su apoyo y comprensión
fue posible la realización de este trabajo.

A mis hijos:

ROGELIO

ALEJANDRA

GABRIELA

ARTURO

porque cualquier esfuerzo importante requiere
de muchas privaciones.

LISTA DE SIMBOLOS

CAPITULO I

| | |
|-------------|---|
| ϵ | Campo Eléctrico |
| D | Campo de Inducción Eléctrica |
| H | Campo Magnético |
| B | Intensidad de Campo Magnético |
| c | Velocidad de la Luz |
| r | Vector de Posición |
| l | Vector de Posición Relativo al Centro de Masa |
| g | Vector de Hertz |
| R | Vector de Posición |
| t | Tiempo Retardado |
| E_0 | Magnitud del Campo Eléctrico Incidente |
| E_s | Magnitud del Campo Eléctrico Dispersado |
| E_{01} | Magnitud del Campo del Oscilador Local |
| G | Probabilidad Condicional |
| D | Coefficiente de Difusión Translacional |
| c | Concentración de Masa |
| M | Peso Molecular |
| M_w | Peso Molecular Promedio Pesado |
| R^2_s | Radio de Giro Cuadrático Medio |
| $(R^2_s)_1$ | Promedio " z " del Radio de Giro |
| n | Indice de Refracción |
| I_0 | Intensidad de la Luz Incidente |
| I_{01} | Intensidad del Oscilador Local |

| | |
|---------------------|---|
| N_a | Número de Avogadro |
| k | Constante de Boltzman |
| T | Temperatura Absoluta |
| $f_w(M)$ | Distribución Pesada de Pesos Moleculares |
| k_D | Coefficiente de Mark-Houwink |
| \bullet | Exponente de Mark-Houwink |
| Q_i | Alturas de la Distribución de Pesos Moleculares |
| C_i | Contenido de los Canales del Correlador |
| n_i | Vector Unitario en la Dirección Incidente |
| n_r | Vector Unitario en la Dirección de Detección |
| k_i | Vector de Onda en la Dirección Incidente |
| k_r | Vector de Onda en la Dirección de Detección |
| q | Vector de Dispersión |
| J_1 | Función de Correlación Heterodina |
| J_2 | Función de Correlación Homodina |
| P | Factor de Forma ó Factor de Estructura |
| S | Función de Distribución de Ancho de Línea |
| I | Vector de Amplitudes de la Distribución de Ancho de Línea |
| E | Vector del Contenido de los Canales del Correlador |
| ϵ | Permitividad Eléctrica |
| $\delta\epsilon$ | Fluctuación en la Permitividad Eléctrica |
| ω_i | Frecuencia de la Luz Incidente |
| ω_r | Frecuencia de la Luz Dispersada |
| ω | Corrimiento en la Frecuencia Angular de la Luz Dispersada |
| $\langle N \rangle$ | Número Promedio de Moléculas en el Volumen Iluminado |

| | |
|----------|---------------------------------------|
| ν | Incremento en el Índice de Refracción |
| β | Segundo Coeficiente del Virial |
| Γ | Inverso del Tiempo de Relajación |

CAPITULO II

| | |
|----------|--|
| m_0 | Massa del Fluido en el Volumen de la Molécula |
| m | Massa de la Molécula |
| S | Coeficiente de Sedimentación |
| A | Aceleración Browniana |
| r_0 | Vector de Posición de la Celda de Dispersión |
| r_{00} | Vector de Posición Inicial de la Celda de Dispersión |
| u_0 | Velocidad de la Celda de Dispersión |
| r | Vector de Posición |
| u | Vector Velocidad |
| v | Velocidad Relativa a la Celda de Dispersión |
| v_0 | Velocidad Relativa Inicial |
| a_0 | Amplitud de Oscilación |
| f_1 | Función de Correlación Heterodina |
| f_2 | Función de Correlación Homodina |
| g | Función de Correlación no-Normalizada |
| W | Distribución de Probabilidad Conjunta |
| v_0 | Volumen Parcial Especifico |
| A | Amplitudes de la Distribución de Coeficientes de Difusión |
| B | Amplitudes de la Distribución de Coeficientes de Sedimentación |

| | |
|------------|-------------------------------|
| ζ | Coefficiente de Fricción |
| ω_0 | Frecuencia de Oscilación |
| ρ | Densidad de Masa del Solvente |

CAPITULO III

| | |
|-----------------|--|
| M_a | Peso Molecular de la Parte A de la Cadena |
| M_b | Peso Molecular de la Parte B de la Cadena |
| M^* | Peso Molecular Aparente |
| c_a | Concentración de Masa de la Parte A de la Cadena |
| c_b | Concentración de Masa de la Parte B de la Cadena |
| W | Composición Química de la Molécula |
| W_0 | Composición Química Media de la Molécula |
| W_{00} | Composición Química Media a Conversión Cero |
| R^2_{ga} | Radio de Giro de la Parte A |
| R^2_{gb} | Radio de Giro de la Parte B |
| $F(W M)$ | Probabilidad Condicional |
| r_a | Reactividad Química de la Parte A |
| r_b | Reactividad Química de la Parte B |
| M_a^\bullet | Cadena Radical de la Parte A |
| M_b^\bullet | Cadena Radical de la Parte B |
| (M_a) | Concentración de Monómeros del Tipo A |
| (M_b) | Concentración de Monómeros del Tipo B |
| (M_a^\bullet) | Concentración de Radicales del Tipo A |
| (M_b^\bullet) | Concentración de Radicales del Tipo B |
| k_{ij} | Constante de Reacción |
| q_{ij} | Probabilidad de Transición |
| F | Función de Distribución de Composición |

| | |
|----------------------------------|---|
| G | Función Generadora de Momentos |
| K | Función Generadora de Cumulantes |
| A | Amplitud de la Corrección por Grado de Conversión |
| a | Exponente de la Corrección por Grado de Conversión |
| k₀ | Constante de Mark-Houwinks para Copolímeros |
| l² | Distancia Cuadrática Media entre las Parte A y B |
| l_a | Tamaño de Monómero del Tipo A |
| l_b | Tamaño de Monómero del Tipo B |
| P_a | Factor de Estructura de la Parte A |
| P_b | Factor de Estructura de la Parte B |
| D_{M,W} | Coefficiente de Difusión del Copolímero |
| Q | Matriz de Transición |
| p | Vector de Probabilidad |
| p₀ | Vector de Probabilidad Inicial |
| S | Función de Distribución de Ancho de Línea Bi-variada |
| v_a | Incremento en el Índice de refracción de la Parte A |
| v_b | Incremento en el Índice de refracción de la Parte B |
| σ²_w | Variación de la Distribución en Composición |

CAPITULO IV

| | |
|-----------------------|--|
| u_{ij} | Tensor de Deformaciones |
| F₀ | Magnitud de la Amplitud de la Fuerza Externa |
| G | Módulo de Corte |
| K | Módulo de Compresión |
| M[*] | Parte Real del Módulo Elástico Complejo |
| M^{**} | Parte Imaginaria del Módulo Elástico Complejo |

| | |
|-----------------|--|
| u | Vector de Desplazamiento |
| \mathcal{F} | Fuerza Externa |
| \mathcal{F}_0 | Amplitud de la Fuerza Externa |
| q_0 | Vector de Onda de la Excitación Externa |
| a_0 | Amplitud de la Excitación Externa |
| M | Módulo Elástico Complejo |
| u_l | Vector de Desplazamiento Longitudinal |
| u_t | Vector de Desplazamiento Transversal |
| u_{lq} | Desplazamiento Longitudinal en el Espacio de Fourier |
| u_{tq} | Desplazamiento Transversal en el Espacio de Fourier |
| ρ | Densidad de Masa del Polímero |
| ρ_0 | Densidad de Masa de Equilibrio |
| $\delta\rho$ | Fluctuación en la Densidad de Masa del Polímero |
| ζ | Coefficiente de Fricción por Unidad de Volumen |
| σ | Tensor de Esfuerzos |
| ω_0 | Frecuencia de la Excitación Externa |
| δ | Corrimiento de Fase |

INDICE GENERAL

CAPITULO I

| | |
|---|---------|
| I.- TEORIA DINAMICA DE DISPERSION DE LUZ | pag. 1 |
| 1.- Teoría Electromagnética | pag. 2 |
| 2.- Dispersión de Luz por Macro-moléculas | pag. 10 |
| 3.- Dispersión de Luz Estática | pag. 20 |
| 4.- Dispersión de Luz Dinámica | pag. 22 |

CAPITULO II

| | |
|---|---------|
| II.- DISPERSION DE LUZ EN SISTEMAS MECANICAMENTE EXCITADOS | pag. 30 |
| 1.- Modelo Teórico | pag. 31 |
| 2.- Función de Correlación | pag. 34 |
| 3.- Distribución de Pesos Moleculares | pag. 35 |
| 4.- Método de Inversión | pag. 37 |
| 5.- Diseño Experimental | pag. 40 |

CAPITULO III

| | |
|---|---------|
| III.- DISPERSION DE LUZ EN COPOLIMEROS | pag. 45 |
| 1.- Naturaleza y Clases de Copolímeros | pag. 46 |
| 2.- Dispersión de Luz Estática en Copolímeros | pag. 48 |

| | |
|--|---------|
| 3.- Dispersión de Luz Dinámica en Copolímeros | pag. 54 |
| 4.- Modelo de Distribución en Composición para Copolímeros | pag. 61 |
| 5.- Distribución de Pesos Moleculares de Copolímeros | pag. 71 |
| 6.- Corrección por Grado de Conversión | pag. 75 |
| 7.- Tamaño de Cadena para Copolímeros | pag. 78 |

CAPITULO IV

| | |
|--|---------|
| IV.- PROPIEDADES REOLOGICAS DE SOLUCIONES POLIMERICAS SEMI-DILUIDAS | pag. 82 |
| 1.- Modelo Elástico | pag. 83 |

CAPITULO V

| | |
|------------------|---------|
| V.- CONCLUSIONES | pag. 90 |
|------------------|---------|

APENDICES

| | |
|--|----------|
| APENDICE I | |
| Radio de Giro de Moléculas de Forma Arbitraria | pag. 94 |
| APENDICE II | |
| La Aproximación Gaussiana | pag. 96 |
| APENDICE III | |
| Análisis de Datos de Dispersión de Luz | pag. 99 |
| APENDICE IV | |
| Corrimientos Doppler para Algunos Sistemas | pag. 110 |
| APENDICE V | |
| Propiedades de Simetría de las Funciones de Correlación Temporal | pag. 113 |
| APENDICE VI | |

Indice

Teoría de Cadenas de Markov

pag. 116

APENDICE VII

Tamaño Estadístico de Cadenas Copoliméricas

pag. 122

REFERENCIAS

pag. 124

INTRODUCCION

La técnica de dispersión de luz estática fue, por varias décadas, una de las más usadas para la obtención del peso molecular promedio pesado de una muestra de polímero en solución.

A partir del desarrollo de la técnica de dispersión de luz dinámica, y sobre todo a partir del uso generalizado que se le ha dado a los correladores digitales, ésta técnica ha aumentado considerablemente su campo de acción: además de reducir drásticamente los tiempos requeridos para la obtención de algún tamaño promedio característico de un sistema polimérico y su distribución, la variedad de problemas susceptibles de analizarse se ha incrementado enormemente.

En este trabajo se muestran tres métodos nuevos de caracterización de cadenas poliméricas en solución, mediante el uso de la técnica de dispersión de luz.

La técnica de velocimetría Doppler con láser en sistemas mecánicamente excitados, la cual se reporta en el Capítulo II de éste trabajo, consiste esencialmente en hacer dispersión de luz en una celda la cual es montada en un excitador piezoeléctrico que la mueve en forma armónica. Debido a la diferencia en densidades entre las moléculas de polímero y el fluido en el cual están disueltas hay, además del movimiento difusivo de la partícula, un movimiento de sedimentación causado por el campo de fuerzas externo. La función de correlación para este caso consiste de un término difusivo decauyente más un término armónico cuya amplitud es modulada por la parte difusiva decauyente. En base a esta función de correlación, es posible obtener los coeficientes de difusión y de sedimentación para calcular el peso molecular de la muestra.

Un campo de aplicación natural para este tipo de técnicas es de los copolímeros los cuales consisten de cadenas poliméricas formadas por dos diferentes clases de monómeros. Este tipo de sistemas presenta la dificultad de que, debido al hecho de que la composición química de la muestra es polidispersa, el perfil de intensidades de la luz dispersada se modifica produciendo los llamados valores

aparentes del peso molecular. Para corregir por este tipo de efectos, se requiere el conocimiento de los dos primeros momentos de la distribución en composición para poder obtener la función de distribución real de pesos moleculares. En base a un modelo de copolimerización lineal desarrollado en el Capítulo III, es posible obtener información sobre la función de distribución condicional para la composición química de la muestra. Usando estos momentos, las expresiones para la función de correlación de la intensidad de la luz dispersada son corregidas y en consecuencia la función de distribución real de pesos moleculares se obtiene.

En base a la idea de tener celdas de dispersión de luz mecánicamente excitadas, en el Capítulo IV de este trabajo, se propone una aplicación de la técnica de dispersión de luz en soluciones semi-diluidas de polímero para la obtención de propiedades elásticas de dichos sistemas. Cuando en una solución semi-diluida de polímero se ejerce una perturbación externa de forma armónica, hay un defasamiento entre la señal que perturba y la respuesta del sistema. En base a un modelo visco-elástico lineal es posible calcular la dependencia del campo eléctrico dispersado en función de la deformación de la muestra. Con este resultado se calcula la función de correlación cruzada del campo eléctrico dispersado y la señal que alimenta al elemento excitador, lo cual permite el cálculo de los módulos elásticos como función de la frecuencia.

CAPITULO I

I- TEORIA DINAMICA DE DISPERSION DE LUZ

Dispersión de luz ha sido una técnica tradicional para el estudio de tamaño y peso molecular de moléculas de polímero en solución.

Desde los trabajos pioneros de Rayleigh (1, 2) a finales del siglo pasado (1871, 1881) hasta nuestros días, pasando por contribuciones tan importantes como las de Mie (3), Smoluchowski (4), Einstein (5), Debye (6, 7), etc., esta técnica ha sido reconocida como una valiosa herramienta para el análisis del tamaño, forma, peso e interacción de partículas grandes disueltas o suspendidas en un líquido.

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre una molécula, el cuanto original con energía $h\omega$ y frecuencia ω es absorbido por el centro dispersor, o sea por la molécula, y se produce una emisión simultánea de otro cuanto con energía $h\omega'$ y frecuencia ω' ; éste es el proceso básico de dispersión.

Si la frecuencia del cuanto dispersado es menor que la frecuencia del cuanto incidente $\omega' < \omega$ el proceso de dispersión es llamado "dispersión de Stokes" lo cual da lugar a que el sistema absorba una energía $h(\omega - \omega')$. En el caso contrario: $\omega < \omega'$ el proceso de dispersión es llamado "dispersión de anti-Stokes" emitiendo el sistema un cuanto de energía $h\omega'$ y haciendo una transición a un estado de menor energía.

Estos pequeños corrimientos en la frecuencia de la radiación incidente (llamada dispersión inelástica) pueden, actualmente, ser medidos debido a los

recientes avances en las técnicas de láser. Debido a la disponibilidad de fuentes láser de alta potencia, es posible medir los bajos niveles de intensidad de la luz dispersada inelástica, lo cual ha ampliado enormemente el campo de acción de la técnica de dispersión de luz láser. El estudio de la estructura y la dinámica de una diversidad de sistemas como por ejemplo: sólidos, soluciones de polímeros sintéticos, cristales líquidos, geles, soluciones de bio-polímeros, membranas, suspensiones coloidales, etc., ha sido posible debido a este hecho.

El análisis del corrimiento en la frecuencia de la luz dispersada, su distribución angular de intensidades y su polarización, permiten obtener información sobre la estructura y la dinámica de tales sistemas.

I-1 TEORIA ELECTROMAGNETICA

Aun cuando la teoría de dispersión de la luz puede ser desarrollada en base a la teoría cuántica del campo, la mayoría de los resultados de ésta, difieren poco y en muchos casos son idénticos, a la teoría clásica de dispersión de la luz.

Por ésta razón, trabajaremos en el marco de la teoría electromagnética clásica haciendo énfasis en la información que el espectro de dispersión de luz nos dá sobre el sistema físico bajo consideración.

Para la teoría electromagnética clásica, el fenómeno de dispersión se dá cuando un campo electromagnético incidente, acelera las cargas en el volumen dispersor produciendo que dichas cargas radien luz.

Dividamos el volumen dispersor en elementos de volumen pequeños comparados al cubo de la longitud de onda de la onda incidente. Los átomos de estas subregiones experimentan aproximadamente el mismo campo eléctrico. Hay que hacer notar que en estos pequeños elementos de volumen, el número de partículas dispersoras tiene que ser grande debido a que es necesario efectuar un promedio sobre las diferentes posiciones de las partículas en la subregión. Debido al hecho de que la correlación entre diferentes puntos del medio dis-

dispersor solo se extiende a distancias moleculares, la luz dispersada proveniente de diferentes subregiones no es coherente; en consecuencia, la intensidad dispersada total vendrá dada por la suma de las contribuciones de las distintas subregiones.

Si cada subregión es ópticamente idéntica a las demás (o sea que tienen la misma constante dieléctrica), solo habrá luz dispersada en la dirección del haz incidente. Esto es así debido a que las ondas dispersadas por cada subregión son idénticas excepto por un factor de fase el cual depende de la posición relativa de cada uno de estos elementos de volumen; en consecuencia, para cada subregión existe otra cuyo campo dispersado es idéntico en amplitud pero opuesto en fase, produciendo de esta manera una cancelación en todas direcciones excepto en la dirección de la radiación incidente.

Si sucede que las regiones son ópticamente diferentes, o sea que tienen diferentes constantes dieléctricas, entonces las amplitudes de las ondas dispersadas por cada subregión no son idénticas y no hay una cancelación completa.

Desde este punto de vista, la luz dispersada es una consecuencia de fluctuaciones locales en la constante dieléctrica del medio (5). Debido a que la constante dieléctrica depende de la posición y orientación de las moléculas, estas fluctuaciones provienen del incesante movimiento de éstas (traducción, rotación y más altos modos normales de movimiento).

Vamos a suponer que el medio dispersor es homogéneo, isotrópico, no conductor, no magnético, no absorbente y neutro (o sea que las densidades de carga y corriente son cero). Con estas hipótesis, las ecuaciones de Maxwell toman la forma:

$$\nabla \cdot \mathcal{D} = 0 \quad \nabla \times \mathcal{H} = (1/c) \left(\partial \mathcal{D} / \partial t \right) \quad (I-1a,b)$$

$$\nabla \cdot \mathcal{B} = 0 \quad \nabla \times \mathcal{E} = (-1/c) \left(\partial \mathcal{H} / \partial t \right) \quad (I-1c,d)$$

en donde \mathcal{E} es el campo eléctrico, \mathcal{D} es el campo de inducción eléctrica, \mathcal{H} es el campo magnético, \mathcal{B} es el vector de intensidad de campo magnético y c es la velocidad de la luz en el medio.

Adicionalmente tenemos la relación entre el campo eléctrico \mathcal{E} y el campo de inducción eléctrica \mathcal{D}

$$\mathcal{D} = \varepsilon \cdot \mathcal{E} \quad (I-2)$$

siendo $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ el tensor de permitividad eléctrica del medio. Es conveniente aclarar que el carácter tensorial de ε no contradice el hecho de que el medio sea isotrópico, debido a que solo las propiedades completamente promediadas del medio son isotrópicas, las desviaciones locales de las propiedades promedio, las cuales dan origen al fenómeno de dispersión, no son isotrópicas.

El tensor de permitividad puede ser escrito como:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbb{1} + \delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) \quad (I-3)$$

en donde ε_0 es la permitividad promedio del medio, $\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ denota el tensor de fluctuaciones locales de la permitividad en la posición \mathbf{r} al tiempo t , y $\mathbb{1}$ es el tensor unidad. En la expresión (I-3) solo se consideraron términos lineales en $\delta\varepsilon$; términos de más alto orden son despreciados debido al hecho de que las fluctuaciones en la permitividad son mucho menores que ε_0 .

Sin embargo hay situaciones en las cuales el proceso de dispersión múltiple tiene un efecto significativo, siendo necesario tomar en cuenta términos de mayor orden, como por ejemplo $(\delta\varepsilon)^2$. Debido a que nos concentraremos en este trabajo en sistemas diluidos, el efecto de dispersión múltiple es completamente despreciable.

Debido a que, como ya mencionamos, la luz dispersada proviene de las fluctuaciones en la constante dieléctrica, el conjunto de ecuaciones (I-1a,b,c,d) constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas, cuya solución puede separarse en dos contribuciones: una la cual es llamada la parte sistemática y contiene la información sobre la onda reflejada y refractada, y la otra se llama la parte estocástica o fluctuante y es la responsable del proceso de

dispersión.

Por esta razón los campos totales \mathcal{E} y \mathcal{D} pueden ser escritos como:

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{D}_0(\mathbf{r}, t) + \mathcal{D}_s(\mathbf{r}, t) \quad (I-4a)$$

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_0(\mathbf{r}, t) + \mathcal{E}_s(\mathbf{r}, t) \quad (I-4b)$$

en donde el índice cero denota la parte sistemática y el índice "s" la contribución estocástica.

Haciendo uso de las ecuaciones (I-4) y de la relación constitutiva (I-2) obtenemos:

$$\mathcal{D}_0 = \epsilon_0 \cdot \mathcal{E}_0 \quad (I-5a)$$

$$\mathcal{D}_s = \epsilon_0 \cdot \mathcal{E}_s + \delta\epsilon \cdot \mathcal{E}_0 \quad (I-5b)$$

en donde la primera ecuación es una relación a orden cero y la segunda es una relación a 1^{er} orden. El término $\delta\epsilon \cdot \mathcal{E}_0$ se ha despreciado por ser de segundo orden.

El campo magnético puede ser escrito en forma similar:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{H}_0(\mathbf{r}, t) + \mathcal{H}_s(\mathbf{r}, t) \quad (I-4c)$$

permitiendo escribir las ecuaciones de Maxwell (I-1) a primer orden en la siguiente forma:

$$\nabla \cdot \mathcal{D}_s = 0 \quad \nabla \times \mathcal{H}_s = (1/c) \left(\partial \mathcal{D}_s / \partial t \right) \quad (I-6a,b)$$

$$\nabla \cdot \mathcal{H}_s = 0 \quad \nabla \times \mathcal{E}_s = (-1/c) \left(\partial \mathcal{H}_s / \partial t \right) \quad (I-6c,d)$$

(aquí se hizo uso del hecho de que el sistema es no magnético, o sea $\mathcal{B} = \mathcal{H}$). Estas son las ecuaciones para el campo de las ondas dispersadas.

Para resolver este sistema de ecuaciones seguiremos métodos usuales (8) como el que a continuación se muestra:

eliminando el campo \mathcal{H}_s del conjunto de ecuaciones (I-6) obtenemos

$$\nabla \times \nabla \times \mathcal{E}_s = (-1/c^2) \left(\partial^2 \mathcal{D}_s / \partial t^2 \right) \quad (I-7)$$

haciendo uso de (I-5b)

$$\mathcal{E}_s = \mathcal{D}_s / \epsilon_0 - \delta\epsilon \cdot \mathcal{E}_0 / \epsilon_0 \quad (\text{I-8})$$

y del hecho de que $\nabla \cdot \mathcal{D}_s = 0$, resulta

$$\nabla^2 \mathcal{D}_s - (\epsilon_0 / c^2) \left(\partial^2 \mathcal{D}_s / \partial t^2 \right) = -\nabla \times \nabla \times (\delta\epsilon \cdot \mathcal{E}_0) \quad (\text{I-9})$$

Como podemos notar, el vector \mathcal{D}_s satisface una ecuación de ondas con una fuente que es esencialmente un acoplamiento entre el campo eléctrico incidente y las fluctuaciones en la permitividad del medio.

La ecuación (I-9) puede ser simplificada introduciendo un nuevo vector \mathcal{S} (llamado "vector de Hertz") definido por:

$$\mathcal{D}_s = \nabla \times \nabla \times \mathcal{S} \quad (\text{I-10})$$

con esta definición, la ecuación (I-9) toma la forma:

$$\nabla^2 \mathcal{S} - (\epsilon_0 / c^2) \left(\partial^2 \mathcal{S} / \partial t^2 \right) = -\delta\epsilon \cdot \mathcal{E}_0 \quad (\text{I-11})$$

cuya solución formal es:

$$\mathcal{S}(\mathcal{R}, t) = \int_v d\tau (1/4\pi) |\mathcal{R} - \tau|^{-1} \delta\epsilon(\tau, t^*) \cdot \mathcal{E}_0(\tau, t^*) \quad (\text{I-12})$$

en donde \mathcal{R} es el vector que va de algún punto del medio dispersor a la posición en donde se requiere evaluar el campo, o sea en la posición del detector, y el subíndice "v" indica que la integral va sobre todo el volumen dispersor (ver Figura I-1).

El tiempo "t*" introducido en (I-12) es el llamado tiempo retardado definido por:

$$t^* = t - (\sqrt{\epsilon_0} / c) |\mathcal{R} - \tau| \quad (\text{I-13})$$

En la ecuación (I-12) se requiere dar la forma explícita del campo eléctrico incidente $\mathcal{E}_0(\tau, t)$ para poder efectuar la integración.

Vamos a suponer que se hace incidir sobre el medio dispersor, un campo eléctrico con un frente de onda plano y monocromático, o sea:

$$\mathcal{E}_0(\tau, t) = n_i E_0 \exp i(k_i \cdot \tau - \omega t) \quad (\text{I-14})$$

en donde n_i es un vector unitario en la dirección del campo eléctrico incidente, E_0 es la amplitud del campo, k_i es el vector de onda del campo incidente y ω_i su frecuencia angular.

Introduciendo en (I-12) la forma explícita de E_0 y haciendo uso de (I-10) obtenemos la solución para el campo eléctrico dispersado:

$$D_e(\mathcal{R}, t) = \nabla \times \nabla \times \left\{ (E_0/4\pi) \int_V d\tau \left[\delta\epsilon(\mathbf{r}, t^*) \cdot n_i / |\mathcal{R} - \mathbf{r}| \right] \cdot \exp i(k_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t^*) \right\} \quad (I-15)$$

Para obtener el campo eléctrico dispersado $E_e(\mathcal{R}, t)$ en la posición del detector, vamos a suponer que éste está sumergido en un medio de constante dieléctrica ϵ_0

$$E_e(\mathcal{R}, t) = (E_0/4\pi\epsilon_0) \nabla \times \nabla \times \int_V d\tau \left\{ \delta\epsilon(\mathbf{r}, t^*) \cdot n_i / |\mathcal{R} - \mathbf{r}| \right\} \cdot \exp i(k_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t^*) \quad (I-16)$$

En la mayoría de los experimentos de dispersión, el detector está colocado a una gran distancia del volumen dispersor, o sea $|\mathcal{R}| \gg |\mathbf{r}|$; con esta aproximación (llamada aproximación de radiación) podemos obtener para t^*

$$t^* = t - (\sqrt{\epsilon_0}/c) (R - \mathbf{r} \cdot n_i) \quad (I-17)$$

en donde n_i es un vector unitario en la dirección de \mathcal{R} y R es la magnitud de \mathcal{R} . Debido a esta aproximación, los términos de mayor orden que R^{-1} serán ignorados.

El efecto del tiempo retardado en el tensor de fluctuaciones $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t^*)$ puede ser obtenido haciendo un análisis de Fourier sobre un intervalo de tiempo T :

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t^*) = \sum_{\Omega} \delta\epsilon(\mathbf{r}) \exp i\Omega t^* \quad (I-18)$$

en donde $\Omega_p = 2\pi p/T$ siendo " p " un entero positivo.

Desde el punto de vista físico, las frecuencias Ω_p corresponden a frecuencias propias de los centros dispersores, o sea, translación, rotación, etc. Estas frecuencias son mucho menores que la frecuencia de la luz incidente ω_i (del orden de 10^{16} Hz).

Usando las expresiones (I-17) y (I-18) en (I-16) obtenemos:

$$\mathcal{E}_s(\mathcal{R}, t) = \left(E_0/4\pi\epsilon_0 \right) \nabla \times \nabla \times \int_V (dr/R) \sum_p \delta\epsilon(r) \cdot n_i \exp i \left\{ \Omega_p \left[t - (\sqrt{\epsilon_0}/c)(R - r \cdot n_1) \right] \cdot \left[k_i \cdot r - \omega_i \left(t - (\sqrt{\epsilon_0}/c)(R - r \cdot n_1) \right) \right] \right\} \quad (I-19)$$

rearrreglando los términos en esta ecuación, la expresión para el campo eléctrico dispersado toma la forma:

$$\mathcal{E}_s(\mathcal{R}, t) = (\exp -i\omega_1 t) \nabla \times \nabla \times \left(\exp i k_i \cdot \mathcal{R} / R \right) \cdot \int_V dr \delta\epsilon(r, t) \cdot n_i \exp i(k_i - k_1) \cdot r \quad (I-20)$$

en donde hemos hecho las siguientes definiciones:

$$\omega_1 \equiv \omega_i - \Omega_p \quad (I-21)$$

$$k_1 \equiv \sqrt{\epsilon_0} \omega_1 / c \quad (I-22)$$

la dirección del vector k_1 va a lo largo del vector \mathcal{R} ; vale la pena hacer notar que debido al hecho de que $\Omega_p \ll \omega_i$ entonces $\omega_1 \sim \omega_i$ lo cual significa que los vectores de onda inicial y final tienen aproximadamente la misma magnitud:

$$|k_1| \sim |k_i| \quad (I-23)$$

La expresión para el campo dispersado, después de evaluar el doble operador rotacional, es la siguiente:

$$\mathcal{E}_s(\mathcal{R}, t) = - \left(E_0/4\pi\epsilon_0 R \right) \left[\exp i(k_1 R - \omega_1 t) \right] k_1 \times k_1 \times$$

$$\times \int_V d\tau \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i (\exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (I-24)$$

en esta expresión hemos introducido el "vector de dispersión" definido como (ver Figura (I-2)).

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r \quad (I-25a)$$

La magnitud del vector de dispersión puede ser calculada en función del ángulo de dispersión Θ entre la dirección del haz incidente y la dirección a la cual la luz dispersada es detectada

$$q = 2k_i \sin(\Theta/2) = (4\pi n/\lambda_0) \sin(\Theta/2) \quad (I-25b)$$

en donde n es el índice de refracción promedio del volumen dispersor y λ_0 es la longitud de onda de la luz en el vacío. Aquí hemos hecho uso de que $n = \sqrt{\epsilon_0}$ y de la ecuación (I-22).

La componente del campo eléctrico dispersado a lo largo de la dirección de polarización \mathbf{n}_i es, después de efectuar el doble producto vectorial, la siguiente:

$$\begin{aligned} E_s(\mathbf{R}, t) &= (E_0 k_i^2 / 4\pi\epsilon_0 R) \exp i(\mathbf{k}_i \mathbf{R} - \omega t) \\ &\cdot \int_V d\tau (\exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) [\mathbf{n}_i \cdot \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i] \end{aligned} \quad (I-26)$$

Definiendo

$$\delta\epsilon_{ii}(\mathbf{r}, t) \equiv \mathbf{n}_i \cdot \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i \quad (I-26)$$

y notando que la integral en la expresión (I-26) es la transformada espacial de Fourier del tensor de fluctuaciones dieléctricas

$$\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) = \int_V d\tau \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \quad (I-28)$$

concluimos que

$$E_s(\mathbf{R}, t) = (E_0 k_i^2 / 4\pi\epsilon_0 R) \delta\epsilon_{ii}(\mathbf{q}, t) \exp i(\mathbf{k}_i \mathbf{R} - \omega t) \quad (I-29)$$

o sea, que el campo eléctrico dispersado sigue a las fluctuaciones del tensor dieléctrico en el espacio (\mathbf{q}, t)

I-2 DISPERSION DE LUZ POR MACRO-MOLECULAS

Hemos obtenido una expresión general para el campo eléctrico dispersado, en la región de radiación, producido por fluctuaciones en la constante dieléctrica del medio. Como relacionar las fluctuaciones en la constante dieléctrica con las propiedades de los centros dispersores, es el siguiente paso en esta teoría de dispersión de luz, y es el que nos permite la obtención de la estructura y la dinámica de macromoléculas en solución.

Como ya mencionamos, son los movimientos térmicos de las macromoléculas los responsables de las fluctuaciones en el tensor dieléctrico, y en consecuencia el campo eléctrico dispersado variará en forma aleatoria.

El problema de evaluar los cambios en el campo de luz incidente (cambios en polarización, corrimientos en frecuencia, distribución angular de intensidades, etc.) debido a su interacción con el sistema dispersor, puede ser descrito en términos de funciones de correlación temporal de las variables dinámicas, las cuales en nuestro caso corresponden a las componentes del campo eléctrico dispersado.

Al promedio temporal del producto de campos eléctricos dispersados, evaluados en tiempos diferentes

$$\langle E_x^*(R, 0) E_x(R, \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} T^{-1} \int_{t^*}^{t^*+T} E_x(R, t) E_x(R, t + \tau) dt \quad (I-30)$$

se le conoce como función de correlación (o para ser más correcto, función de auto-correlación) temporal del campo eléctrico dispersado.

Vamos a suponer que el sistema posee la propiedad de estacionaridad la cual hace que el promedio temporal en (I-30) sea independiente del tiempo t^* en que la medida es iniciada; esto permite escribir esta ecuación como:

$$\langle E_x^*(R, 0) E_x(R, \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} T^{-1} \int_0^T E_x^*(R, t) E_x(R, t + \tau) dt \quad (I-31)$$

En general para sistemas ergódicos (10), este promedio temporal puede escribirse como un promedio sobre un ensamble de sistemas igualmente preparados.

La substitución de la forma explícita para el campo dispersado (I-29) en

la función de correlación produce:

$$\langle E_s^*(R, 0) E_s(R, \tau) \rangle = (E_0 k_i^2 / 4\pi \epsilon_0 R)^2 \langle \delta \epsilon_{ii}(q, 0) \delta \epsilon_{ii}(q, \tau) \rangle \exp -i\omega_i \tau \quad (I-32)$$

La transformada de Fourier temporal de la función de correlación es la llamada densidad espectral (9). La densidad espectral de la luz dispersada que llega al detector con una frecuencia ω_i es:

$$S(q, \omega_i; R) = (I_0 k_i^4 / (4\pi \epsilon_0 R)^2) (1/2\pi) \int dt \exp i(\omega_i - \omega_i) t \cdot \langle \delta \epsilon_{ii}(q, 0) \delta \epsilon_{ii}(q, t) \rangle \quad (I-33)$$

en donde I_0 es la intensidad del haz incidente; notamos que la densidad espectral depende de ω_i y de ω_i solo a través de su diferencia

$$\omega = \omega_i - \omega_i \quad (I-34)$$

El movimiento de las moléculas en el volumen iluminado produce un corrimiento $\omega = \omega_i - \omega_i$ en la frecuencia de la luz incidente. Este es un efecto Doppler.

En el caso de que $\delta \epsilon_{ii}(q, t)$ no dependa del tiempo, no hay tal corrimiento en la frecuencia de la luz dispersada; o sea que la luz dispersada proveniente de fluctuaciones "congeladas", tiene la misma frecuencia que la onda incidente (ver Apéndice A-4).

Este corrimiento en frecuencia ω , o su equivalente variable conjugada de Fourier t , serán las cantidades relevantes en la descripción dinámica de nuestras moléculas de polímero en solución.

La función de correlación en estas variables es

$$S(q, t) = \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle = (I_0 k_i^4 / (4\pi \epsilon_0 R)^2) \langle \delta \epsilon_{ii}(q, 0) \delta \epsilon_{ii}(q, t) \rangle \quad (I-35)$$

Esta es la función de correlación que se mide en el laboratorio.

Algunas veces es útil trabajar con fluctuaciones en el tensor de polari-

sabilidad en lugar de fluctuaciones en el tensor de permitividad; como $\delta\epsilon = 4\pi\delta\alpha$, la ecuación (I-35) se transforma en:

$$I(q, t) = (I_0 k_1^4 / (\epsilon_0 R)^2) \langle \delta\alpha_{ii}(q, 0) \delta\alpha_{ii}(q, t) \rangle \quad (I-36)$$

De la expresión (I-35) notamos que: a) la intensidad de la luz dispersada $I(q, t)$ es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que es justamente la atenuación esperada para una onda esférica, b) depende inversamente como λ^4 lo cual indica, por ejemplo, que la luz azul se dispersa más que la roja; también indica que las ondas de radio no se dispersan tanto como la luz visible, en consecuencia es más fácil hacer experimentos de dispersión con luz visible que con ondas de radio o infrarojas las cuales tienen una longitud de onda mayor que la luz visible, c) el cambio de frecuencia ocurre solo si el tensor de fluctuaciones dieléctricas varía con el tiempo.

Una vez obtenida la ecuación (I-35) o (I-36), lo que necesitamos es relacionar las propiedades moleculares con las fluctuaciones en el tensor dieléctrico. Esto significa la introducción de un modelo fenomenológico que tome en cuenta las propiedades relevantes en las que estamos interesados.

A pesar de que nuestro interés está enfocado principalmente en el movimiento de translación de las moléculas, nuestro modelo será lo suficientemente general para poder introducir, si se desea, modelos para movimientos locales de la cadena de polímero.

Supongamos que en el volumen dispersor hay " N " moléculas de polímero las cuales son lineales, idénticas y tienen un número de segmentos o monómeros " n ".

Cada segmento de la cadena es escogido de tal forma que tenga un tamaño máximo l pequeño comparado con q^{-1} , o sea

$$ql \ll 1 \quad (I-36^*)$$

esta condición asegura que cada segmento puede ser considerado como un dispersor puntual.

Las fluctuaciones en la polarizabilidad pueden ser escritas como

$$\delta\alpha_{ij}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^n \delta\alpha_i^m(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^m(t)) \quad (I-37)$$

en donde $\delta\alpha_i^m(t)$ denota la fluctuación en la polarizabilidad del monómero " m " de la molécula " j " al tiempo t , y la función delta de Dirac da la posición del monómero " m " de la molécula " j " en cada instante de tiempo.

En el espacio de Fourier \mathbf{q} , la ecuación (I-37) toma la forma:

$$\delta\alpha_{ij}(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^n \delta\alpha_i^m(t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^m(t) \quad (I-38)$$

Si denotamos por \mathbf{R}_j y por \mathbf{b}_i^m los vectores de posición del centro de masa de la molécula " j " y del monómero " m " de la molécula " j " relativo al centro de masa, respectivamente (ver Figura I-3), entonces

$$\mathbf{r}_i^m(t) = \mathbf{R}_j(t) + \mathbf{b}_i^m(t) \quad (I-39)$$

y en consecuencia

$$\delta\alpha_{ij}(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j \left[\sum_{m=1}^n \delta\alpha_i^m(t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}_i^m(t) \right] \quad (I-40)$$

La cantidad entre corchetes nos da la contribución a la polarizabilidad debida a rotación, vibración y demás altos modos de movimiento, mientras que la exponencial $\exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j$ produce contribución debido solo al movimiento de translación del centro de masa de la molécula.

El modelo representado por esta ecuación corresponde a una colección de cadenas idénticas, lineales de polímeros en las cuales todos los monómeros son del mismo tipo.

En el Capítulo III de este trabajo, al considerar moléculas de co-polímeros, introduciremos el modelo correspondiente a esta clase especial de macromoléculas.

Al sustituir la ecuación (I-40) en la expresión para la función de correlación (I-36) obtenemos:

$$S_{ij}(\mathbf{q}, t) = (I_0 k_i^4 / (\epsilon_0 R)^2) \left\langle \sum_{i,k=1}^N \sum_{l,m=1}^n \delta\alpha_i^m(t) \cdot \delta\alpha_k^l(0) \right\rangle$$

en donde hemos suprimido los índices en las polarizabilidades por monómero

$$S(q, t) = (1/k_1^4 / \epsilon_0 R^2) \langle N \rangle \langle \exp i q \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle \langle \sum_{i=1}^N \delta \alpha_i(t) \exp i q \cdot \mathcal{L}_i(t) - \mathcal{L}_i(0) \rangle \rangle \quad (1-45)$$

función de correlación como:

Para soluciones diluidas, el movimiento de traslación no afecta los demás tipos de movimiento, o sea que en la expresión [1-43] podemos escribir la general a cualquier tipo de movimientos alrededor del centro de masa.

suma produce contribución debida a movimientos de rotación, vibración y en centro de masa de la molécula, mientras que el factor que contiene la doble contribución a la función de correlación debida al movimiento de traslación del Como mencionamos anteriormente, el factor $\exp i q \cdot \mathcal{R}^0$ da la contri-

y $\langle N \rangle$ es el número promedio de macromoléculas en el volumen iluminado

$$\mathcal{R}^0(t) = \mathcal{R}(t) - \mathcal{R}(0) \quad (1-44)$$

en donde hemos definido

$$\exp i q \cdot \mathcal{L}_i(t) - \mathcal{L}_i(0) \rangle \rangle \quad (1-43)$$

$$S(q, t) = (1/k_1^4 / \epsilon_0 R^2) \langle N \rangle \langle \exp i q \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle \sum_{i=1}^N \delta \alpha_i(t) \delta \alpha_i(0)$$

icas, todos los términos de la suma sobre "i" son iguales, o sea que

Como todas las moléculas de polímero en el volumen dispersor son idénticas,

$$\exp i q \cdot (\mathcal{R}_i(t) - \mathcal{R}_i(0)) + i q \cdot (\mathcal{L}_i(t) - \mathcal{L}_i(0)) \rangle \rangle \quad (1-42)$$

$$S(q, t) = (1/k_1^4 / \epsilon_0 R^2) \langle \sum_{i=1}^N \delta \alpha_i(t) \delta \alpha_i(0) \rangle$$

De la ecuación [1-41] notamos que si la solución es suficientemente diluida, los monómeros pertenecientes a moléculas diferentes no están correlacionados, o sea que la contribución a $S(q, t)$ es cero para el caso "i ≠ k"

$$\exp i q \cdot (\mathcal{R}_i(t) - \mathcal{R}_i(0)) + i q \cdot (\mathcal{L}_i(t) - \mathcal{L}_i(0)) \rangle \rangle \quad (1-41)$$

debido a que todos los monómeros son idénticos.

En general, los segmentos de la cadena o monómeros son centros dispersores sin estructura interna (ver ecuación (I-36^{*})), o sea que tienen una polarizabilidad constante; los cambios en polarizabilidad debida a su movimiento alrededor del centro de masa, vienen dados por $\exp iq \cdot b_m(t)$.

Con esto, la ecuación anterior la podemos escribir como:

$$S(q, t) = (I_0 k_1^4 / (\epsilon_0 R)^2) (N) \langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle + |\alpha|^2 \langle \sum_{i,m} \exp iq \cdot (b_m(t) - b_m(0)) \rangle \quad (I-46)$$

El promedio $\langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle$ puede ser evaluado en la siguiente forma: debido al hecho de que el promedio temporal puede ser reemplazado por un promedio sobre el ensamble, entonces

$$\langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle = \int d\mathcal{R}^0 G(\mathcal{R}^0, t) \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) = G(q, t) \quad (I-47)$$

en donde $G(\mathcal{R}^0, t)$ es la probabilidad condicional de encontrar a la molécula en la posición \mathcal{R}^0 al tiempo t si originalmente estaba en el origen al tiempo cero y $G(q, t)$ es la transformada de Fourier de $G(\mathcal{R}^0, t)$.

Para una solución de partículas que sufren difusión isotrópica, $G(\mathcal{R}^0, t)$ satisface la ecuación de difusión:

$$(\partial G(\mathcal{R}^0, t) / \partial t) = D \nabla^2 G(\mathcal{R}^0, t) \quad (I-48)$$

siendo D el coeficiente de difusión (translacional) de la partícula. En el espacio de Fourier, esta ecuación toma la forma:

$$(\partial G(q, t) / \partial t) = -q^2 G(q, t) \quad (I-49)$$

la cual puede ser integrada inmediatamente para obtener

$$G(q, t) = \exp -q^2 D t \quad (I-50)$$

La expresión para la función de correlación (I-46) resulta ser

$$\mathcal{I}(q, t) = (I_0 k_i^4 / (\epsilon_0 R)^2) \langle N \rangle |\delta\alpha_M|^2 (\exp -q^2 D t) \cdot \langle (1/n^2) \left(\sum_{l,m=1}^n \exp i q \cdot (b_m(t) - b_l(0)) \right) \rangle \quad (I-51)$$

en donde hemos introducido

$$\delta\alpha_M = n\delta\alpha \quad (I-52)$$

la cual es la polarizabilidad molecular.

Solo resta efectuar el promedio sobre el movimiento de los monómeros respecto al centro de masa. Vamos a hacer la aproximación de que el único movimiento relevante de la molécula es el de translación del centro de masa. Este tipo de aproximación es comunmente usada debido al hecho de que es válida cuando la molécula de polímero es pequeña, o cuando se detecta la luz dispersada a bajos ángulos ($q \rightarrow 0$), o en el caso de partículas coloidales, como esferas de latex, en las cuales el único movimiento que ellas poseen es el de translación. Bajo esta aproximación obtenemos:

$$\mathcal{I}(q, t) = (I_0 k_i^4 / (\epsilon_0 R)^2) \langle N \rangle |\delta\alpha_M|^2 (\exp -q^2 D t) \cdot \mathcal{P}(q) \quad (I-53)$$

siendo $\mathcal{P}(q)$ el llamado factor de estructura o factor de forma, definido por:

$$\mathcal{P}(q) = (1/n^2) \left\langle \sum_{l,m=1}^n \exp i q \cdot (b^m - b^l) \right\rangle \quad (I-54)$$

aquí, la doble suma va sobre los segmentos de la misma molécula.

El factor de estructura $\mathcal{P}(q)$ dá la distribución espacial de monómeros de la cadena de polímero. Como cada segmento de la cadena es un centro dispersor, la luz dispersada por cada segmento llega al detector con diferentes fases produciendo interferencia, lo cual resulta en una disminución en la intensidad total de la luz dispersada que alcanza el detector.

Si calculamos la diferencia de fase entre la luz dispersada por dos diferentes monómeros de una molécula de polímero, ésta vendrá dada por la diferencia de caminos ópticos (ver Figura I-4)

$$\varphi_{m1} = (2\pi/\lambda)[\underline{A}_m - \underline{B}_1] = (2\pi/\lambda)(b_m - b_1)(n_i - n_l) \quad (I-55)$$

sin embargo:

$$k_i = (2\pi/\lambda)n_i ; k_l = (2\pi/\lambda)n_l ; q = k_i - k_l$$

por lo tanto la diferencia de fase entre las ondas dispersadas es:

$$\varphi_{m1} = q(b_m - b_1) \quad (I-56)$$

en consecuencia, el valor promedio sobre todos los monómeros de la cadena del factor de interferencia es:

$$(1/n^2) \sum_{m,l=1}^n \exp iq[b_m - b_l]$$

y como la posición de los monómeros cambia con el tiempo, tenemos que tomar un promedio sobre las diferentes configuraciones que puede tomar la cadena, o sea

$$(1/n^2) \langle \sum_{m,l=1}^n \exp iq[b_m - b_l] \rangle \quad (I-57)$$

pero esto no es otra cosa que el factor de estructura $\mathcal{P}(q)$; o sea que este factor es debido a un efecto de interferencia entre la luz dispersada por diferentes partes de la cadena polimérica. Obviamente, cuando $q \rightarrow 0$ no hay el efecto de interferencia y $\mathcal{P}(q) \rightarrow 1$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \mathcal{P}(q) = 1 \quad (I-58)$$

más adelante obtendremos una forma asintótica para $\mathcal{P}(q)$ válida para pequeños ángulos ($q \rightarrow 0$) y formas arbitrarias de moléculas de polímero.

Es conveniente reescribir la función de correlación (I-53) en términos de la concentración de masa " c " y de la polarizabilidad por unidad de masa $\delta\alpha_m$ definidas por:

$$c = (M/N_A)\langle N \rangle / V_{ol} \quad (I-59)$$

$$\delta\alpha_m = \delta\alpha_M / (M/N_A) = n \delta\alpha / (M/N_A) \quad (I-60)$$

Con estos cambios, la ecuación (I-53) toma la siguiente forma:

$$\mathcal{J}_v(q, t) = [I_0 k_1^4 \delta\alpha_m^2 / N^2 (\epsilon_0 R)^2] cM (\exp -q^2 D t) \mathcal{P}(q) \quad (I-61)$$

en donde el subíndice " v " en $\mathcal{J}(q, t)$ indica que la función de correlación es tomada por unidad de volumen.

Debido a que $\delta\alpha_m$ está relacionado con el exceso en la constante dieléctrica ϵ de acuerdo a la ecuación

$$\epsilon - \epsilon_0 = 4\pi \langle N \rangle / V_{ol} \delta\alpha_m \quad (I-62)$$

o, en función de $\delta\alpha_m$

$$\epsilon - \epsilon_0 = (4\pi \langle N \rangle M / V_{ol} N_m) \delta\alpha_m = 4\pi c \delta\alpha_m \quad (I-63)$$

Para soluciones diluidas, el exceso en la constante dieléctrica puede desarrollarse en serie de potencias de la concentración

$$\epsilon - \epsilon_0 = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_0 c \quad (I-64)$$

aquí solo hemos retenido términos lineales en la concentración. De las relaciones (I-63) y (I-64) obtenemos

$$\delta\alpha_m = 1/4\pi \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_0 \quad (I-65)$$

Debido a que $\epsilon = n^2$ en donde, como antes, " n " es el índice de refracción del sistema, la ecuación (I-65) resulta en:

$$\delta\alpha_m = n/2\pi \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0 \equiv n\nu/2\pi \quad (I-66)$$

siendo ν el incremento en el índice de refracción definido como:

$$\nu \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0 \quad (I-67)$$

Introduciendo (I-66) en la función de correlación (I-61) llegamos a

$$\mathcal{J}(q, t) = (I_0 k_1^4 n^2 \nu^2 / (2\pi \epsilon_0 R)^2 N_m) cM (\exp -q^2 D t) \mathcal{P}(q) \quad (I-68)$$

Esta ecuación muestra los factores relevantes en la función de correlación del campo eléctrico dispersado; notamos que depende cuadráticamente

del incremento en el índice de refracción. Dicho incremento, el cual es medido con un refractómetro diferencial, juega un papel decisivo en la intensidad del campo dispersado. Observamos que $\mathcal{I}_{iv}(q, t)$ depende linealmente de la concentración de la solución y del peso molecular del polímero.

Respecto al comportamiento dinámico de la función de correlación, vemos que tiene un decaimiento exponencial en el tiempo el cual es gobernado por el coeficiente de difusión de la partícula. Sin embargo, la expresión (I-68) solo es válida para soluciones de polímeros infinitamente diluidas.

Vamos a introducir en nuestras ecuaciones los efectos de polidispersidad en el peso molecular.

La ecuación (I-68) puede generalizarse al caso de una muestra de polímero la cual es polidispersa en peso molecular de la siguiente forma: supongamos que la muestra esta formada por una colección de fracciones mono-dispersas, cada una caracterizada por una concentración " c_i "; por lo tanto para la fracción " i ", tenemos

$$\mathcal{I}_{iv}^{(i)}(q, t) = (I_0 k_i^4 n^2 \nu^2 c / (2\pi \epsilon_0 R)^2 N_A) c_i M_i (\exp -q^2 D_i t) \mathcal{P}_i(q) \quad (I-68^*)$$

y de aquí, usando un principio de superposición válido para soluciones diluidas, podemos obtener la intensidad total de la luz dispersada

$$\mathcal{I}_{iv}(q, t) = (I_0 k_i^4 n^2 \nu^2 c / (2\pi \epsilon_0 R)^2 N_A) \sum_i (c_i M_i / c) (\exp -q^2 D_i t) \mathcal{P}_i(q) \quad (I-69)$$

en donde hemos introducido

$$c = \sum_i c_i \quad (I-70)$$

y la suma en (I-69) y (I-70) es sobre el número total de fracciones mono-dispersas que forman la muestra. Es importante aclarar que en la ecuación (I-68*) hemos supuesto que el incremento en el índice de refracción es independiente del peso molecular (10 *). Este hecho ha sido confirmado experimentalmente y es ampliamente aceptado.

La ecuación (I-69) puede re-escribirse para el caso de una distribución continua de tamaños de partícula, basta reemplazar c_i/c por $f_w(M)dM$ y la suma por una integral

$$I_{11}(q, t) = (I_0 k_1^4 n^2 v^2 c / (2\pi \epsilon_0 R)^2 N_s) \int M f_w(M) (\exp -q^2 D(M)t) \mathcal{P}(q, M) dM \quad (I-71)$$

en donde $f_w(M)dM$ es la fracción en peso de partículas con peso molecular en el intervalo $(M, M+dM)$. En (I-71) hemos hecho explícita la dependencia del coeficiente de difusión y del factor de estructura con el peso molecular.

Para pequeños ángulos ($q \rightarrow 0$) y moléculas de forma arbitraria, el factor de estructura $\mathcal{P}(q)$ puede ser escrito (#, 12) (ver Apéndice A-1) como:

$$I_{11}(q, t) = K^2 n^2 v^2 c \int M f_w(M) (\exp -q^2 D t) \left[1 - q^2 R_g^2 / 3 \right] dM \quad (I-72)$$

en donde

$$K^2 = I_0 k_1^4 / (2\pi \epsilon_0 R)^2 N_s \quad (I-73)$$

y R_g^2 es el radio de giro cuadrático medio definido como el momento inercial respecto al centro de masa por unidad de masa (ver Apéndice A-1).

I-3 DISPERSION DE LUZ ESTÁTICA

En esta sección veremos como la distribución angular de la intensidad dispersada da información sobre el peso molecular y el tamaño de las moléculas de polímero.

Para obtener la distribución angular de intensidades, basta evaluar $I_{11}(q, t)$ en $t = 0$. Al hacer ésto en la ecuación (I-71) obtenemos

$$I_{11}(q) = K^2 n^2 v^2 c \int M f_w(M) \mathcal{P}(q, M) dM \quad (I-74)$$

o, escribiendo $\mathcal{P}(q, M)$ en función del radio de giro, resulta como:

$$I_{11}(q) = K^2 n^2 v^2 c \int M f_w(M) \left[1 - q^2 R_g^2 / 3 \right] dM \quad (I-74^*)$$

Es usual introducir las siguientes definiciones:

$$M_w \equiv \int M f_w(M) dM \quad (I-75)$$

$$(\overline{R_g^2})_v \equiv \int R_g^2 f_w(M) dM / \left[\int M f_w(M) dM \right] \quad (I-76)$$

el promedio (I-75) es llamado "promedio pesado" o "promedio ponderal", y el promedio en (I-76) es llamado "promedio z". Con estas definiciones la ecuación (I-74*) toma la forma:

$$\mathcal{I}_{1v}(q) = K^2 n^2 v^2 c M_w \left[1 - q^2 (\overline{R_g^2})_v / 3 \right] \quad (I-77)$$

Esta ecuación muestra la primera corrección diferente de cero a la intensidad de la luz dispersada, debida a la estructura de las partículas ($q \neq 0$).

Es costumbre escribir la ecuación (I-77) en la forma:

$$\left(K^2 n^2 v^2 c / \mathcal{I}_{1v}(q) \right) = (1/M_w) \left[1 + q^2 (\overline{R_g^2})_v / 3 \right] \quad (I-78)$$

De manera análoga se puede obtener la corrección a la intensidad dispersada debido a efectos de concentraciones finitas.

Mientras más concentrada se vuelva una solución, mayores serán los efectos de interferencia producidos en la luz dispersada por cada molécula; en consecuencia puede esperarse que el primer término de corrección por concentración sea proporcional a "c²".

$$\left(K^2 n^2 v^2 c / \mathcal{I}_{1v}(q) \right) = 1/M_w + 2\beta c \quad (I-79)$$

en donde β es el segundo coeficiente del virial de la solución.

En base a las ecuaciones (I-78) y (I-79), Zimm (13) desarrollo un método de doble extrapolación a cero ángulo y cero concentración. Actualmente este método es usualmente llamado "gráfica de Zimm".

El método de la doble extrapolación de Zimm consiste en graficar $K^2 n^2 v^2 c / \mathcal{I}_{1v}(q)$ versus $(q^2 + cte \cdot c)$ (ver Figura I-5) en donde esta constante se introduce solo por conveniencia para hacer la gráfica; esta constante ajusta el valor de "c" al intervalo de "q²".

Este ha sido, por décadas, el método tradicional para obtener el peso molecular promedio pesado de una muestra de polímero. Es importante hacer notar que debido al hecho de que es posible medir todas las cantidades invo-

lucradas, éste es un método absoluto para medir el peso molecular M_w .

I-4 DISPERSION DE LUZ DINAMICA

En la sección anterior mostramos como la distribución angular de la intensidad de la luz dispersada $\mathcal{I}_v(q)$ dá información sobre el promedio M_w del peso molecular, el promedio (R_g^2) , del radio de giro y el segundo coeficiente virial β de la solución.

Analizaremos ahora la información que puede ser obtenida de la función de correlación temporal ya sea del campo eléctrico dispersado (técnica heterodina) o de la intensidad de la luz dispersada (técnica homodina) (14, 15, 16, 17).

Los métodos de mezclado óptico son usados para el estudio de procesos dinámicos moleculares en una escala de tiempo más lenta que 10^{-6} seg. Para procesos más rápidos que éstos, se acostumbra usar métodos de filtrado como rejillas de difracción (tiempos del orden de 10^{-10} seg.) o interferómetros de Fabry-Perot (tiempos en el rango de 10^{-6} seg. a 10^{-10} seg.) (ver Figura I-6).

En este trabajo, solo nos limitaremos a métodos de mezclado óptico debido a que los procesos dinámicos que nos interesan, difusión de macromoléculas, caen en el dominio de estos métodos.

En los métodos de mezclado óptico, ningún "filtro" (como rejilla de difracción o interferómetro de Fabry-Perot) se coloca entre la celda de dispersión y el tubo foto-multiplicador (TFM); la luz dispersada alcanza directamente la superficie sensible del foto-cátodo.

En el método homodino, solo la luz dispersada alcanza el foto-cátodo, mientras que el método heterodino, un oscilador local es mezclado con la luz dispersada antes de alcanzar el foto-cátodo; es usual usar parte del haz incidente sin dispersar como el oscilador local.

El tubo foto-multiplicador es un detector de los llamados de "ley cuadrática"; esto significa que la corriente de salida $i(t)$ es proporcional al cuadra-

do del campo eléctrico incidente $i(t) \propto |E(t)|^2$. Debido a que el cuadrado del campo eléctrico incidente es proporcional a la intensidad de la luz (o sea, proporcional al número de fotones), la salida del TFM es proporcional a la intensidad de la luz que le llega.

La salida del TFM se pasa a través de un auto-correlador el cual calcula la función:

$$\langle i(t)i(0) \rangle = B \langle |E_0|^2 |E(t)|^2 \rangle \quad (I-80)$$

siendo "B" una constante de proporcionalidad.

Por analogía con la función $\mathcal{J}_h(q, t)$, vamos a definir:

$$\mathcal{J}_h(q, t) \equiv \langle |E_0|^2 |E(t)|^2 \rangle \quad (I-81)$$

llamándola "función de correlación homodina". Esta es la salida del auto-correlador cuando solo luz dispersada alcanza el TFM.

La función de correlación homodina puede relacionarse con la "función de correlación heterodina" $\mathcal{J}_h(q, t)$ definida en (I-35), usando la "aproximación gaussiana" (ver Apéndice A-2) en la cual se supone que las fluctuaciones en la constante dieléctrica siguen una estadística gaussiana.

En el método heterodino, una pequeña parte del haz incidente no-dispersado se mezcla con la luz dispersada antes de alcanzar el TFM. A esta pequeña parte del haz incidente se le llama "oscilador local". En general, el oscilador local puede ser cualquier radiación electromagnética que tenga la misma frecuencia que el haz incidente, con intensidad constante y mucho mayor que la intensidad de la luz dispersada: $|E_{o1}(t)| \gg |E_s(t)|$ y que sea estadísticamente independiente del campo eléctrico dispersado (algunas veces, luz no-dispersada es modulada para que su frecuencia sea diferente a la incidente).

El campo eléctrico total que llega al TFM es la suma del campo del oscilador local $E_{o1}(t)$, más el campo eléctrico dispersado $E_s(t)$, en consecuencia:

$$\langle i(t)i(0) \rangle = B \langle |E_{o1}(t) + E_s(t)|^2 |E_{o1}(0) + E_s(0)|^2 \rangle \quad (I-82)$$

Con las suposiciones hechas sobre E_{o1} , 10 de los términos en (I-82) son cero, 3 son independientes del tiempo y uno es despreciable. Los otros 2 términos dan:

$$\langle i(t)i(0) \rangle = B [I_{o1}^2 + 2I_{o1} \text{Re } \mathcal{J}(q, t)] \quad (I-83)$$

en donde

$$I_{o1} = \langle |E_{o1}|^2 \rangle \quad (I-84)$$

y $\mathcal{J}(q, t)$ está definida en (I-35)

$$\mathcal{J}(q, t) = \langle E_s(t) E_s^*(0) \rangle \quad (I-35)$$

Notamos en consecuencia que en el método de detección heterodina, la salida del auto-correlador es esencialmente la función de correlación del campo eléctrico dispersado y no la función de correlación de intensidad dispersada.

En el caso en que la aproximación gaussiana sea aplicable (ver Apéndice A-2), las dos funciones de correlación están relacionadas a través de:

$$\mathcal{J}_2(q, t) = |\mathcal{J}_1(q, 0)|^2 + |\mathcal{J}_1(q, t)|^2 \quad (I-85)$$

Bajo la aproximación gaussiana, vemos que la misma información está contenida en cualquiera de las dos funciones de correlación. Debido al hecho de que toda la dependencia temporal en la función de correlación es debida al movimiento de difusión translacional de la macromolécula, la diferencia entre $\mathcal{J}_1(q, t)$ y $\mathcal{J}_2(q, t)$ es que la primera relaja con un tiempo $(q^2 D)^{-1}$ mientras que la segunda lo hace con un tiempo $(2q^2 D)^{-1}$.

Debido a ésto, solo hablaremos de una de las funciones de correlación.

De las ecuaciones (I-71) y (I-73) obtenemos:

$$\mathcal{J}(t) = K^* n^2 v^2 c \sum_i (c_i M_i / c) (\exp -\Gamma_i t) \mathcal{P}_i(q) \quad (I-69)$$

en donde:

$$\Gamma_i \equiv q^2 D_i \quad (I-86)$$

y hemos denotado $\mathcal{F}_i(t) = \mathcal{F}_i(q, t)$; recordemos que la suma va sobre el número de especies que forman la muestra polidispersa.

Usando la relación de Einstein para el coeficiente de difusión, podemos escribir (18)

$$D = kT/\zeta \quad (I-87)$$

siendo ζ el coeficiente de fricción de Stokes entre la molécula y el solvente, el cual es dado por (para la condición de frontera de adherencia) (19)

$$\zeta = 6\pi\eta R_h \quad (I-88)$$

en donde η es la viscosidad del solvente y R_h es el radio hidrodinámico de la partícula (el radio hidrodinámico es el equivalente al radio de una esfera dura).

Usando las relaciones (I-87) y (I-88), podemos escribir la relación de Stokes-Einstein como:

$$D = kT/6\pi\eta R_h \quad (I-89)$$

De esta relación vemos que moléculas de diferente tamaño, tienen diferentes tiempos de relajación

$$\tau \equiv \Gamma^{-1} = 6\pi\eta R_h / q^2 kT \quad (I-90)$$

lo cual significa que la función de correlación será una superposición de exponenciales decayentes, cada una proveniente de conjuntos de moléculas (los cuales tienen el mismo tamaño).

Debido a esto, es costumbre introducir una función $\mathcal{S}(\Gamma)$ llamada "función de distribución de ancho de línea", cuyo significado es el siguiente:

$\mathcal{S}(\Gamma)d\Gamma$ es la fracción de la intensidad total dispersada proveniente de moléculas caracterizadas por un coeficiente de difusión en el intervalo $(D, D+dD)$ siendo $d\Gamma = q^2 dD$.

En términos de $\mathcal{S}(\Gamma)$, la ecuación (I-69) la podemos escribir:

$$g(q, t) = \sum_i g(\Gamma_i) \exp -\Gamma_i t \quad (I-90^*)$$

o, en límite continuo

$$g(q, t) = \int g(\Gamma) \exp -\Gamma t \, d\Gamma \quad (I-91)$$

La relación entre la función de distribución de ancho de línea $g(\Gamma)$ y la función de distribución de pesos moleculares $f_w(M)$, puede obtenerse de la siguiente forma: de las ecuaciones (I-71) y (I-73) tenemos

$$g(q, t) = K^2 n^2 v^2 c \int f_w(M) M (\exp -\Gamma(M)t) \mathcal{P}(q, M) \, dM \quad (I-92)$$

en donde hemos hecho explícita la dependencia de Γ y $\mathcal{P}(q)$ en el peso molecular.

Para moléculas de polímero en las cuales todos los monómeros son idénticos, el tamaño de la molécula (o equivalentemente su coeficiente de difusión) y su peso molecular están relacionados por:

$$\Gamma = k_D M^{-a} \quad (I-93)$$

siendo ésta una relación empírica del tipo conocido como "relación de Mark-Houwink" (20). El exponente " a " depende de la forma de la molécula y el coeficiente de proporcionalidad " k_D " depende del tipo de monómero; ambas dependen de la temperatura.

Para cadenas ideales " $a = 1/2$ ", y para el caso de cadenas reales hinchadas " $a = 3/5$ ".

La relación (I-93) nos permite (21) hacer un cambio de variable en $g(\Gamma)$ y generar la función de distribución equivalente en la variable " M ", o sea:

$$g^0(M) = \int g(\Gamma) \delta(M - k_D \Gamma^{-1/a}) \, d\Gamma \quad (I-94)$$

la cual integrándola sobre " M " se convierte en

$$\int g^0(M) \, dM = \int g(\Gamma) \, d\Gamma \quad (I-95)$$

pero de las ecuaciones (I-91) y (I-92) evaluadas en $t = 0$ obtenemos:

$$\mathcal{I}(q) = \int \mathcal{G}(\Gamma) d\Gamma \quad (I-91^*)$$

$$\mathcal{I}(q) = K^2 n^2 \nu^2 c \int f_w(M) M \mathcal{P}(q, M) dM \quad (I-92^*)$$

o sea que

$$\int \mathcal{G}(\Gamma) d\Gamma = K^2 n^2 \nu^2 c \int f_w(M) M \mathcal{P}(q, M) dM \quad (I-96)$$

Usando (I-95) y (I-96) conseguimos

$$\mathcal{P}^0(M) = f_w(M) M \mathcal{P}(q, M) = \int \mathcal{G}(\Gamma) \delta(M - k_D' \Gamma^{-1/a}) d\Gamma \quad (I-97)$$

en donde el factor $K^2 n^2 \nu^2 c$ fue absorbido en la normalización de $f_w(M)$.

Para pequeños ángulos, debido a que el factor de estructura tiende a uno, esta expresión toma la forma:

$$f_w(M) = \int [\mathcal{G}(\Gamma)/M] \delta(M - k_D' \Gamma^{-1/a}) d\Gamma \quad (I-97^*)$$

Usualmente se escoge como modelo para $\mathcal{G}(\Gamma)$ una suma de funciones delta de Dirac (ver Figura I-7):

$$\mathcal{G}(\Gamma) = \sum_i Q_i \delta(\Gamma - \Gamma_i) \quad (I-98)$$

Con este modelo para la función de distribución de ancho de línea, y haciendo uso de la expresión (I-97*), podemos obtener para la función de distribución de pesos moleculares (ver Figura I-8):

$$f_w(M) = \sum_i (Q_i/M_i) \delta(M - M_i) \quad ; q \rightarrow 0 \quad (I-99)$$

en donde

$$M_i = k_D' \Gamma_i^{-1/a} \quad (I-99^*)$$

y adicionalmente tenemos la condición de normalización

$$\sum_i Q_i/M_i = 1 \quad (I-99^{**})$$

Una vez que se obtiene todo el conjunto de valores $\{ Q_i \}$, la función de distribución $f_w(M)$ se sigue en forma inmediata.

Es común el caso en el cual, de la expresión (I-99*), sólo se conozca el exponente " a " y no el coeficiente k_D' ; en esta situación, se necesita

obtener el valor M_w haciendo uso de dispersión de luz estática; es este valor el cual nos permite centrar la distribución de pesos moleculares.

En general, la salida del correlador es un conjunto de valores numéricos de la función de correlación: uno por cada canal que tenga el correlador. Si denotamos por " l " el número de canales del correlador y por " m " el número de funciones delta en la función $\mathcal{G}(\Gamma)$, entonces las ecuaciones (I-91) y (I-98) producen un conjunto de ecuaciones algebraicas de la forma:

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ C_l \end{bmatrix} = \exp -\Gamma t \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Q_m \end{bmatrix} \quad (I-100)$$

siendo C_i el valor numérico de la función de correlación en el i-ésimo canal (o sea, al tiempo $t_i = i\tau$ en donde τ es el tiempo de muestreo), $(\exp -\Gamma t)$ es una matriz rectangular de " l X m " y Q_i son las amplitudes de la función de distribución de ancho de línea.

Debido a que usualmente " l > m " este es un problema de los llamados "sobrespecificados", en los cuales el número de incógnitas es menor que el número de datos. Uno mide el vector $\mathcal{C} = (C_1, C_2, \dots, C_l)$, se conoce la matriz

$\mathcal{A}_{ij} = \exp -\Gamma_j t_i$ y se trata de conocer el vector $\mathcal{X} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_m)$.

El problema de invertir la ecuación (I-100):

$$x = A^{-1}y \quad (I-101)$$

para este particular kernel de Laplace, presenta la dificultad de "mal condicionamiento", la cual significa que los eigenvalores de A decaen a cero en forma extremadamente rápida reduciendo el número de "elementos independientes de información" que pueden ser recuperados. En el Apéndice A-3, se analizan los problemas del mal condicionamiento, sin embargo es importante hacer notar aquí que mientras mayor sea el ruido que contiene la función de correlación, menos eigenvalores (o también llamados "valores singulares") pueden ser recuperados.

CAPITULO II

II- DISPERSION DE LUZ EN SISTEMAS MECANICAMENTE EXCITADOS

Se ha desarrollado una nueva técnica analítica para la determinación de distribuciones en peso de soluciones diluidas de polímero de alto peso molecular, o suspensiones de grandes partículas coloidales. Esta nueva técnica hace uso de la ecuación de Svedberg (22) la cual relaciona los coeficientes de difusión y de sedimentación con el peso molecular, siendo válida en el régimen diluido.

La velocidad de sedimentación puede determinarse por medio de velocimetría Doppler con láser cuando la celda de dispersión está sujeta a un campo de fuerzas vibracional externo.

Cuando este movimiento se acopla con un movimiento de difusión translacional debido a la interacción de la partícula con el fluido que la rodea, la distribución de pesos moleculares puede obtenerse en forma absoluta.

En presencia de un campo de fuerzas vibracional el cual puede ser obtenido poniendo a oscilar la celda de dispersión de luz, la función de correlación temporal, a primer orden en la amplitud de la oscilación, contiene además del término difusivo decauyente usual, un término armónico cuya amplitud depende del coeficiente de sedimentación y el cual es modulado por el término difusivo decauyente. En este caso, el kernel de la transformación entre la función de correlación temporal y la función de distribución de ancho de línea, no es ya el usual kernel de Laplace. El kernel contiene un término adicional dándole la estructura de un kernel de Laplace-Fourier. En este caso, el número de eigenvalores que pueden recobrase es un poco mayor que en el proceso usual de inversión del kernel de Laplace. Esto se debe al hecho de

que para el kernel de Laplace-Fourier, los eigenvalores decaen a cero más lentamente que en el otro caso.

Bajo condiciones favorables, fue posible recobrar cinco eigenvalores independientes en lugar de los usuales tres o cuatro que es posible recobrar en el caso de Laplace usando el método de Pike-Ostrowski (23, 50, 51)

En el análisis de datos presentado aquí, un número menor de valores singulares fue usado para modelar el comportamiento de la sedimentación, debido a que la contribución proveniente de las amplitudes de sedimentación son relativamente pequeñas comparadas con la amplitud total de la función de correlación temporal. Si tratamos de sobre-especificar el comportamiento de sedimentación, aparecen oscilaciones en sus amplitudes. Sin embargo, si utilizamos un número menor de funciones delta para la contribución de la sedimentación, se suavizan las oscilaciones en sus amplitudes, pero se produce el efecto de sobre-estimar éstas.

II-1 MODELO TEORICO

Consideremos una celda que contiene una solución diluida de polímeros y esta sujeta a un movimiento periódico oscilante. La fuerza externa ejercida sobre un elemento de volumen igual al ocupado por una molécula de polímero es

$$m_0 \left(d^2 r_0 / dt^2 \right) \quad (\text{II-1})$$

en donde " m_0 " es la masa del fluido contenido en ese elemento de volumen y r_0 es el vector de posición de cualquier punto característico en la pared de la celda. La fuerza de fricción entre la molécula y el fluido que la rodea es proporcional a la velocidad de la molécula relativa al movimiento de la celda:

$$-\zeta(u - u_0) \quad (\text{II-2})$$

siendo ζ el coeficiente de fricción, u la velocidad de la molécula y

$u_c = (\partial r_c / \partial t)$ la velocidad de la pared de la celda.

El coeficiente de fricción ζ puede relacionarse con el coeficiente de difusión translacional de la molécula " D " por medio de la relación de Einstein (ver ecuación (I-87))

$$\zeta = kT/D \quad (\text{II-3})$$

La ecuación de Langevin, la cual puede usarse para describir el comportamiento dinámico de la molécula de polímero en una solución diluida, toma la forma:

$$m(\partial u / \partial t) = -\zeta(u - u_c) + m_0 \ddot{r}_c + m A(t) \quad (\text{II-4})$$

en donde " m " es masa del polímero y $m A(t)$ es la fuerza aleatoria producida por el líquido que rodea la partícula.

En la ecuación (II-4), la variable relevante no es la velocidad absoluta de la partícula, sino la velocidad de la partícula relativa a la celda. Si denotamos por:

$$v = u - u_c \quad (\text{II-5})$$

la velocidad relativa, la ecuación de movimiento (II-4) toma la forma

$$(\partial v / \partial t) = -\beta v - ((m - m_0)/m) \ddot{r}_c + A(t) \quad (\text{II-6})$$

en donde hemos introducido la definición

$$\beta \equiv \zeta/m \quad (\text{II-7})$$

En general, la posición de la celda en cualquier instante de tiempo puede ser escrita como

$$r_c = a_0 \exp i\omega_0 t + r_{\infty} \quad (\text{II-8})$$

siendo r_{∞} la posición de equilibrio de la celda, a_0 y ω_0 son la amplitud y la frecuencia de oscilación respectivamente.

La substitución de (II-8) en (II-6) produce:

$$\dot{v} = -\beta v + ((m - m_0)/m) \omega_0^2 a_0 \exp i\omega_0 t + A(t) \quad (\text{II-9})$$

La solución formal de esta ecuación es:

$$v = v_0(\exp -\beta t) + \mathcal{K}(\exp i\omega_0 t - \exp -\beta t) + \int_0^t \mathcal{A}(\xi) \exp \beta(\xi - t) d\xi \quad (\text{II-10})$$

habiendo definido

$$\mathcal{K} = ((m - m_0)\omega_0^2 a_0 / m(\beta + i\omega_0)) \quad (\text{II-11})$$

y v_0 es la velocidad inicial de la partícula.

Una integración adicional de la ecuación de la velocidad (II-10) nos dá la posición relativa de la partícula respecto a la celda en cualquier instante de tiempo:

$$\begin{aligned} \mathcal{R} \equiv \int_0^t v(t^*) dt^* &= (v_0/\beta)(1 - \exp -\beta t) + \\ &+ \mathcal{K}[(\exp i\omega_0 t - 1)/i\omega_0 + (\exp -\beta t - 1)/\beta] + \int_0^t \int_0^{t^*} \exp \beta(\xi - t^*) \mathcal{A}(\xi) d\xi dt^* \end{aligned} \quad (\text{II-12})$$

Debido a la naturaleza estocástica de esta ecuación, podemos usar el método de Markov (24) para obtener la función de distribución de probabilidad de encontrar a la molécula en la posición \mathcal{R} al tiempo t , si al tiempo cero estaba en el origen con velocidad v_0 . Con la aproximación $\beta \gg \omega_0$, la función de distribución tiene la forma:

$$W(\mathcal{R}, t; v_0) = (m\beta/4\pi kTt)^{3/2} \cdot \exp \left\{ (m\beta/4kTt) \left[\mathcal{R} - v_0/\beta - \mathcal{K}((\exp i\omega_0 t - 1)/i\omega_0 - 1/\beta) \right]^2 \right\} \quad (\text{II-13})$$

Esta probabilidad condicional tiene que promediarse sobre todos los valores posibles de la velocidad inicial, la cual se supondrá que sigue una distribución maxwelliana:

$$W(v_0) = (m/2\pi kT)^{3/2} \exp \left\{ -m v_0^2 / 2kT \right\} \quad (\text{II-14})$$

La función de distribución en las posiciones relativas es:

$$W(\mathcal{R}, t) = \int W(\mathcal{R}, t; v_0) W(v_0) dv_0 =$$

$$= \left(m\beta/4\pi kTt \right)^{3/2} \exp - \left\{ m\beta/4kTt \left[\mathcal{R} - (\mathcal{X}/\omega_0) \left(i(1 - \exp -i\omega_0 t) - \omega_0/\beta \right) \right]^2 \right\} \quad (\text{II-15})$$

Esta distribución es la solución de la ecuación diferencial estocástica (II-9), y todos los promedios sobre los ensambles, en este Capítulo, serán realizados usando esta función de distribución.

II-2 FUNCION DE CORRELACION

Para el movimiento del centro de masa de la molécula en solución, la función de auto-correlación temporal del campo eléctrico dispersado es la transformada de Fourier espacial de esta función de distribución, o sea:

$$\mathcal{F}(q, t) = \int \mathcal{W}(\mathcal{R}, t) \exp iq \cdot \mathcal{R} \, d\mathcal{R} \quad (\text{II-16})$$

en donde q es el vector de dispersión usual definido en (I-24) y (I-25).

Después de efectuar la integración sobre todo el espacio permitido por la molécula en solución, obtenemos la función de correlación normalizada en el espacio complejo:

$$\mathcal{F}_1(q, t) = \exp \left\{ -q^2 D t + iq \cdot (\mathcal{X}/\omega_0) \left[i(\exp i\omega_0 t - 1) - \omega_0/\beta \right] \right\}; \quad t \geq 0 \quad (\text{II-17})$$

Debido a que la función de correlación es una función real y de simetría par en el tiempo (ver Apéndice A-5), entonces:

$$\mathcal{F}_1(q, t) = \exp -q^2 D t \left[1 + S \omega_0 a_0 q (\cos \omega_0 t - 1) + O(S^2) \right] \quad (\text{II-18})$$

habiendo escrito solo términos de primer orden en el coeficiente de sedimentación "S" de la molécula:

$$S = (m - m_0)/m\beta \quad (\text{II-19})$$

La ecuación (II-18) representa la función de correlación para una colección de partículas idénticas. El efecto de polidispersidad en la masa de la molécula puede tomarse en cuenta dividiendo la muestra de polímero en especies de partículas idénticas y pesando estas especies con un factor de

peso. Este factor de peso dependerá de los coeficientes de difusión D y sedimentación S .

Es importante mencionar que para el caso de homo-polímeros, una vez que uno de los coeficientes se determina (por ejemplo D), todas las otras cantidades (S y M) quedan completamente especificadas. Sin embargo, esto no es cierto para el caso de co-polímeros en donde, debido al efecto de polidispersidad en composición, más de un coeficiente tiene que especificarse.

En base a esto, podemos escribir la función de correlación no-normalizada del campo eléctrico dispersado $\mathcal{E}^{(1)}(t)$ como:

$$\mathcal{E}^{(1)}(t) = \int \mathcal{W}(S, D) dD dS \exp -q^2 D t \left[1 + S \omega_0 \alpha_0 q (\cos \omega_0 t - 1) + \dots \right] \quad (\text{II-20})$$

en donde $\mathcal{W}(S, D) dD dS$ es la intensidad total dispersada por moléculas con coeficiente de sedimentación en el intervalo $(S, S + dS)$ y coeficiente de difusión en el intervalo $(D, D + dD)$.

II-3 DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES

La ecuación de Svedberg (22) la cual relaciona los coeficientes S y D con el peso molecular M a dilución infinita tiene la forma:

$$M = \xi S / D \quad (\text{II-21})$$

en donde

$$\xi = k T N_A / (1 - \rho v_0) \quad (\text{II-22})$$

siendo " k " la constante de Boltzman, " T " la temperatura absoluta, " N_A " el número de Avogadro, ρ la densidad del solvente y v_0 el volumen parcial específico del polímero.

Basandonos en la ecuación (II-21), podemos escribir una relación formal entre una función de distribución del peso molecular $\mathcal{W}(M)$ y la probabilidad conjunta $\mathcal{W}(S, D)$ (21)

$$W(M) = \int W(S, D) \delta(M - \xi S/D) dS dD \quad (\text{II-23})$$

De esta expresión vemos que una vez que hayamos obtenido $W(S, D)$ usando un modelo razonable, la distribución $W(M)$ puede ser calculada.

Para homopolímeros la distribución $W(S, D)$ es idéntica a la función de distribución de ancho de línea usual (ver ecuaciones (I-90) o (I-91)).

Para copolímeros, podemos escribir en general que,

$$W(S, D) = \sum_i Q_i \delta(D - D_i) \delta(S - S_i) \quad (\text{II-24})$$

en donde, debido a las propiedades de la función delta, Q_i representa la contribución a la intensidad total proveniente de la especie " i " la cual esta caracterizada por la pareja (S_i, D_i) .

Substituyendo esta expresión en (II-23) obtenemos

$$W(M) = \sum_i Q_i \delta(M - \xi S_i/D_i) \quad (\text{II-25})$$

Con este modelo, la función de correlación (II-20) puede ser escrita como:

$$g^{(1)}(t) = \sum_i Q_i \exp -q^2 D_i t \left[1 + S_i \omega_0 \alpha_0 q (\cos \omega_0 t - 1) + \dots \right] \quad (\text{II-26})$$

Por otro lado, sabemos que la función de correlación temporal del campo eléctrico dispersado puede escribirse como (ver ecuación (I-61) o (I-68))

$$g^{(1)}(\tau) = \langle E^*(t) E(t + \tau) \rangle = B \alpha_m^2 c / N_s \sum_i (c_i/c) M_i \mathcal{P}_{oi}(q, \tau) \quad (\text{II-27})$$

siendo " B " una constante que depende de la geometría:

$$B = k_i^4 I_0 V_{oi} / \epsilon_0^2 R^2 \quad (\text{II-28})$$

c_i es la concentración de masa de la especie " i ", $c = \sum_i c_i$, M_i es el peso molecular de la misma especie, y $\mathcal{P}_{oi}(q, t)$ es el factor de estructura dinámico también de la especie " i ".

En el límite $t \rightarrow 0$, la ecuación (II-27) en el caso continuo toma la forma:

$$g^{(1)}(0) = (B \alpha_m^2 c / N_s) \int M f_w(M) \mathcal{P}_o(q, M) dM \quad (\text{II-29})$$

en donde se ha reemplazado (c_i/c) por $f_w(M)dM$ en el límite continuo y $\mathcal{P}_0(q, M)$ es el factor de estructura estático usual, en el cual se ha hecho explícita su dependencia en el peso molecular.

Tomando el mismo límite $l \rightarrow 0$ en la expresión (II-20), obtenemos

$$\mathcal{G}^{(1)}(0) = \int \mathcal{W}(S, D) dS dD = \int M f_w(M) \mathcal{P}_0(q, M) dM \quad (\text{II-30})$$

en donde el factor $B\alpha_m^2 c/N_s$ se absorbió en la normalización de la distribución $f_w(M)$.

De la ecuación (II-23) tenemos que

$$\int \mathcal{W}(M) dM = \int \mathcal{W}(S, D) dS dD \quad (\text{II-31})$$

y haciendo uso de la expresión (II-30) podemos escribir

$$\int \mathcal{W}(M) dM = \int M f_w(M) \mathcal{P}_0(q, M) dM \quad (\text{II-32})$$

Esta expresión junto con (II-25) nos permite obtener

$$f_w(M) = \sum_i (Q_i/M_i) [\delta(M - M_i) / \mathcal{P}_0(q, M_i)] \quad (\text{II-33})$$

en donde

$$M_i = \xi S_i / D_i \quad (\text{II-34})$$

De estas últimas dos ecuaciones vemos que la función de distribución de pesos moleculares es modelada como una suma de funciones delta de Dirac centradas en el valor M_i y cuyas alturas están dadas por $Q_i/M_i \mathcal{P}_0(q, M_i)$.

II-4 METODO DE INVERSION

A partir de un conocimiento de las amplitudes de la función de distribución de ancho de línea, es posible obtener el conjunto de valores Q_i para calcular la distribución de pesos moleculares. Para hacer esto, escribiremos la función de correlación en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \mathcal{E}^{(1)}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp \Gamma t & \exp -\Gamma t \cos \omega_0 t \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathcal{A} \\ \mathcal{B} \end{bmatrix} \quad (\text{II-35})$$

en donde los vectores \mathcal{A} y \mathcal{B} tienen las componentes

$$\mathcal{A}_i = Q_i (1 - S_i \omega_0 \alpha_0 \gamma) \quad (\text{II-36a})$$

$$\mathcal{B}_i = Q_i S_i \omega_0 \alpha_0 \gamma \quad (\text{II-36b})$$

Notamos que en este caso, el kernel de transformación entre la función de correlación temporal y la función de distribución de ancho de línea representada por $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$, ya no es el kernel de Laplace usual; ahora es un kernel del tipo Laplace-Fourier.

En esta forma, el problema consiste en invertir la transformación lineal dada por (II-35) para obtener el vector solución $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$.

La separación arbitraria del vector solución en dos vectores componentes \mathcal{A} y \mathcal{B} se hace solo con el propósito de usar la técnica de descomposición en valores singulares, la cual se discute en el Apéndice A-3.

Para este tipo particular de kernel, se observó que los eigenvalores no caen tan rápidamente a cero, lo cual permite recobrar hasta cinco eigenvalores en lugar de los tres o cuatro eigenvalores que usualmente se recobran.

En el caso particular de no-oscilación, o sea $\omega_0 = 0$ ó $\alpha_0 = 0$, el vector \mathcal{A} es exactamente igual al vector \mathcal{I} definido como el vector de distribución de ancho de línea; o sea $\mathcal{B} = 0$ y $\mathcal{I} = \mathcal{A}$.

El vector \mathcal{B} en la ecuación (II-35) está relacionado al coeficiente de

sedimentación de cada fracción " Q_i ". Consecuentemente, \mathcal{A} y \mathcal{B} nos permiten calcular directamente la función de distribución de pesos moleculares, la cual esta dada por:

$$M_i = \left(\xi q^2 / \omega_0 a_0 \varphi \right) \mathcal{B}_i / \Gamma_i (\mathcal{A}_i + \mathcal{B}_i) = \xi S_i / D_i \quad (\text{II-37a})$$

y

$$f_w(M) = \sum_i [(\mathcal{A}_i + \mathcal{B}_i) / M_i] \delta(M - M_i) \quad (\text{II-37b})$$

La magnitud del vector \mathcal{B} es mucho menor que la del vector \mathcal{A} , o sea $|\mathcal{B}| \ll |\mathcal{A}|$; esto es debido ya sea al hecho de que el coeficiente de sedimentación es muy pequeño para partículas de bajo peso molecular, o porque, para el caso de partículas de alto peso molecular, en la función de correlación temporal (ec. (II-18)) solo consideramos términos lineales en $S_0 \omega_0 a_0 \varphi$ teniendo que reducir la amplitud a_0 para permanecer en el regimen lineal.

Cuando el mismo número de funciones delta son usadas en ambos vectores \mathcal{A} y \mathcal{B} , algunas oscilaciones (inestabilidades) aparecen en los valores numéricos de las últimas componentes del vector \mathcal{B} . Debido a ésto hemos escogido la opción de reducir el número de componentes de \mathcal{B} .

Esto es equivalente a elegir las últimas, y en consecuencia las componentes más pequeñas de \mathcal{B} , igual a cero, produciendo el efecto de sobreestimar las otras componentes. Diferentes procedimientos pueden ser diseñados para compensar por esta tendencia.

Para cada una de las pocas componentes de \mathcal{B} , hemos tomado el cociente $\mathcal{B}_i / (\mathcal{A}_i + \mathcal{B}_i)$ el cual es proporcional al coeficiente de sedimentación S_i . Estos valores estan graficados en una escala log-log para cada valor de Γ_i (ver Figura II-7), resultando en una linea recta cuya pendiente esta en buen acuerdo con el exponente en la relación entre S y Γ para moléculas flexibles en buenos solventes:

$$S = k_p \Gamma^{-a^*} ; a^* = 2/3 \quad (\text{II-38})$$

II-5 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo este experimento, se usó un láser de Argón (Spectra Physics modelo 165) operado en $\lambda_0 = 488$ nm. como fuente luminosa. Un dispositivo piezo-eléctrico fue construido haciendo uso de 100 discos de cerámica intercalados entre electrodos de latón de 0.003" de espesor. Cada disco piezo-eléctrico tenía un diámetro de 0.870" (± 0.005 ") y un espesor de 0.009" (± 0.001 ") y fueron conectados en paralelo (ver Figura II-1) para obtener la máxima amplitud al poner a oscilar la celda de dispersión de luz.

Un circuito resonante L-C en paralelo fue usado para poner a oscilar el elemento piezo-eléctrico; el circuito resonante tiene un inductor variable con núcleo de ferrita (ver Figura II-2) que era alimentado por un amplificador de audio de 60 watts de bajo ruido y amplio ancho de banda. Un generador de funciones fue usado para producir una señal senoidal la cual es suministrada a la entrada del amplificador (ver Figura II-2).

La celda de dispersión de luz es del tipo rectangular con dimensiones interiores de 2 mm. x 4 mm. y 20 mm. de largo, con 0.5 mm. de espesor de pared. Esta celda fue montada en el vibrador piezo-eléctrico descrito anteriormente. La dirección normal a la superficie de la celda de vidrio, se encontraba a 55° fuera de la dirección del haz incidente (ver Figura II-3).

Se eligió un ángulo de dispersión aparente de 61.5° entre el tubo fotomultiplicador y la dirección del haz incidente. Para un solvente (por ejemplo metil-etil-cetona) con un índice de refracción de 1.380, el ángulo real de dispersión fue de 41° . La razón para la elección de esta configuración es la de aumentar tanto como sea posible el producto $\alpha_0 \cdot Q$ sin incrementar excesivamente el ángulo de dispersión.

En la óptica de detección (ver Figura II-3) se usó una lente biconvexa (L2)

de 25 cm. de distancia focal. Una imagen real del volumen dispersor se formó en el plano de una rendija ajustable horizontal (PH4). La divergencia angular de la luz dispersada se controla mediante una abertura (PH5) de 0.0135° localizada a una distancia de 2.35° de la rendija ajustable (PH4); esta configuración produce una divergencia angular de 2.8 mili-radianes. Un espejo movable (M2), del mismo tipo de los usados en los sistemas de cámaras reflex (SLR), fue colocado entre la rendija ajustable (PH4) y abertura (PH5) de tal forma que permitiera observar el volumen dispersor, con lo cual es posible saber que porción de la luz dispersada alcanza el tubo fotomultiplicador. La abertura (PH3) la cual coincidía con la imagen de (PH5), tiene el propósito de controlar la divergencia angular de la luz dispersada que llega al observador cuando el espejo (M2) desvia la luz hacia él.

Como sistema electrónico de detección se usa un tubo fotomultiplicador marca EMI modelo 9893B/100 cuyo fotocátodo es de un material bi-alcalino el cual tiene una respuesta del 80% en la línea de 488 nm. respecto al máximo. Este foto-tubo se conecta a un pre-amplificador rápido (5 nano-seg.) marca ORTEC modelo 9301 y a un amplificador-discriminador marca ORTEC modelo 9302. La señal de salida de este amplificador fue procesada por un correlador digital marca BROOKHAVEN INSTRUMENT, modelo BI-2030 con capacidad de 256 canales en tiempo real y tiempos de muestreo de 0.1 micro-seg. a 1 seg.

De la expresión (II-18) vemos que se requiere conocer la frecuencia y la amplitud de la oscilación para obtener el coeficiente de sedimentación S .

La frecuencia se midió haciendo uso de un frecuencímetro universal, sin embargo, para medir amplitudes de oscilación extremadamente pequeñas, se requiere la construcción de un medidor de micro-amplitudes el cual consiste de una punta de prueba hecha en base a fibras ópticas y de un sistema electrónico para la amplificación y limpieza de la señal.

La punta de prueba consiste en un arreglo de 19 fibras ópticas, de las cuales 13 se usan para la detección y las otras 6 se usan para la transmisión de luz blanca; dichas fibras se colocaron en arreglo concéntrico (ver Figura II-4). Las fibras ópticas usadas tienen un diámetro del vidrio interior de 100 micrones y diámetro de vidrio exterior de 140 micrones.

Se afoca luz blanca proveniente de una lámpara de halógeno de 50 watts en las 6 fibras de transmisión (marcadas con X en el detalle de la Figura II-4). La luz que sale de estas fibras se refleja en un pequeño espejo montado firmemente en el vibrador piezo-eléctrico y se colecta por las otras 13 fibras (ver Figura II-5). La luz colectada por estas 13 fibras se afoca, mediante un sistema de 2 lentes convergentes (ver parte inferior de la Figura II-4) en un foto-diodo de respuesta rápida. La corriente de salida de este foto-diodo se convierte a voltaje y se aplica a un amplificador de alta ganancia, de bajo ruido y con filtros de ancho de banda variables (marca PAR modelo 113). Una vez amplificada la señal del foto-detector, se usó un voltímetro digital estandar para medirla (ver Figura II-4).

Estos voltajes dependen de la posición del espejo respecto a las fibras ópticas por lo cual primero se obtuvo una curva de calibración de voltaje contra desplazamiento, a fin de poder calcular la amplitud real de oscilación producida por el vibrador piezo-eléctrico. Con este dispositivo fue posible alcanzar una resolución de 200 Amstrongs en la medida de la amplitud.

Se usaron dos muestras de poli-estireno cuyos pesos moleculares nominales fueron de 20×10^6 y de 4.48×10^6 . Estas dos muestras fueron disueltas en metil-etil-cetona (MEC); este solvente fue usado principalmente debido a la gran diferencia en densidades entre el polimero y el solvente, además de ser un buen solvente del poli-estireno. Todas las medidas fueron hechas a temperatura ambiente.

El análisis de datos, como se mencionó anteriormente, se hizo mediante la técnica de "descomposición en valores singulares" (ver Apéndice A-3).

En la Figura II-6 se muestra una gráfica de los datos experimentales (indicados por triángulos) provenientes del correlador digital para la muestra de poli-estireno de 20×10^6 disuelto en MEC a una concentración de 8.6×10^{-4} gr/gr. Para esta muestra se eligió un tiempo de muestreo en el correlador digital de 25 micro-seg.; la magnitud del vector de dispersión fue de $q = 1.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, la frecuencia de excitación usada fue de 2.5 KHz. y la amplitud de oscilación de 3.0 micrones.

La curva continua muestra el modelo teórico que ajusta los datos experimentales. El ajuste a los puntos experimentales es muy bueno, como puede apreciarse cuantitativamente de la gráfica de las desviaciones relativas porcentuales mostradas en la misma Figura II-6.

Una gráfica de los valores calculados para el coeficiente de sedimentación como función de los coeficientes de difusión, se muestra en la Figura II-7. De la pendiente de la recta ajustada a estos datos, obtenemos que el valor del exponente α_s (ver ecuación II-38) es de 0.59, siendo el valor teórico de $2/3$ para una cadena flexible disuelta en un buen solvente.

El proceso de inversión de la transformada de Fourier-Laplace usando la técnica de descomposición en valores singulares, produce como resultado la distribución de pesos moleculares mostrada en la Figura II-8. Es conveniente aclarar aquí que esta gráfica de la función de distribución de pesos moleculares $f_w(M)$, la cual es la suma de funciones delta, solo tiene sentido para los factores de peso de cada una de las deltas, por lo tanto no se puede pasar una curva continua por los puntos superiores de cada una de las barras.

La condición de normalización para esta función de distribución es que la suma de todas las alturas sea igual a uno. Obviamente, de esta descripción puede pasarse a una descripción continua en la cual el área bajo la curva representa la fracción en peso de moléculas con un cierto peso molecular.

De la Gráfica II-8, vemos que la distribución de pesos moleculares cubre alrededor de una década y media (descartando los últimos dos puntos los cuales contribuyen con menos del 1% de toda la distribución de pesos moleculares). La distribución de pesos moleculares está centrada en el valor $M_w = 2.4 \times 10^7$

Esta técnica analítica ha mostrado ser muy útil en la obtención de la distribución de altos pesos moleculares en muestras de polímero, teniendo como ventaja principal el hecho de que no se requiere ninguna información adicional para determinar dicha distribución. Es particularmente útil en la caracterización de moléculas complejas tales como co-polímeros en donde la polidispersidad en la composición da solo valores aparentes del peso molecular en los datos de dispersión de luz.

Capitulo II

Debido a limitaciones en la amplitud de oscilación, solo partículas con alto peso molecular son susceptibles de análisis por medio de esta técnica, sin embargo es muy útil en el estudio de grandes partículas coloidales.

CAPITULO III

III- DISPERSION DE LUZ EN COPOLIMEROS

El estudio de moléculas de copolímeros se ha vuelto muy importante ultimamente debido al enorme campo de aplicación que esta clase de materiales esta teniendo: materiales con mejores propiedades mecánicas, con mayor resistencia térmica; es tambien ampliamente usado en la fabricación de fibras ópticas debido a que se tiene la posibilidad de crear gradientes en el índice de refracción; esta jugando un papel muy importante como agente compatibilizante en la mezcla de homo-polímeros, etc.

Sin embargo, aunado a su importancia, esta el hecho de que su caracterización es extremadamente compleja: además del problema de polidispersidad usual en el peso molecular, se tiene la polidispersidad en la composición química de la molécula y la polidispersidad en la estructura, las cuales además de cambiar todas las propiedades de este tipo de materiales, cambian el perfil de intensidades de la luz dispersada, volviendo muy complicada su interpretación.

Para esta clase de materiales, además del conocimiento de algun valor promedio del peso molecular (por ejemplo M_w) y de la anchura de esta distribución (p.e. M_w/M_n), se requiere información de la composición química media (W_0) y del ancho de esta distribución en composición (σ_w^2 ó Q), además de la interrelación entre la distribución de pesos moleculares y la distribución en composición química (P) (el significado de las cantidades W_0 , σ_w^2 , Q , y P se hará en el curso de este Capítulo).

Aquí mostraremos un modelo sencillo que permite corregir la función de distribución de pesos moleculares tomando en cuenta la polidispersidad en la composición de copolímeros lineales. La polidispersidad en la estruc-

tura de la cadena no será considerada aquí: a pesar de que la estructura, o sea el orden en el que las dos clases diferentes de monómeros entran en la cadena, cambia el perfil de intensidades de la luz dispersada, su efecto es mucho menos drástico que la polidispersidad en la composición la cual dá la proporción en que entran las dos clases de monómeros en la cadena.

El modelo, basado en ecuaciones cinéticas de copolimerización, permite el cálculo de los momentos de la distribución en composición; con dichos momentos se pueden corregir las alturas en la función de distribución de pesos moleculares obtenidos por dispersión de luz. Datos de dispersión de luz estática y dinámica son necesarios para poder hacer la corrección completa de la distribución de pesos moleculares.

III-1 NATURALEZA Y CLASES DE COPOLIMEROS

Antes de entrar al problema de corregir los datos de dispersión de luz para el caso de una solución diluida de copolímeros, es útil mencionar las clases más simples e importantes de copolímeros que hay; no se quiere dejar la impresión de que las clases que enlistaremos a continuación son las únicas que hay, pero en general la mayoría de los copolímeros, o pertenecen a una de estas clases, o son combinaciones de dos o más de éstas. Nos restringiremos solo al caso de copolimerización de monómeros.

Aquí podemos distinguir cuatro grandes clases de copolímeros, las cuales son las siguientes:

a) Copolímeros Alternados: esta clase de copolímeros, como su nombre lo indica, están formados por la superposición alternada de las dos clases diferentes de monómeros A y B,

ABABABABABABA

Esta clase de copolímeros puede ser considerado como un homopolímero en donde la unidad que se repite es (AB).

b) Copolímeros Aleatorios: en esta clase de copolímeros los segmentos A y B están distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena

...AABABBBBAABAAABA...

y la probabilidad de tener secuencias de unidades repetidas, depende de las reactividades químicas de estas dos clases de monómeros.

c) Copolímeros en Bloque: aquí la cadena esta formada por la unión de secuencias AAA...AAA y BBB...BBB. El número de bloques puede ser arbitrario. Esta clase de material puede obtenerse ya sea copolimerizando polímeros de bajo peso molecular o copolimerizando monómeros bajo la condición de que la reactividad química de los monómeros del tipo A con los del tipo B sea muy pequeña:

...AAA...ABB...BBBAA...AAABB...BB...

d) Copolímeros de Injerto: este caso es el único de los aquí mencionados el cual no corresponde a cadenas lineales. Este tipo de copolímeros se obtiene activando al azar varios segmentos de una cadena lineal de homopolímeros; en estos puntos activados se injertan cadenas lineales de la otra clase de monómero

AA

| | | | | | |
|---|---|---|-----|---|---|
| B | B | B | B B | B | B |
| B | B | B | B B | B | B |
| B | B | B | B B | B | B |
| B | B | B | B B | B | |
| B | | B | B | B | |
| B | | B | | B | |
| | | B | | | |
| | | B | | | |

En el caso de homopolímeros, siempre se supone que el incremento en el índice de refracción no depende del peso molecular, o sea que todas las moléculas poseen el mismo incremento en el índice de refracción. El caso de copolímeros constituye una excepción a esta regla.

Como el incremento en el índice de refracción depende de la composición química de la molécula, todas las reglas clásicas para tratar el problema de polidispersidad (ver Capítulo I) no son aplicables, siendo necesario tomar en cuenta la composición de los copolímeros.

En el caso de que todas las moléculas de la muestra tengan la misma proporción en peso de ambas clases de monómeros (composición), desde un punto de vista formal, el problema es idéntico al caso de una muestra de homopolímeros; sin embargo debido a que es prácticamente imposible obtener moléculas con composición uniforme, la polidispersidad en la composición tiene que ser, además de modelada según el tipo de molécula de copolímero de que se trate, introducida en el formalismo de dispersión de luz para obtener la verdadera función de distribución de pesos moleculares.

Es importante aclarar aquí, que en el caso de moléculas de copolímeros existe el efecto de estructura el cual tiene que ver con la distribución relativa de una clase de monómeros respecto a la otra a lo largo del eje de la cadena. Este efecto, el cual al igual que la composición, no aparece en el caso de homopolímeros, modifica el perfil de intensidades de la luz dispersada. De cualquier forma, el efecto de polidispersidad en la estructura de la molécula de copolímero no es tan drástico como la polidispersidad en la composición. Consecuentemente, los efectos de estructura serán ignorados en lo que a continuación se presenta.

III-2 DISPERSION DE LUZ ESTÁTICA EN COPOLÍMEROS

Presentamos aquí la teoría clásica de dispersión de luz estática para copolímeros lineales, la cual fue desarrollada por Benoit et. al. en los

años (1958-1964) (25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33). Después de los trabajos pioneros de Benoit, se ha realizado mucho trabajo en la obtención de expresiones analíticas las cuales permiten interpretar la información obtenida de dispersión de luz estática para geometrías de copolímeros más complicadas, como copolímeros ramados (ver por ejemplo el artículo de Burchard (34) y las referencias ahí citadas). Aquí solo se considera el caso de copolímeros lineales.

Denotaremos por M el peso molecular de la cadena de copolímero y por M_a y M_b los pesos moleculares de las partes correspondientes a los monómeros A y B respectivamente; en consecuencia

$$M = M_a + M_b \quad (\text{III-1})$$

La composición en peso de una molécula de copolímero será denotada por W y definida como

$$W = M_a / (M_a + M_b) \quad (\text{III-2})$$

o equivalentemente

$$W = c_a / c = c_a / (c_a + c_b) \quad (\text{III-3})$$

en donde c es la concentración del polímero (masa por unidad de volumen) y c_a, c_b son las concentraciones de las unidades A y B respectivamente.

Debido al hecho de que la composición no es única, o sea que diferentes moléculas tienen diferentes composiciones, tenemos que introducir una función de distribución para la composición (ésto se hará en la Sección 4 de este Capítulo)

De la ecuación (I-74), la intensidad de la luz dispersada por unidad de volumen para una muestra monodispersa es (usando una descripción discreta):

$$I_s(q) = K^2 n^2 v^2 c \sum_i (c_i / c) M_i P_i(q) \quad (\text{I-74})$$

En el límite de bajo ángulo $q \rightarrow 0$, o para partículas pequeñas, el factor de estructura tiende a uno, resultando:

$$I_s(q \rightarrow 0) = K^2 n^2 v^2 c \sum_i (c_i / c) M_i \quad (\text{I-74**})$$

Esta expresión se obtiene bajo la hipótesis de que el incremento en el índice de refracción no depende del peso molecular, razón por la cual v se

escribe afuera de la sumatoria.

Para el caso de copolímeros esto no es correcto ya que el incremento en el índice de refracción depende de la composición.

Para que las moléculas de copolímero en una especie dada dispersen exactamente lo mismo, dichas moléculas tienen que tener el mismo peso molecular y la misma composición química. En consecuencia, para el caso de copolímeros c_i/c va a representar la fracción en peso de moléculas con peso molecular M_i y composición W_i , en donde

$$W_i = M_{ai}/(M_{ai} + M_{bi}) \quad (\text{III-4})$$

En el caso de sistemas polidispersos, $W = W_0$ denotará la composición promedio de la muestra, dada por:

$$W = W_0 = (\sum_i c_{ai}) / (\sum_i c_i) = c_a/c = M_a/M \quad (\text{III-4}^*)$$

Para este caso, la expresión (I-74^{**}) toma la forma:

$$\mathcal{J}_i = \mathcal{J}(q \rightarrow 0) = K^2 n^2 c \sum_i (c_i/c) \nu_i^2 M_i \quad (\text{III-5})$$

Usando esta expresión, Benoit (25) define el peso molecular promedio aparente M^* como:

$$M^* = (1/\nu^2) \sum_i (c_i/c) \nu_i^2 M_i \quad (\text{III-6})$$

en base al cual la expresión para la intensidad dispersada (a bajo ángulo) toma una forma idéntica a la obtenida en el caso de homopolímeros (ecuación (I-77)) para $q \rightarrow 0$

$$\mathcal{J}_i = K^2 n^2 \nu^2 c M^* \quad (\text{III-7})$$

El problema aquí es que M^* depende del incremento en el índice de refracción y consecuentemente del solvente usado. Esta es la razón de llamar a M^* el peso molecular aparente, ya que si cambiamos el solvente, cambia el valor de M^* .

Estrictamente, la ecuación (III-5) debe escribirse como una doble suma: sobre los diferentes pesos moleculares que puedan tener las moléculas, y sobre las diferentes composiciones a que dá lugar en forma natural, el proceso de copolimerización.

Para hacer uso de la ecuación (III-6) es necesario conocer el incremento en el índice de refracción como función de la composición para que la relación entre los pesos moleculares aparente y real del copolímero pueda establecerse.

El índice de refracción de una solución diluida de copolímeros puede escribirse, a primer orden en concentración como:

$$n = n_0 + (\partial n / \partial c_a) c_a + (\partial n / \partial c_b) c_b + \dots \quad (\text{III-8})$$

consecuentemente

$$((n - n_0)/c) = (\partial n / \partial c_a)(c_a/c) + (\partial n / \partial c_b)(c_b/c) + \dots \quad (\text{III-9})$$

y en el límite $c \rightarrow 0$

$$(\partial n / \partial c) = (\partial n / \partial c_a) W + (\partial n / \partial c_b)(1 - W) \quad (\text{III-10})$$

o en nuestra notación usual:

$$\nu = \nu_a W + \nu_b(1 - W) \quad (\text{III-10}^*)$$

Para la especie "i", esta ecuación es simplemente

$$\nu_i = \nu_a W_i + \nu_b(1 - W_i) \quad (\text{III-11})$$

El uso de esta expresión nos permite escribir la ecuación (III-5) como:

$$\mathcal{J}_i = K^2 n^2 c \sum_i (c_i M_i / c) \left[\nu_a^2 W_i^2 + \nu_b^2 (1 - W_i)^2 + 2\nu_a \nu_b W_i (1 - W_i) \right] \quad (\text{III-12})$$

y el peso molecular aparente se transforma en la expresión,

$$M^* = (1/\nu^2) \sum_i (c_i M_i / c) \left[\nu_a^2 W_i^2 + \nu_b^2 (1 - W_i)^2 + 2\nu_a \nu_b W_i (1 - W_i) \right] \quad (\text{III-13})$$

Introduciendo los pesos moleculares promedio pesado de los constituyentes A y B respectivamente, los cuales se definen como

$$M_v^a = \left(\sum_i c_{ai} M_{ai} \right) / \left(\sum_i c_{ai} \right) ; \quad M_v^b = \left(\sum_i c_{bi} M_{bi} \right) / \left(\sum_i c_{bi} \right) \quad (\text{III-14a,b})$$

haciendo uso de la ecuación (III-4*) y del hecho de que

$$W_i = c_{ai}/c_i = M_{ai}/M_i ; \quad (1 - W_i) = c_{bi}/c_i = M_{bi}/M_i \quad (\text{III-15a,b})$$

la expresión (III-13) toma la forma:

$$M^* = (1/\nu^2) \left[W_0 M_v^a \nu_a^2 + (1 - W_0) M_v^b \nu_b^2 + 2\nu_a \nu_b M_v^{ab} \right] \quad (\text{III-16})$$

siendo

$$M_v^{ab} = \sum_i (c_i/c) M_i W_i (1 - W_i) \quad (\text{III-17})$$

A pesar de que la cantidad M_v^{ab} no tiene un significado físico directo, se puede expresar como función de M_v^a , M_v^b y M_v , esto es,

$$M_v^{ab} = (1/2) [M_v - W_0 M_v^a - (1 - W_0) M_v^b] \quad (\text{III-18})$$

en donde M_v es el peso molecular promedio pesado del copolímero y W_0 su composición media.

Introduciendo la cantidad $\delta W_i \equiv W_i - W_0$ la cual es la desviación en composición de moléculas de la especie "i" respecto a la composición promedio W_0 (definida en (III-4*)), podemos escribir el peso molecular aparente M^* como

$$M^* = M_v + 2P((\nu_a - \nu_b)/\nu) + Q((\nu_a - \nu_b)/\nu)^2 \quad (\text{III-19})$$

en donde

$$P = \sum_i (c_i/c) M_i \delta W_i ; Q = \sum_i (c_i/c) M_i (\delta W_i)^2 \quad (\text{III-20a,b})$$

La ecuación (III-19) es la forma más simple y conveniente de obtener el peso molecular M_v del copolímero, ya que M^* tiene un comportamiento parabólico en la variable $((\nu_a - \nu_b)/\nu)$.

Obviamente, el mínimo número de solventes que tiene que ser usado es tres. Estos tienen que ser tales que produzcan valores de la cantidad $((\nu_a - \nu_b)/\nu)$ tan diferentes como sean posibles; de preferencia valores tanto positivos como negativos con el fin de tener una precisión razonable en el cálculo de M_v .

Un caso particular muy simple es aquel en el cual el copolímero es mono-disperso en composición, o sea $W_i = W_0$. Para este caso δW es cero y en consecuencia $P = Q = 0$ reduciéndose la ecuación (III-19) a $M^* = M_v$. Cualquiera que sea el solvente utilizado, se obtendrá el mismo peso molecular y el copolímero se comportará en forma análoga a un homopolímero.

De este caso particular notamos, como se mencionó anteriormente, que lo aparente del peso molecular y en general la dificultad para el análisis de copolímeros, proviene de la polidispersidad en la composición de la cadena, más que

de la composición en sí misma.

Aun en el caso de una mezcla de homopolímeros, la polidispersidad en la composición hace que este sistema se comporte como un copolímero, o sea que el peso molecular medido cambie con el solvente.

Los parámetros P y Q están relacionados con la heterogeneidad en la composición y dependen de la estructura de la cadena.

Respecto a las dimensiones de la molécula, es posible obtener mediante el uso de dispersión de luz estática, el radio de giro R_g (ver sección (I-3)). Las expresiones dadas para R_g son válidas para cualquier tipo de molécula independientemente si es homopolímero o copolímero.

Debido a que estamos interesados en obtener las dimensiones de las moléculas, el factor de estructura $\mathcal{P}_i(q)$ en la ecuación (I-71) lo vamos a desarrollar en potencias de q , como en la ecuación (I-72)

$$\mathcal{P}_i(q) = K^2 n^2 c \sum_i (c_i/c) \nu_i^2 M_i \mathcal{P}_i(q) = K^2 n^2 c \sum_i (c_i/c) \nu_i^2 M_i \left[1 - q^2 R_{gi}^2(\theta)/3 + \dots \right] \quad (\text{III-21})$$

Para el caso en el cual todas las moléculas de copolímeros son idénticas, el factor de estructura $\mathcal{P}(q)$ se puede escribir, haciendo uso de (I-54), como:

$$\mathcal{P}(q) = (1/\nu^2) \left[W^2 \nu_a^2 \mathcal{P}_a(q) + (1-W)^2 \nu_b^2 \mathcal{P}_b(q) + 2W(1-W) \nu_a \nu_b \mathcal{P}_{ab}(q) \right] \quad (\text{III-22})$$

en donde hemos introducido las definiciones

$$\mathcal{P}_a(q) = (1/n_a^2) \sum_{i,j}^{aa,aa} \langle \exp iq(b_{ai} - b_{aj}) \rangle \quad (\text{III-23a})$$

$$\mathcal{P}_b(q) = (1/n_b^2) \sum_{i,j}^{bb,bb} \langle \exp iq(b_{bi} - b_{bj}) \rangle \quad (\text{III-23b})$$

$$\mathcal{P}_{ab}(q) = (1/n_a n_b) \sum_{i,j}^{aa,bb} \langle \exp iq(b_{ai} - b_{bj}) \rangle \quad (\text{III-23c})$$

siendo b_{ai} , b_{bj} los vectores de posición respecto al centro de masa del i -ésimo monómero de la clase A y del j -ésimo monómero de la clase B. Aquí n_a y

n_a son los números de monómeros de las clases A y B respectivamente.

Las cantidades $\mathcal{P}_a(q)$, $\mathcal{P}_b(q)$ y $\mathcal{P}_{ab}(q)$ dependen solo de la geometría de la molécula considerada y suponemos que no dependen del solvente.

A partir de la ecuación (III-21) es posible introducir un radio de giro aparente (llamado aparente porque es función del incremento en el índice de refracción, o sea del solvente):

$$(R_g^2)^* = (1/\nu^2) \left[W^2 \nu_a^2 R_{ga}^2 + (1-W)^2 \nu_b^2 R_{gb}^2 + 2W(1-W) \nu_a \nu_b R_{gab}^2 \right] \quad (\text{III-24})$$

en donde R_{ga}^2 es el radio de giro cuadrático medio de la parte A de la molécula respecto al centro de masa (ver ecuación (A1-1)); R_{gb}^2 es el radio de giro cuadrático medio de la parte B de la molécula respecto al centro de masa, y R_{gab}^2 viene dado por

$$R_{gab}^2 = (1/2) \left[R_{ga}^2 + R_{gb}^2 + l^2 \right] \quad (\text{III-25})$$

en donde l^2 es la distancia cuadrática media que separa los centros de masa de cada tipo de monómero; l^2 es una cantidad característica de la estructura de la molécula.

III-3 DISPERSION DE LUZ DINAMICA EN COPOLIMEROS

En la sección anterior se mostró la teoría de Benoit de dispersión de luz estática para copolímeros (25).

Como pudo apreciarse de la discusión anterior, es la polidispersidad en la composición la cual produce el efecto de que las cantidades relevantes que pueden ser obtenidas por dispersión de luz, no sean las reales sino las aparentes; la composición modifica la relación entre el peso y el tamaño de la molécula, y en el caso de que ésta sea polidisversa, la relación entre peso y tamaño tiene que promediarse con la función de distribución en composiciones químicas.

En esta sección obtendremos expresiones generales para la función de correlación temporal en el caso de cadenas lineales formadas por dos tipos diferentes de monómeros.

De la expresión (I-45) para la función de correlación del campo eléctrico dispersado:

$$S(q, t) = (I_0 k_i^4 / \epsilon_0^2 R^2) N \langle \exp i q \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle \left\langle \sum_{l,m} \delta\alpha_l^* \delta\alpha_m \exp i q (b_l - b_m) \right\rangle \quad (\text{I-45}^*)$$

en la cual hemos colocado los índices " l " y " m " en las polarizabilidades de los monómeros debido a que hay dos clases diferentes de ellos.

Es importante recordar que en esta expresión se está suponiendo que todo el comportamiento dinámico se describe por el movimiento de translación del centro de masa $\mathcal{R}^0(t)$. Se desprecian los movimientos de los diferentes segmentos de la cadena relativos al centro de masa; consecuentemente los vectores b_{a1} y b_{b1} no cambian en el tiempo.

Se introduce el hecho de que la cadena lineal está constituida por dos diferentes tipos de monómeros escribiendo que

$$\sum_{l=1}^n \delta\alpha_l \exp i q \cdot b_l = \sum_{l=1}^{n_a} \delta\alpha_{a1} \exp i q \cdot b_{a1} + \sum_{l=1}^{n_b} \delta\alpha_{b1} \exp i q \cdot b_{b1} \quad (\text{III-26})$$

en donde

$$n = n_a + n_b \quad (\text{III-27})$$

siendo n_a el número total de monómeros de la especie A, n_b el número total de monómeros de la especie B y $\delta\alpha_{a1}$, $\delta\alpha_{b1}$ las polarizabilidades de los dos tipos de monómeros.

Debido a que todos los monómeros del tipo A son idénticos entre sí, y lo mismo sucede con los monómeros del tipo B, la expresión (III-26) puede escribirse como

$$\sum_{l=1}^n \delta\alpha_l \exp i q \cdot b_l = \delta\alpha_a \sum_{l=1}^{n_a} \exp i q \cdot b_{a1} + \delta\alpha_b \sum_{l=1}^{n_b} \exp i q \cdot b_{b1} \quad (\text{III-28})$$

Haciendo la substitución de (III-28) en (I-45*) obtenemos

$$S_1(q, t) = (I_0 k_i^4 / \epsilon_0^2 R^2) N \langle \exp i q \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle \left\langle \delta\alpha_a^2 \sum_{l,m}^{n_a, n_a} \exp i q (b_{am} - b_{a1}) + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + |\delta\alpha_b|^2 \sum_{l,m}^{nb,nb} \exp iq(b_{bm} - b_{bl}) + \delta\alpha_a^* \delta\alpha_b \sum_{l=1}^{na} \sum_{m=1}^{nb} \exp iq(b_{bm} - b_{al}) + \\
 & + \delta\alpha_a^* \delta\alpha_a \sum_{l=1}^{nb} \sum_{m=1}^{na} \exp iq(b_{am} - b_{bl}) \quad \text{(III-29)}
 \end{aligned}$$

Esta expresión puede escribirse en forma más compacta introduciendo las definiciones:

$$\mathcal{P}_a(\vartheta) \equiv (1/n_a^2) \sum_{l,m}^{na,na} \langle \exp iq(b_{am} - b_{al}) \rangle \quad \text{(III-30a)}$$

$$\mathcal{P}_b(\vartheta) \equiv (1/n_b^2) \sum_{l,m}^{nb,nb} \langle \exp iq(b_{bm} - b_{bl}) \rangle \quad \text{(III-30b)}$$

$$\mathcal{P}_{ab}(\vartheta) \equiv (1/n_a n_b) \sum_{l,m}^{na,nb} \langle \exp iq(b_{am} - b_{bl}) + \exp iq(b_{bm} - b_{al}) \rangle \quad \text{(III-30c)}$$

Los factores de estructura $\mathcal{P}_a(\vartheta)$, $\mathcal{P}_b(\vartheta)$ y $\mathcal{P}_{ab}(\vartheta)$ dependen solo de la geometría molecular y no del solvente usado.

Con ésto la ecuación (III-29) queda como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I}(q, t) & = (I_0 k_l^4 / \epsilon_0^2 R^2) \langle N \rangle \langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle \cdot \\
 & \left[n_a^2 \delta\alpha_a^2 \mathcal{P}_a(\vartheta) + n_b^2 \delta\alpha_b^2 \mathcal{P}_b(\vartheta) + 2n_a n_b \delta\alpha_a \delta\alpha_b \mathcal{P}_{ab}(\vartheta) \right] \quad \text{(III-31)}
 \end{aligned}$$

En igual forma a lo hecho en el Capítulo I (ver ecuaciones (I-59) y (I-60)), es conveniente introducir la concentración en masa "c" y la polarizabilidad por unidad de masa $\delta\alpha_m$

$$\delta\alpha_m^{(a)} = n_a \delta\alpha_a / (M_a / N_a) ; \quad \delta\alpha_m^{(b)} = n_b \delta\alpha_b / (M_b / N_b) \quad \text{(III-32a,b)}$$

$$c = (\langle N \rangle M / N_a V_{ol}) \quad \text{(III-33)}$$

Respecto a la relación entre los excesos en las polarizabilidades $\delta\alpha_m^{(a)}$ y $\delta\alpha_m^{(b)}$ y los incrementos en los índices de refracción ν_a y ν_b , la ecuación (I-66) puede escribirse, para el caso de copolímeros, como:

$$\delta\alpha_m^{(a)} = n_0 \nu_a / 2\pi ; \quad \delta\alpha_m^{(b)} = n_0 \nu_b / 2\pi \quad \text{(III-34a,b)}$$

en donde, como antes, n_0 es el índice de refracción promedio de la solución.

De las ecuaciones (III-32) y (III-34) obtenemos

$$\delta\alpha_a = n_0 M_{0a} \nu_a / 2\pi N_a \quad ; \quad \delta\alpha_b = n_0 M_{0b} \nu_b / 2\pi N_a \quad (\text{III-35a,b})$$

siendo

$$M_{0a} = M_a / n_a \quad ; \quad M_{0b} = M_b / n_b \quad (\text{III-36a,b})$$

los pesos moleculares de los monómeros A y B respectivamente.

Al substituir las ecuaciones (III-36), (III-34), (III-32) y (III-4*) en la expresión para la función de correlación (III-31) resulta:

$$\mathcal{F}(q, t) = \left(l_0 k_1^2 n_0^2 / 4\pi^2 N_a \epsilon_0^2 R^2 \right) cM \left\langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \right\rangle \cdot \left[W^2 \nu_a^2 \mathcal{P}_a(\vartheta) + (1-W)^2 \nu_b^2 \mathcal{P}_b(\vartheta) + 2W(1-W) \nu_a \nu_b \mathcal{P}_{ab}(\vartheta) \right] \quad (\text{III-37})$$

o haciendo uso de $k_1 = (2\pi n_0 / \lambda_0)$, $\epsilon_0 = n_0^2$ y de la ecuación (I-73) obtenemos

$$\mathcal{F}(q, t) = K^2 n_0^2 cM \left\langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \right\rangle \cdot \left[W^2 \nu_a \mathcal{P}_a(\vartheta) + (1-W)^2 \nu_b \nu_b \mathcal{P}_b(\vartheta) + 2W(1-W) \nu_a \nu_b \mathcal{P}_{ab}(\vartheta) \right] \quad (\text{III-38})$$

Respecto al promedio $\left\langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \right\rangle$ podemos hacer algo similar a lo hecho en las ecuaciones (I-47)-(I-50) para obtener

$$\left\langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \right\rangle = \exp -q^2 \mathcal{D}_{M,W} t \quad (\text{III-39})$$

Hemos hecho uso aquí de la letra cursiva $\mathcal{D}_{M,W}$ para poner de manifiesto el hecho de que este coeficiente de difusión depende del tamaño hidrodinámico R solo a través de M y W .

Haciendo uso de esta expresión, la ecuación (III-38) toma la forma

$$\mathcal{F}(q, t) = K^2 n_0^2 cM \left(\exp -q^2 \mathcal{D}_{M,W} t \right) \cdot \left[W^2 \nu_a^2 \mathcal{P}_a(\vartheta) + (1-W)^2 \nu_b^2 \mathcal{P}_b(\vartheta) + 2W(1-W) \nu_a \nu_b \mathcal{P}_{ab}(\vartheta) \right] \quad (\text{III-40})$$

Esta expresión solo es válida para una muestra monodispersa de copolímero, o sea una muestra en la cual todas las moléculas son idénticas.

En el caso general en el cual la muestra de copolímero es polidispersa tanto en el peso molecular como en la composición química, tenemos que dividir

la muestra en fracciones tales que en cada una de éstas, las moléculas tengan el mismo peso molecular y la misma composición; consecuentemente, en lo que resta del Capítulo denotaremos por c_i la concentración de moléculas con peso molecular M_i y composición W_i .

Para la fracción "i", la ecuación (III-40) se ve como

$$[\mathcal{F}(q, t)]_i = K^2 n_0^2 c_i M_i \left(\exp -q^2 \mathcal{D}_i t \right)$$

$$\left[W_i^2 \nu_a^2 \mathcal{P}_{ai}(\vartheta) + (1 - W_i)^2 \nu_b^2 \mathcal{P}_{bi}(\vartheta) + 2W_i(1 - W_i) \nu_a \nu_b \mathcal{P}_{abi}(\vartheta) \right] \quad (\text{III-41})$$

Es conveniente introducir aquí la siguiente definición:

$$\mathcal{P}_i^0(\vartheta) \equiv W_i^2 \nu_a^2 \mathcal{P}_{ai}(\vartheta) + (1 - W_i)^2 \nu_b^2 \mathcal{P}_{bi}(\vartheta) + 2W_i(1 - W_i) \nu_a \nu_b \mathcal{P}_{abi}(\vartheta) \quad (\text{III-42})$$

con la cual la expresión (III-41) se ve como

$$[\mathcal{F}(q, t)]_i = K^2 n_0^2 c_i M_i \left(\exp -q^2 \mathcal{D}_{M,W} t \right) \mathcal{P}_i^0(\vartheta) \quad (\text{III-43})$$

Si denotamos por

$$f_w(M_i, W_i) \Delta M_i \Delta W_i \quad (\text{III-44})$$

la fracción en peso de moléculas con peso molecular M_i y composición W_i , entonces

$$(c_i/c) = f_w(M_i, W_i) \Delta M_i \Delta W_i \quad (\text{III-45})$$

La suma sobre todas las fracciones da la contribución de la muestra a la función de correlación $\mathcal{F}_K(q, t)$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_K(q, t) &= K^2 n_0^2 c \sum_i (c_i/c) M_i \left(\exp -q^2 \mathcal{D}_{M,W} t \right) \mathcal{P}_i^0(\vartheta) = \\ &= K^2 n_0^2 c \sum_i M_i f_w(M_i, W_i) \Delta M_i \Delta W_i \left(\exp -q^2 \mathcal{D}_i t \right) \mathcal{P}_i^0(\vartheta) \end{aligned} \quad (\text{III-46})$$

la cual en el límite continuo toma la forma

$$\mathcal{F}_K(q, t) = K^2 n_0^2 c \int \int f_w(M, W) M \left(\exp -q^2 \mathcal{D}_{M,W} t \right) \mathcal{P}^0(\vartheta) dM dW \quad (\text{III-47})$$

La diferencia esencial entre esta expresión y la ecuación (I-71) es el

hecho de que en (III-47) la función de distribución de probabilidad es bivariada (en las variables M y W), mientras que para la ecuación (I-71) la función de distribución depende solo del peso molecular.

Ninguna de las cantidades que aparecen dentro del signo de integración en (I-71) dependen del solvente usado, mientras que en la expresión (III-47), debido a que ν es función de W , el argumento de las integrales contiene cantidades que dependen del solvente.

La función de distribución de probabilidad conjunta $f_w(M, W)$ puede escribirse como:

$$f_w(M, W) = f_w(M)F(W|M) \quad (\text{III-48})$$

en donde $f_w(M)$ es la función de distribución del peso molecular de la muestra y $F(W|M)$ es la probabilidad condicional de encontrar una molécula con composición W si ésta tiene un peso molecular M .

Con esto la expresión (III-47) toma la forma,

$$\mathcal{J}(q, t) = K^2 n_0^2 c \int M \cdot F_w(M) dM \int \left(\exp -q^2 \mathcal{D}_{M,W} t \right) \mathcal{P}^0(\vartheta) F(W|M) dW \quad (\text{III-49})$$

Para poder obtener la función $f_w(M)$, la integral sobre la composición tiene que poder efectuarse, o sea que algún modelo razonable tiene que introducirse para poder evaluar dicha integral.

Antes de proceder a establecer un modelo para moléculas de copolímero, reescribiremos los factores de estructura en función de los radios de giro cuadráticos medios de las partes A y B de la cadena denotados por R_{ga}^2 y R_{gb}^2 , y del término cruzado R_{gab}^2 cuyo significado fue explicado en la sección anterior.

Las expresiones (III-30a,b,c) pueden escribirse como:

$$\mathcal{P}_a(\vartheta) = 1 - (q^2/3) \cdot R_{ga}^2 + \dots \quad (\text{III-50a})$$

$$\mathcal{P}_b(\vartheta) = 1 - (q^2/3) \cdot R_{gb}^2 + \dots \quad (\text{III-50b})$$

$$\mathcal{P}_{ab}(\vartheta) = 1 - (q^2/3) \cdot R_{gab}^2 + \dots \quad (\text{III-50c})$$

en donde

$$R^2_{ra}(\vartheta) = (1/n_a) \sum_{i=1}^{n_a} (\nu_{a_i})^2 \quad (\text{III-51a})$$

$$R^2_{rb}(\vartheta) = (1/n_b) \sum_{i=1}^{n_b} (\nu_{b_i})^2 \quad (\text{III-51b})$$

y la cantidad R^2_{rab} viene dada por la ecuación (III-25).

Haciendo uso de las expresiones (III-50a,b,c), (III-51a,b) y (III-25), el factor de estructura $\mathcal{P}^0(\vartheta)$ dado por (III-42), puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^0(\vartheta) &= (W(\nu_a - \nu_b) + \nu_b)^2 - (q^2/3)(W(\nu_a - \nu_b) + \nu_b) \\ &\cdot \left\{ W\nu_a R^2_{ra} + (1-W)\nu_b R^2_{rb} + \left(W(1-W)\nu_a\nu_b l^2 / (W(\nu_a - \nu_b) + \nu_b) \right) \right\} \quad (\text{III-52}) \end{aligned}$$

Es conveniente, en este punto, introducir la cantidad

$$W_0 \equiv W(\nu_a - \nu_b) + \nu_b \quad (\text{III-53})$$

con lo cual la expresión (III-52) se reduce a

$$\mathcal{P}^0(\vartheta) = W_0^2 - (q^2/3)W_0 \cdot \left\{ W\nu_a R^2_{ra} + (1-W)\nu_b R^2_{rb} + \left(W(1-W)\nu_a\nu_b l^2 / W_0 \right) \right\} \quad (\text{III-54})$$

Usando esta expresión, la integral sobre la composición en (III-49) puede escribirse como

$$\begin{aligned} \int (\exp -q^2 \mathcal{D}t) \mathcal{P}^0(\vartheta) F(W|M) dW &= \int (\exp -q^2 \mathcal{D}t) W_0^2 F(W|M) dW - \\ - (q^2/3) \int (\exp -q^2 \mathcal{D}t) W_0 \cdot \left\{ W\nu_a R^2_{ra} + (1-W)\nu_b R^2_{rb} + \left(W(1-W)\nu_a\nu_b l^2 / W_0 \right) \right\} F(W|M) dW \quad (\text{III-55}) \end{aligned}$$

Introduciremos los llamados promedios "R" y "W" definidos como:

$$\langle () \rangle_R \equiv \left[\int () W_0^2 F(W|M) dW \right] / \left[\int W_0^2 F(W|M) dW \right] \quad (\text{III-56})$$

$$\langle W_0^2 \rangle_W \equiv \int W_0^2 F(W|M) dW \quad (\text{III-57})$$

Usando estas expresiones, podemos escribir (III-55) como:

$$\begin{aligned} \int (\exp -q^2 \mathcal{D}t) \mathcal{P}^0(\vartheta) F(W|M) dW &= \langle \exp -q^2 \mathcal{D}t \rangle_R \langle W_0^2 \rangle_W - (q^2/3) \nu_a \langle W R^2_{ra} \exp -q^2 \mathcal{D}t \rangle_{R-1} \\ &+ \nu_b \langle (1-W) R^2_{rb} \exp -q^2 \mathcal{D}t \rangle_{R-1} + \nu_a \nu_b \langle (W(1-W) l^2 / W_0) \exp -q^2 \mathcal{D}t \rangle_{R-1} \langle W_0 \rangle_W \end{aligned}$$

(III-58)

Por simplicidad en la presentación, trabajaremos en el límite $q \rightarrow 0$ y solo al final mostraremos también la expresión a primer orden en q . En el límite $q \rightarrow 0$, la ecuación anterior se ve como:

$$\int (\exp -q^2 \mathcal{D}t) \mathcal{P}^0(\vartheta) F(W|M) dW = \langle \exp -q^2 \mathcal{D}t \rangle_R \langle W_0^2 \rangle_W \quad (\text{III-59})$$

y la función de correlación $\mathcal{F}(q, t)$ toma la forma

$$\mathcal{F}(q, t) = K^2 n_0^2 c \int M F_W(M) dM \langle \exp -q^2 \mathcal{D}t \rangle_R \langle W_0^2 \rangle_W \quad (\text{III-60})$$

Como dijimos anteriormente, para calcular $f_W(M)$ tenemos que evaluar explícitamente las integrales en la composición; esto se hará proponiendo un modelo razonable de cadena lineal de copolímero y evaluando la función $F(W|M)$.

III-4 MODELO DE DISTRIBUCION EN COMPOSICION PARA COPOLIMEROS

Es sabido que el "paso de propagación" es el que determina completamente la composición química del copolímero. En el caso de copolimerización, el paso de propagación es muy diferente que para la homopolimerización, sin embargo, no sucede lo mismo con la iniciación y la terminación las cuales guardan mucha semejanza entre estos dos procesos.

La composición y las secuencias de diferentes unidades monoméricas a lo largo de la cadena dependen fundamentalmente de las reactividades entre monómeros y radicales. Estas reactividades químicas se supondrán que dependen solamente del tipo de monómero en el extremo activo de la cadena y que son independientes de la composición de la cadena anterior a este último monómero. A pesar de que esto es una aproximación, se ha observado (35, 36) que permite tomar en cuenta el hecho característico y fundamental de la copolimerización, o sea la existencia de dos especies de monómeros que pueden reaccionar en forma diferente unas de otras;

es posible obtener, en forma por demás excelente para una gran cantidad de casos, composiciones, distribuciones de segmentos, etc., usando la suposición de que la probabilidad de que un monómero de algún tipo reaccione con cualquier radical, dependa solamente del tipo de monómero (A ó B) y del tipo del último monómero en el radical (también A ó B).

La composición del copolímero depende casi exclusivamente de las reactividades " r_a " y " r_b " de los monómeros. Esto es aplicable a varios tipos de copolimerización: radical libre, catiónica y aniónica; sin embargo los valores de r_a y r_b para un par de co-monómeros depende drásticamente del modo de iniciación (35).

Para un tipo específico de iniciación, las reactividades (y en consecuencia la composición del copolímero) son independientes de muchos parámetros de la reacción. En general se ha visto que bajo un amplio intervalo de condiciones, la composición del copolímero es independiente del grado de polimerización, si el copolímero es de alto peso molecular.

Diferentes tipos de copolímeros lineales pueden obtenerse variando los valores de las reactividades r_a y r_b . Como ilustración mostraremos algunos casos importantes:

I.- Copolimerización Ideal: $r_a r_b = 1$

$r_a = r_b = 1$ copolimerización aleatoria

$r_a > 1$; $r_b < 1$ copolímero aleatorio rico en A

II.- Copolimerización Alternada: $r_a r_b = 0$

$r_a = r_b = 0$ copolímero alternante perfecto

$r_a = 0$; $r_b \neq 0$ copolímero alternante en A y no en B

$r_a r_b \ll 1$ copolímero con tendencia a alternación

III.- Copolimerización con tendencia a la Homopolimerización: $r_a r_b > 1$

$r_a > 1$; $r_b > 1$ copolímero en multi-bloques

$r_a \gg 1 ; r_b \gg 1$ homopolimerización consecutiva

En consecuencia notamos que una amplia gama de diferentes clases de copolímeros pueden ser obtenidos, desde los aleatorios hasta los copolímeros en bloque pasando por los alternantes y mezclas de homopolímeros.

Es importante mencionar que cuando una de las clases de monómeros entra preferencialmente en el copolímero, la concentración de esta clase de monómero se reduce significativamente, produciendo un corrimiento en la composición del copolímero cuando el grado de conversión se incrementa. Este tipo de efectos pueden corregirse (4) monitoreando la concentración de ambos tipos de monómeros y en base a esto cambiar la proporción de monómeros en el alimentador del reactor.

La suposición de que las reactividades r_a y r_b dependen solo del último monómero del radical, dá lugar a cuatro posibles reacciones de copolimerización:



en donde hemos denotado por M_i^\bullet una cadena radical con monómero tipo M_i en el extremo activo y k_{ij} es la constante de reacción para una cadena radical con monómero tipo M_j en el extremo activo reaccionando con un monómero del tipo M_i (aquí $i, j = a, b$).

En el caso de que las reactividades no solo dependieran del último monómero del radical, sino también del penúltimo, en lugar las cuatro ecuaciones (III-61), se requerirían ocho ecuaciones para describir el proceso de copolimerización, el cual estaría caracterizado ya no por las constantes de reacción k_{ij} , sino por las constantes k_{lmn} , en donde $l, m, n = a, b$. No es muy usual este tipo de modelos los cuales describen procesos de copolimerización en donde la inter-

acción entre monómero y radical depende de segundos vecinos.

Vamos a denotar por $(M_i \bullet)$ la concentración de cadenas radical con extremo activo M_i y por (M_i) la concentración de monómeros M_i .

El monómero del tipo A desaparece por medio de las reacciones (III-61a,b); el monómero del tipo B desaparece por medio de las reacciones (III-61c,d). La rapidez con la cual cada tipo de monómero desaparece (o equivalentemente la rapidez con la cual cada monómero entra en el copolímero), están dadas por:

$$-\left(d(M_a)/dt\right) = k_{aa}(M_a \bullet)(M_a) + k_{ab}(M_b \bullet)(M_a) \quad \text{(III-62a)}$$

$$-\left(d(M_b)/dt\right) = k_{ba}(M_a \bullet)(M_b) + k_{bb}(M_b \bullet)(M_b) \quad \text{(III-62b)}$$

y el cociente entre estas dos expresiones es:

$$\left(d(M_a)/d(M_b)\right) = \left[k_{aa}(M_a \bullet)(M_a) + k_{ab}(M_b \bullet)(M_a) \right] / \left[k_{ba}(M_a \bullet)(M_b) + k_{bb}(M_b \bullet)(M_b) \right] \quad \text{(III-63)}$$

Es usual suponer una condición de estado estacionario para cada especie reactiva:

$$k_{ab}(M_b \bullet)(M_a) = k_{ba}(M_a \bullet)(M_b) \quad \text{(III-64)}$$

Haciendo uso de esta ecuación y de las reactividades de los monómeros definidas como:

$$r_a \equiv k_{aa}/k_{ba} ; r_b \equiv k_{bb}/k_{ab} \quad \text{(III-65a,b)}$$

la ecuación (III-63) toma la forma

$$\left(d(M_a)/d(M_b)\right) = \left[(M_a)(r_a(M_a) + (M_b)) \right] / \left[(M_b)(M_a + r_b(M_b)) \right] \quad \text{(III-66)}$$

la cual es llamada la "ecuación de copolímeros".

La probabilidad de transición, denotada por q_{aa} , de que un monómero del tipo M_a reaccione con una cadena radical con extremo activo M_a esta dada por el cociente de la rapidez con la cual $M_a \bullet$ reacciona con M_a , a la suma de las rapididades con las cuales $M_a \bullet$ reacciona con M_a y con M_b

$$q_{aa} = k_{aa}(M_a) / (k_{aa}(M_a) + k_{ba}(M_b)) = r_a(M_a) / (r_a(M_a) + (M_b)) \quad \text{(III-67a)}$$

y en forma análoga podemos escribir las otras tres probabilidades de transición q_{ba} , q_{ab} , y q_{bb} como:

$$q_{ba} = k_{ba}(M_b) / (k_{aa}(M_a) + k_{ba}(M_b)) = (M_b) / (r_a(M_a) + (M_b)) \quad \text{(III-67b)}$$

$$q_{ab} = k_{ab}(M_a) / (k_{bb}(M_b) + k_{ab}(M_a)) = (M_a) / (r_b(M_b) + (M_a)) \quad \text{(III-67c)}$$

$$q_{bb} = k_{bb}(M_b) / (k_{bb}(M_b) + k_{ab}(M_a)) = r_b(M_b) / (r_b(M_b) + (M_a)) \quad \text{(III-67d)}$$

Las cuatro probabilidades de transición pueden arreglarse en una matriz Θ

$$\Theta \equiv \begin{bmatrix} q_{aa} & q_{ab} \\ q_{ba} & q_{bb} \end{bmatrix} \quad \text{(III-68)}$$

en donde los elementos de la matriz satisfacen las condiciones de normalización

$$q_{aa} + q_{ba} = 1 \quad \text{(III-69a)}$$

$$q_{ab} + q_{bb} = 1 \quad \text{(III-69b)}$$

cuya verificación es inmediata en base a las ecuaciones (III-67). Notamos que debido a las ecuaciones (III-69a,b), solo dos elementos de la matriz Θ son independientes.

Estas cuatro probabilidades de transición q_{ij} no son otra cosa que las probabilidades condicionales de encontrar un monómero del tipo " i " si en la posición anterior hay un monómero del tipo " j ", o sea $q_{ij} = q(x_i|x_j)$.

Desde un punto de vista estadístico, podemos decir que la cadena polimérica esta completamente especificada una vez que la matriz de probabilidad de transición Θ sea conocida (37, 38, 39, 40). Este modelo es llamado "Modelo de Markov de primer orden" para copolímeros.

La teoría de cadenas de Markov de primer orden, desarrollada en el Apéndice A-6, puede aplicarse a una cadena lineal de copolímeros con interacción a primeros vecinos. Los procesos de copolimerización con interacción a segundos vecinos, descritos por la teoría de Markov de segundo orden, no serán considerados en este trabajo.

Para este tipo de sistemas hay en cada paso, dos probabilidades: una nos dá la probabilidad de que en la posición x_r de la cadena, un monómero del tipo A reaccione con el radical y la otra nos dá la probabilidad de que en esa misma posición, sea un monómero del tipo B el que reaccione con el radical. Vamos a denotar cada una de estas probabilidades por $p_a(x_r)$ y $p_b(x_r)$.

Con estas dos probabilidades formaremos el vector $f(x_r)$

$$f(x_r) = \begin{bmatrix} p_a(x_r) \\ p_b(x_r) \end{bmatrix} \quad (\text{III-70})$$

Con esta expresión y la matriz de transición de probabilidad Θ dada en (III-68), podemos describir la cadena copolimérica. La probabilidad $f(x_r)$ esta dada en función de la probabilidad inicial $f(x_0)$ por la ecuación (A6-12)

$$f(x_r) = \Theta^r \cdot f(x_0) \quad (\text{III-71})$$

La forma de resolver esta ecuación es mediante una resolución espectral de la matriz Θ (ver Apéndice A-6) la cual permite el cálculo de Θ^r en función de los eigenvalores de Θ . Cuando el número de pasos que forman la cadena es muy grande, $f(x_r)$ alcanza una forma limite dada por (A6-27).

De cualquier forma, nosotros no estamos interesados en evaluar $f(x_r)$, la cual dá la probabilidad de que en la posición x_r el monómero sea del tipo A o del tipo B. Lo que queremos es calcular la distribución en la composición química de la muestra para un peso molecular dado.

Para este propósito vamos a introducir un "contador", o sea una función que cuente cuantos monómeros del tipo A hay en la cadena.

Sea $F_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ una función definida como:

$$F_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1) + f(x_2) + \dots + f(x_n) \quad (\text{III-72})$$

en donde las funciones $f(x_r)$ tienen la siguiente propiedad

$$f(x_r) = \begin{cases} \gamma = \text{cte.} & \text{si } x_r \text{ es un monómero del tipo A} \\ 0 & \text{si } x_r \text{ es un monómero del tipo B} \end{cases} \quad (\text{III-72})$$

Una forma simple de construir $f(x_r)$ es

$$f(x_r) = (M_{0A}/M_0) ((x_r - B)/(A - B)) \quad (\text{III-72}^*)$$

en donde M_{0A} es la masa del monómero del tipo A y M_0 es la masa promedio por unidad de longitud de la cadena. A pesar de que hemos usado M_0 en (III-72*) por propósitos de normalización, es una cantidad que no juega ningún papel en el cálculo de la función de distribución $F_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Observamos que la función $F_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ así definida no es otra cosa sino la función de distribución de la composición para la cadena de copolímero.

La forma de introducir este "contador" en el "Método de Markov" es a través de la función generadora de momentos. Para hacer ésto, vamos a definir la función $G(x_1, x_2, \dots, x_n)$ como

$$G(x_1, x_2, \dots, x_n) = \exp(\vartheta F_n(x_1, x_2, \dots, x_n)) \quad (\text{III-73})$$

la cual puede escribirse como el producto

$$G(x_1, x_2, \dots, x_n) = g(x_1)g(x_2) \dots g(x_n) \quad (\text{III-74})$$

$$g(x_i) = \left(\exp \vartheta f(x_i) \right) \quad (\text{III-75})$$

siendo ϑ un parámetro auxiliar.

El promedio de $G(x_1, x_2, \dots, x_n)$ efectuado con la función de distribución $\mu(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$ es la función generadora de momentos $\langle G_n(\vartheta) \rangle$

$$\langle G_n(\vartheta) \rangle = \sum_{x_0, x_1, \dots, x_n} G_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \mu(x_0, x_1, \dots, x_n) \quad (\text{III-76})$$

Usando la propiedad dada en (A6-1), esta expresión resulta

$$\langle G_n(\vartheta) \rangle = \sum_{x_0} \Theta^*(x_n|x_{n-1}) \cdot \Theta^*(x_{n-1}|x_{n-2}) \dots \Theta^*(x_1|x_0) \mu(x_0) \quad (\text{III-77})$$

en donde ahora la matriz Θ^* tiene los elementos $g(x_r)q(x_r|x_{r-1})$ en lugar de los antiguos elementos $q(x_r|x_{r-1})$ de la matriz Θ (ver ecuación (A6-8)).

Como las matrices Θ^* no dependen de la posición en la cadena, la ecuación (III-77) se reduce a

$$\langle G_n(\vartheta) \rangle = \mathbf{1} \cdot \Theta^{*n} \cdot \nu_0 \quad (\text{III-78})$$

en donde $\mathbf{1} = (1, 1, \dots, 1)$ y $\nu_0 = \nu(x_0)$.

Hemos podido reducir el problema de calcular la función generadora de momentos $\langle G_n \rangle$ a un problema estandar de cadenas de Markov, pero ahora con la matriz Θ^* . Haciendo un desarrollo espectral de Θ^* obtenemos (ver ecuación (A6-22))

$$\Theta^*_n(\vartheta) = \sum_{i=1}^k \lambda_i^{*n}(\vartheta) \psi_i(\vartheta) \underline{\xi}_i(\vartheta) \quad (\text{III-79})$$

en donde, como se define en el Apéndice A-6, $\underline{\xi}_i$ es el transpuesto del eigenvector ξ_i . De la forma para la probabilidad inicial ν_0 (ver ecuación (A6-24))

$$\nu_0 = \sum_{i=1}^k \alpha_i(\vartheta) \psi_i(\vartheta) \quad (\text{III-80})$$

obtenemos

$$\begin{aligned} \langle G_n(\vartheta) \rangle &= \mathbf{1} \cdot \sum_{i=1}^k \alpha_i(\vartheta) \lambda_i^{*n}(\vartheta) \psi_i(\vartheta) = \\ &= \mathbf{1} \left[\alpha_1(\vartheta) \lambda_1^{*n}(\vartheta) \psi_1(\vartheta) + \sum_{i=2}^k \alpha_i(\vartheta) \lambda_i^{*n}(\vartheta) \psi_i(\vartheta) \right] \\ &= \lambda_1^{*n}(\vartheta) (\alpha_1(\vartheta) \mathbf{1} \cdot \psi_1(\vartheta)) + \sum_{i=2}^k \alpha_i(\vartheta) \lambda_i^{*n}(\vartheta) \mathbf{1} \cdot \psi_i(\vartheta) \end{aligned}$$

debido a que $\lambda_1 > \lambda_i$ para $i \neq 1$ (ver Apéndice A-6), entonces si $n \gg 1$ obtenemos

$$\langle G_n(\vartheta) \rangle = \langle \exp \vartheta F_n \rangle \sim \lambda_1^{*n}(\vartheta) (\alpha_1(\vartheta) \mathbf{1} \cdot \psi_1(\vartheta)) \quad (\text{III-81})$$

Tomando el logaritmo de la función generadora de momentos obtenemos la función de cumulantes de F_n la cual será denotada por $K_n(\vartheta)$

$$K_n(\vartheta) = \log \langle G_n(\vartheta) \rangle = n(\log \lambda_1^*(\vartheta)) + \log (\alpha_1(\vartheta) \mathbf{1} \cdot \psi_1(\vartheta))$$

y si $n \gg 1$

$$K_n(\vartheta) \sim n (\log \lambda_1^*(\vartheta)) \quad (\text{III-82})$$

Una vez que conozcamos la matriz Θ^* , obtendremos sus eigenvalores $\lambda_1^*(\vartheta)$ y haciendo uso de (III-82) podemos calcular la función de cumulantes $K_n(\vartheta)$.

Debido a que los elementos de Θ^* son $g(x_r)q(x_r|x_{r-1})$ entonces para q_{aa} y q_{ab} la función $g(x_r)$ es $(\exp \vartheta \gamma)$, y para q_{ba} y q_{bb} la función $g(x_r)$ es uno. Esto es inmediato porque solo q_{aa} y q_{ab} dan la probabilidad de que teniendo un radical del tipo A ó B, solo monómeros del tipo A reaccionen con éste. En consecuencia la matriz Θ^* tiene la forma

$$\Theta^*(\vartheta) = \begin{bmatrix} q_{aa} \exp \vartheta \gamma & q_{ab} \exp \vartheta \gamma \\ q_{ba} & q_{bb} \end{bmatrix} \quad (\text{III-83})$$

cuya ecuación característica es:

$$\begin{bmatrix} q_{aa} \exp \vartheta \gamma & q_{ab} \exp \vartheta \gamma \\ q_{ba} & q_{bb} \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{III-84})$$

o sea

$$\lambda^2 - \lambda(q_{aa} \exp \vartheta \gamma + q_{bb}) + (q_{aa}q_{bb} - q_{ab}q_{ba}) \exp \vartheta \gamma = 0 \quad (\text{III-85})$$

La solución de esta ecuación es:

$$\lambda = (1/2)(q_{aa} \exp \vartheta \gamma + q_{bb}) \pm 1/2 \sqrt{[(q_{aa} \exp \vartheta \gamma - q_{bb})^2 + 4 q_{ab}q_{ba} \exp \vartheta \gamma]} \quad (\text{III-86})$$

Como $\lambda_1(\vartheta)$ es el mayor de los eigen-valores

$$\lambda_1(\vartheta) = 1/2(q_{aa} \exp \vartheta \gamma + q_{bb}) + 1/2 \sqrt{[(q_{aa} \exp \vartheta \gamma - q_{bb})^2 + 4 q_{ab} q_{ba} \exp \vartheta \gamma]} \quad (\text{III-87})$$

Tomando el logaritmo de $\lambda_1(\vartheta)$ y haciendo un desarrollo en potencias de ϑ podemos obtener en principio, cualquier cumulante: el m -ésimo cumulante K_m es el coeficiente de $\vartheta^m/m!$ en la expansión en serie de potencias de $n \cdot \log \lambda_1(\vartheta)$.

Para los dos primeros términos tenemos:

$$K_1 = \langle M_n/M_0 \rangle = n \left(\partial \log \lambda_1(\vartheta) / \partial \vartheta \right)_0 = n \gamma q_{ab} / (q_{ab} + q_{ba}) \quad (\text{III-88a})$$

$$K_2 = \langle [M_n/M_0 - \langle M_n/M_0 \rangle]^2 \rangle = n \left(\partial^2 \log \lambda_1(\vartheta) / \partial \vartheta^2 \right)_0 = \\ = \left[n \gamma^2 q_{ab} q_{ba} (2 - (q_{ab} + q_{ba})) \right] / (q_{ab} + q_{ba})^2 \quad (\text{III-88b})$$

De las expresiones (III-88a,b) tenemos

$$\langle W \rangle \equiv W_0 = \gamma q_{ab} / (q_{ab} + q_{ba}) \quad (\text{III-89a})$$

$$\sigma^2_w \equiv \langle (W - W_0)^2 \rangle = \left[M_{0n} W_0 q_{ba} (2 - (q_{ab} + q_{ba})) / (M(q_{ab} + q_{ba})^2) \right] \quad (\text{III-89b})$$

Aquí W_0 es la composición media de la muestra de copolímero la cual puede conocerse ya sea sabiendo la cantidad de monómero en el alimentador o por alguna técnica espectroscópica como infrarojo o NMR. El segundo cumulante es la varianza de la distribución en composición y depende del peso molecular en la siguiente forma:

$$\sigma^2_w = \langle (W - W_0)^2 \rangle = \mathcal{M}_0/M \quad (\text{III-90})$$

en donde

$$\mathcal{M}_0 = \left[M_{0n} W_0 q_{ba} (2 - (q_{ab} + q_{ba})) \right] / (q_{ab} + q_{ba})^2 \quad (\text{III-91})$$

Como podemos ver de la expresión (III-90), el ancho de la distribución en composición se vuelve más angosto conforme se incrementa el peso molecular. Este resultado esta de acuerdo con la condición asintótica:

$$\lim_{M \rightarrow \infty} F(W|M) = \delta(W - W_0) \quad (\text{III-92})$$

Es posible obtener cualquier momento de la distribución en composición,

basta calcular derivadas mayores de $\log \lambda_1(\vartheta)$ respecto a ϑ y evaluarlas en $\vartheta = 0$.

Debido a que en la teoría de dispersión de luz, la luz dispersada depende del cuadrado del incremento en el índice de refracción, solo es necesario conocer los dos primeros momentos de la distribución en composición.

III-5 DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES DE COPOLIMEROS

Una vez que hemos podido calcular los dos primeros momentos de la distribución en composición $F(W|M)$, ya podemos evaluar las integrales que aparecen en la expresión (III-57):

$$\langle W_0^2 \rangle = [(\nu_a - \nu_b)W_0 + \nu_b]^2 + (\nu_a - \nu_b)^2 M_0/M \quad \text{(III-93)}$$

y si definimos

$$\nu_0 \equiv (\nu_a - \nu_b)W_0 + \nu_b = W_0\nu_a + (1 - W_0)\nu_b \quad \text{(III-94)}$$

obtenemos

$$\langle W_0^2 \rangle = \nu_0^2 + (\nu_a - \nu_b)^2 M_0/M \quad \text{(III-93*)}$$

consecuentemente la expresión (III-60) se puede escribir como

$$\mathcal{I}(q, t) = K^2 n_0^2 c \int M f_w(M) dM \langle \exp -q^2 \mathcal{D}t \rangle [\nu_0^2 + (\nu_a - \nu_b)^2 M_0/M] \quad \text{(III-95)}$$

Para $t = 0$ la función de correlación $\mathcal{I}(q, t)$ es la intensidad de la luz dispersada a un ángulo especificado por el vector de dispersión q . Para bajos ángulos, de (III-95) tenemos

$$\mathcal{I}(q, t) = K^2 n_0^2 c \nu_0^2 \int M f_w(M) dM \left[1 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_0)^2 M_0/M \right] \quad \text{(III-96)}$$

Como observamos de esta expresión, tan pronto como los incrementos en los índices de refracción son iguales para las dos clases de monómeros, el segundo término en el lado derecho de la ecuación (III-96) es cero, recobrando expresión usual para la intensidad dispersada por un homopolímero. Notamos además que

el término correctivo disminuye conforme aumenta el peso molecular.

Es fácil ver de (III-49) y (III-52) que la expresión para la intensidad de la luz dispersada, a primer orden diferente de cero en q , es

$$\mathcal{I}(q) = K^2 n_0^2 c \nu_0^2 \int M f_w(M) dM \left\{ 1 + \left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_0} \right)^2 \frac{M_0}{M} - \right. \\ \left. - (q^2/3) \left[\mathcal{R}_{r_0}^2 + \left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_0} \right)^2 \left(\frac{M_0}{M} \right) \Delta \mathcal{R}_r^2 + L^2 \right] \right\} \quad (\text{III-97})$$

en donde hemos definido el "radio efectivo de giro $\mathcal{R}_{r_0}^2$ " como

$$\mathcal{R}_{r_0}^2 \equiv (1/\nu_0) \left[W_0 \nu_a R_{ra}^2 + (1 - W_0) \nu_b R_{rb}^2 \right] \quad (\text{III-98})$$

y para $\Delta \mathcal{R}_r^2$ y L^2 tenemos

$$\Delta \mathcal{R}_r^2 \equiv \left[\nu_a R_{ra}^2 - \nu_b R_{rb}^2 \right] / (\nu_a - \nu_b) \quad (\text{III-99})$$

$$L^2 \equiv (\nu_a \nu_b / \nu_0^2) t^2 \left[W_0 (1 - W_0) - M_0 / M \right] \quad (\text{III-100})$$

Por otro lado, pensando a lo largo de las líneas de la distribución de ancho de línea, podemos escribir la función de correlación temporal a tiempo cero como (ver ecuación (II-20) para $t = 0$)

$$\mathcal{I}(q, 0) = \int \mathcal{G}(S, D) dS dD \quad (\text{III-101})$$

en donde $\mathcal{G}(S, D)$ es la nueva función de distribución de ancho de línea en las variables S y D . Es importante aclarar que S y D no son el único par de variables necesarias para especificar cada una de las especies de la muestra; también podemos usar la pareja R y W en donde R es algún tamaño característico de la molécula, o la pareja D y W en cuyo caso la ecuación (III-101) toma la forma

$$\mathcal{I}(q, 0) = \int \mathcal{G}(D, W) dD dW \quad (\text{III-102})$$

En cualquiera de los dos casos (III-101) ó (III-102), la función de distribución de ancho de línea se modela como una superposición de las contribuciones de las diferentes especies que forman la muestra. Como se mencionó, estas especies están formadas por moléculas con el mismo peso molecular y la misma composición. Debido a esto, para $\mathcal{G}(S, D)$ usaremos

$$\mathcal{G}(S, D) = \sum_i Q_i \delta(S - S_i) \delta(D - D_i) \quad (\text{III-103})$$

en donde Q_i nos dá la contribución relativa de la especie " i " a la intensidad dispersada, y la suma va sobre todas las especies que constituyen la muestra.

Debido a las relaciones (II-21) y (II-22), el peso molecular M puede escribirse en función de S y D como

$$M = g(S, D) \quad (\text{III-104})$$

Esta relación nos permite escribir (ver ecuación (II-23))

$$W(M) = \int \mathcal{G}(S, D) \delta(M - g(S, D)) dD dS \quad (\text{III-105})$$

y con la ayuda de (III-103), $W(M)$ toma la forma

$$W(M) = \sum_i Q_i \delta(M - g(S_i, D_i)) \quad (\text{III-106})$$

o definiendo

$$M_i \equiv g(S_i, D_i) \quad (\text{III-107})$$

obtenemos

$$W(M) = \sum_i Q_i \delta(M - M_i) \quad (\text{III-108})$$

Notamos que si hubiesemos usado la pareja (D, W) en lugar de (S, D) en las ecuaciones (III-103)-(III-107), el resultado (III-108) hubiera sido idéntico.

Finalmente debido a que

$$\int W(M) dM = \int \mathcal{G}(S, D) dD dS \quad (\text{III-109})$$

y haciendo uso de (III-101), (III-96) y (III-108) obtenemos que

$$\sum_i Q_i \delta(M - M_i) = M f_w(M) \left[1 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_0)^2 M_0/M \right] \quad (\text{III-110})$$

en donde todas las constantes $K^* n_0^2 c \nu_0^2$ han sido absorbidas en la normalización de $f_w(M)$. La expresión final para la distribución de pesos moleculares es:

$$f_w(M) = \mathcal{N} \sum_i Q_i \delta(M - M_i) / \left\{ M_i \left[1 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_0)^2 M_0/M_i \right] \right\} \quad (\text{III-111})$$

en donde \mathcal{N} es la constante de normalización.

Si queremos esta expresión a primer orden en q , solo basta hacer uso de

(III-97) para obtener

$$f_w(M) = N \sum_i (Q_i/M_i) \delta(M - M_i) / \left\{ 1 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_0)^2 M_0/M_i - (q^2/3) [R_{i,oi}^2 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_0)^2 (M_0/M_i) \Delta R_{i,i}^2] \right\} \quad (III-112)$$

Notamos que las alturas de la distribución $f_w(M)$ se han modificado por un factor $[1 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_0)^2 M_0/M_i]^{-1}$, o sea que la polidispersidad en la composición produce un ensanchamiento en la distribución de pesos moleculares (ver Figura III-3). Si $\nu_a = \nu_b$ o si $M_0 = 0$, recobramos la expresión usual para la distribución de pesos moleculares para homopolímeros.

La cantidad M_0 puede evaluarse en base a los pesos moleculares aparentes introducidos por Benoit (ver sección III-1), y definidos como

$$M^* = (1/\nu_0^2) \sum_i (c_i/c) \nu_i^2 M_i \quad (III-6)$$

en donde

$$\nu_i = \nu_a W_i + \nu_b (1 - W_i) \quad (III-11)$$

y

$$c_i/c = f_w(M_i, W_i) \quad (III-45)$$

En el límite continuo, la ecuación (III-6) se ve como

$$M^* = (1/\nu_0) \int \int f_w(M, W) (\nu_a W + \nu_b (1 - W))^2 M dM dW \quad (III-113)$$

la cual después de efectuar las integrales resulta (ver Figura III-4):

$$M^* = M_w + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_0)^2 M_0 \quad (III-114)$$

Esta expresión difiere de la de Benoit debido a que no contiene un término lineal en $((\nu_a - \nu_b)/\nu_0)$. La razón de esta discrepancia es que en el modelo de copolimerización, se expuso explícitamente que la composición media no cambiaba con la conversión. Aun cuando este efecto será incorporado en este esquema en la siguiente sección, esta suposición no es poco realista debido a que, como se mencionó anteriormente, es posible producir copolímeros con composición controlada (4).

De la ecuación (III-114) vemos que se requieren al menos dos solventes que produzcan diferentes incrementos en el índice de refracción, para evaluar M_0 y en consecuencia M_w .

Si denotamos por ν_{01} y ν_{02} los incrementos en los índices de refracción de la muestra en estos dos solventes, entonces M_0 está dado por

$$M_0 = (M_1^* - M_2^*) / \left[\left((\nu_{a1} - \nu_{b1}) / \nu_{01} \right)^2 - \left((\nu_{a2} - \nu_{b2}) / \nu_{02} \right)^2 \right] \quad (\text{III-115})$$

Una vez que M_0 es conocida, puede obtenerse la distribución de pesos moleculares ya corregida (III-112).

III-6 CORRECCION POR GRADO DE CONVERSION

Se mencionó en la sección III-4 que cuando una de las dos clases de monómeros entra preferencialmente en el copolímero, la concentración de éste se reduce y, como se puede observar de las ecuaciones (III-62a,b), la rapidez con la cual este tipo de monómero se incorpora al copolímero disminuye cambiando la composición química inicial de la cadena.

A pesar de que estos efectos pueden corregirse, mostraremos aquí una forma de tomar en cuenta en este modelo los corrimientos en la composición por el grado de conversión.

Vamos a denotar por W_{00} la composición inicial a conversión cero, y por $W_0(M)$ la composición media de la muestra como función del peso molecular (ver Figura III-5).

El modelo más simple que toma en cuenta el corrimiento en la composición con el grado de conversión es del tipo

$$W_0 \equiv W_0(M) = W_{00} + AM^a \quad (\text{III-116})$$

siendo "A" y "a" dos parámetros que tienen que ser proporcionados por la cinética de la copolimerización.

Con la introducción de la ecuación (III-116) los promedios (III-89a,b) quedan como

$$\langle W \rangle = W_0 = W_{00} + AM^a \quad (\text{III-117})$$

$$\langle (W - W_0)^2 \rangle = \langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2 = \mathcal{M}_0(M)/M \quad (\text{III-118})$$

siendo $\mathcal{M}_0(M)$ ahora una función del peso molecular.

Haciendo uso de la ecuación (III-116) y de la definición de \mathcal{M}_0 dada en (III-91), tenemos

$$\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_{00} + BM^a \quad (\text{III-119})$$

en donde

$$\mathcal{M}_{00} = \left[M_{0a} W_{00} q_{ba} (2 - (q_{ba} + q_{ab})) \right] / (q_{ab} + q_{ba})^2 \quad (\text{III-120})$$

$$B = \left[M_{0a} A q_{ba} (2 - (q_{ba} + q_{ab})) \right] / (q_{ab} + q_{ba})^2 \quad (\text{III-121})$$

Con los promedios (III-117) y (III-118) la ecuación (III-57) se transforma en

$$\langle W_0^2 \rangle = \nu_{00}^2 \left\{ 1 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_{00})^2 \mathcal{M}_{00}/M \right\} + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_{00}) A M^a \cdot \left[2 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_{00}) (A M^a + (B/A)/M) \right] \quad (\text{III-122})$$

en donde $\nu_{00} = (\nu_a - \nu_b)W_{00} + \nu_b \quad (\text{III-123})$

Obviamente si $A = 0$, la expresión (III-122) se reduce a la (III-93*).

Haciendo uso de la expresión (III-122) podemos obtener la función $\mathcal{I}_1(q, t)$ a tiempo cero, ya sea en el límite de ángulos pequeños (ecuación (III-60)), o a primer orden diferente de cero en q (ecuación (III-58)).

Obtendremos $\mathcal{I}_1(q \rightarrow 0, t)$ por simplicidad y luego mostraremos también la expresión a primer orden en q . Para ángulos pequeños la expresión equivalente a (III-96) es de la forma:

$$\mathcal{I}_1(q \rightarrow 0) = K^2 n_0^2 \nu_{00}^2 c \int M f_w(M) dM \left\{ 1 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_{00})^2 \mathcal{M}_{00}/M \right\} + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_{00}) A M^a \left[2 + ((\nu_a - \nu_b)/\nu_{00}) (A M^a + (B/A)/M) \right] \quad (\text{III-124})$$

El efecto del término correctivo que contiene AM^a , no es muy claro

debido a que puede ser tanto positivo como negativo, y en cuanto a su magnitud puede ser despreciable (copolimerización azeótropa) o considerable.

En base a esta ecuación podemos definir el peso molecular aparente M^* como:

$$M^* = \int M f_w(M) \left\{ 1 + \left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_{00}} \right)^2 \frac{M_{00}}{M} \right\} + \left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_{00}} \right) A M^2 \left[2 + \left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_{00}} \right) \left(A M^2 + \frac{B}{A} \right) \right] \quad (\text{III-125})$$

el cual, después de efectuar las integrales queda como:

$$M^* = M_w + \left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_{00}} \right)^2 M_{00} + \left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_{00}} \right) A \cdot \left[2(M^{2+1})_w + \left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_{00}} \right) \left(A(M^{2+1})_w + \frac{B}{A}(M^2)_w \right) \right] \quad (\text{III-126})$$

Al comparar esta expresión con la ecuación (III-19), vemos que las cantidades P y Q están dadas por:

$$P = A(M^{2+1})_w ; \quad Q = M_{00} + A^2(M^{2+1})_w + B(M^2)_w \quad (\text{III-127a,b})$$

De estas expresiones podemos ver cual es el significado de los parámetros P y Q , respectivamente.

El parámetro P , el cual da el corrimiento de la parábola en la gráfica de M^* versus $\left(\frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_{00}} \right)$, depende únicamente del corrimiento de la composición media con la conversión: mientras más constante sea la composición, más simétrica será la parábola respecto al eje vertical (comparar Figuras III-1 y III-4).

El parámetro Q depende tanto de la anchura de la distribución en composición, como del corrimiento de la composición media con la conversión (ver Figura III-6).

De la ecuación (III-124) podemos obtener la forma de la distribución de pesos moleculares $f_w(M)$ en forma análoga a lo descrito para obtener la expresión (III-111).

Para el caso en que la composición química dependa del grado de conversión de acuerdo a la ecuación (III-116), la función de distribución de pesos moleculares tiene la forma:

$$f_w(M) = \mathcal{N} \sum_i (Q_i/M_i) \delta(M - M_i) / \left\{ 1 + (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} \mathcal{F} M_{00}/M_i \right\} + \\ + (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} A M_i^2 \left[2 + (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} \mathcal{X} A M_i^2 + (B/A)/M_i \right] \quad (\text{III-128})$$

en donde, como antes, \mathcal{N} es la constante de normalización.

Para obtener la corrección de la expresión (III-124) a primer orden en valores de φ diferentes de cero, solo basta hacer uso de las relaciones (III-49), (III-52) y (III-122) resultando

$$\mathcal{F}(\varphi) = K^2 n_0^2 \nu_{00}^2 c \int M f_w(M) dM \left\{ 1 + (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} \mathcal{F} M_{00}/M \right\} + \\ + (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} A M^2 \left[2 + (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} \mathcal{X} A M^2 + (B/A)/M \right] - \\ - (q^2/3) \left[\mathcal{R}_{00}^2 + (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} \mathcal{F} (M_{00}/M) \Delta \mathcal{R}_{00}^2 + L_0^2 + \right. \\ \left. + A M^2 (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} \left[\mathcal{R}_{00}^2 + \Delta \mathcal{R}_{00}^2 (1 + (\nu_a - \nu_b)/\nu_{00} \mathcal{X} A M^2 + (B/A)/M) \right] + \right. \\ \left. + (\nu_a \nu_b)^{1/2} / \nu_{00} (\nu_a - \nu_b) \left(1 - 2W_{00} - (A M^2 + (B/A)/M) \right) \right] \quad (\text{III-129})$$

en donde las definiciones de \mathcal{R}_{00}^2 , $\Delta \mathcal{R}_{00}^2$ y L_0^2 vienen dadas en (III-98, 99, 100), solo substituyendo ν_0 por ν_{00} y W_0 por W_{00} .

De esta expresión es fácil obtener $f_w(M)$ a primer orden en φ en forma análoga a lo hecho para obtener (III-128). Como antes, si $A = 0$, esta expresión se reduce a la ecuación (III-97).

III-7 TAMAÑO DE CADENA PARA COPOLIMEROS

Hasta ahora hemos sido capaces de obtener la corrección a la función de distribución de pesos moleculares $f_w(M)$, ya sea en (III-111) para ángulos pequeños, o (III-112) para grandes ángulos, o en el caso de tener efectos de conversión, por la ecuación (III-128).

Sin embargo, los valores dados en cualquiera de las ecuaciones antes mencionadas, solo corresponden a las alturas en las funciones de distribución (ver, por ejemplo, la Figura III-3), no obstante tenemos que conocer las posiciones M_i correspondientes a los diferentes valores $f_w(M_i)$.

Para completar el mapeo de la función de distribución de ancho de línea a la función de distribución de pesos moleculares (ver Figura III-7), hay que relacionar el tamaño "R" de la cadena con el peso molecular "M" de la misma.

Debido a los efectos de composición, es posible tener moléculas de un cierto peso molecular y con diferentes tamaños. Por esta razón, la relación entre "R" y "M" tiene que ser solo a través de la composición "W".

En el Apéndice A-7 se calcula el tamaño que tendría una cadena copolimérica ideal, lineal y flexible (ver ecuación A7-10) con n_a segmentos de longitud l_a y con n_b segmentos de longitud l_b , y es de la forma:

$$\mathcal{R}^2 = n_a l_a^2 + n_b l_b^2 \quad (\text{III-130})$$

siendo \mathcal{R}^2 algún tamaño característico de la cadena (por ejemplo la distancia cuadrática media de extremo a extremo para la cadena).

El resultado (III-130) sería estrictamente correcto solo para el caso de copolímeros en bloque (dos bloques); pero debido a que estamos ignorando efectos de estructura en la cadena, esta expresión es también válida para el caso de copolímeros aleatorios lineales, ideales y flexibles.

La expresión anterior puede corregirse mediante la introducción de un término de la forma ψl^2 en donde ψ es el número de transiciones del monómero A al B o viceversa, a lo largo de la cadena, y l es algún tipo de promedio de las dos longitudes: l_a y l_b (por ejemplo $l = W l_a + (1 - W) l_b$). Mientras menor sea el número de cambios de un tipo de monómero al otro, o sea mientras menos bloques halla en la cadena, la expresión (III-130) será más correcta.

Sin embargo como ya mencionamos, supondremos que la expresión para el tamaño de la cadena (III-130) es válida para cualquier distribución de monómeros a lo largo de la misma, debido a que estamos despreciando los efectos de estructura (ver sección III-1).

Para el caso de una molécula lineal de copolímero perfectamente rígida, el tamaño de la cadena es simplemente:

$$\mathcal{R} = l_a n_a + l_b n_b \quad (\text{III-131})$$

De las expresiones (III-130) y (III-131) vemos que en general:

$$\mathcal{R}^s = l_a^s n_a + l_b^s n_b \quad (\text{III-132})$$

en donde

$$s = 2 \quad \rightarrow \quad \text{Cadena Ideal Flexible}$$

$$s = 1 \quad \rightarrow \quad \text{Cadena Rígida} \quad (\text{III-133a,b,c})$$

$$s = 5/3 \quad \rightarrow \quad \text{Cadena Real Flexible}$$

El caso (III-133c), corresponde a una cadena real, hinchada y flexible:

$$\mathcal{R}^{5/3} = l_a^{5/3} n_a + l_b^{5/3} n_b \quad (\text{III-134})$$

Algunos casos límites pueden analizarse para verificar la consistencia de la expresión (III-134)

$$\text{para } l_a = l_b \quad \rightarrow \quad \mathcal{R} \sim n^{3/5}$$

$$\text{para } n_b = 0 \quad \rightarrow \quad \mathcal{R} \sim M^{3/5} \quad (\text{III-135})$$

$$\text{para } n_a = 0 \quad \rightarrow \quad \mathcal{R} \sim M^{3/5}$$

$$\text{para } l_a = l_b \text{ y } M_{0a} = M_{0b} \quad \rightarrow \quad \mathcal{R} \sim M^{3/5}$$

La primera expresión en (III-135) corresponde al caso en que los monómeros del tipo A y del tipo B tengan el mismo tamaño, dando lugar a una expresión para \mathcal{R} la cual es igual en forma al de una cadena real flexible de homopolímero. Las dos siguientes expresiones corresponden al caso de una cadena de homopolímero y el valor de \mathcal{R} es el usual dado por (I-93). El último caso corresponde al de un copolímero en el cual tanto el tamaño como la masa de cada segmento es igual para los monómeros A como para los B. Para este caso en particular, en cuanto al tamaño se refiere, el copolímero se comporta como un homopolímero.

Haciendo uso de (III-1) y (III-2), la expresión (III-132) puede escribirse en función de la composición W y del peso molecular M

$$\mathcal{R}^s = k_b M \left[1 - \left(1 - k_a/k_b \right) W \right] = \left[k_a W + k_b (1 - W) \right] M \quad (\text{III-136})$$

en donde hemos introducido las definiciones

$$k_a \equiv (\bar{L}_a^s / M_{0a}) ; k_b \equiv (\bar{L}_b^s / M_{0b}) \quad (\text{III-137a,b})$$

En los casos límite $W = 0$ o $W = 1$, de la expresión (III-136) recuperamos la relación de Mark-Houwinks (I-93).

La ecuación (III-136) es la que relaciona el tamaño de la partícula \mathcal{R} , con el peso molecular M a través de la composición W .

Como requerimos la relación entre el tamaño y la masa de la cadena, la expresión (III-136) tiene que ser promediada sobre todas las posibles composiciones disponibles a un cierto peso molecular.

Debido a que para un valor dado del peso molecular, $F(W|M)$ es apreciablemente diferente de cero solo en la vecindad de la composición media, desarrollaremos la expresión para \mathcal{R} en una serie de potencias alrededor de W_0

$$\langle \mathcal{R} \rangle_w = k_0^{1/s} M^{1/s} \left[1 + \left((1-s)/2s^2 \right) (k_a - k_b/k_0) \left(M_{00}/M + B M^{s-1} \right) \right] \quad (\text{III-138})$$

en donde k_0 es la suma de k_a y k_b pesada con la composición media W_0

$$k_0 = k_a W_0 + k_b (1 - W_0) \quad (\text{III-139})$$

En general, k_0 es independiente del solvente usado y del peso molecular del polímero; solo depende de la naturaleza propia del polímero, y en consecuencia de la composición química del mismo.

Una expresión análoga a (III-138) puede obtenerse a partir de (III-136) haciendo un promedio sobre las diferentes composiciones químicas:

$$\langle \mathcal{R}^s \rangle = k_0 M \quad (\text{III-140})$$

en donde k_0 es dada en (III-139).

CAPITULO IV

IV.-PROPIEDADES REOLOGICAS DE SOLUCIONES POLIMERICAS SEMI-DILUIDAS

Las soluciones no-diluidas de moléculas de polímero muestran un comportamiento reológico particular debido a los anudamientos físicos entre las moléculas. Estos anudamientos tienen un tiempo de relajación T_r que está relacionado con el tamaño de la cadena por una ley de escalamiento (52).

Para frecuencias de excitación mayores que T_r^{-1} , la solución polimérica se comporta como un gel químico con reticulaciones permanentes; en este régimen de frecuencias el sistema es llamado un "pseudo-gel". En este Capítulo nosotros trabajaremos en este régimen.

A bajas concentraciones (régimen diluido), el sistema casi no exhibe ningún comportamiento elástico, sin embargo cuando la concentración es cercana o mayor que la concentración de traslape (c^*), las propiedades elásticas de la muestra se vuelven muy importantes. Las fluctuaciones del vector de desplazamiento relajan con el coeficiente de difusión cooperativa.

Desde hace algunos años la técnica de dispersión de luz ha probado ser una buena herramienta para obtener los módulos elásticos de geles suaves (53, 54, 55, 56). Tanaka et al (53) han probado que las fluctuaciones en el vector desplazamiento debido a las fluctuaciones en densidad térmicamente excitadas, están relacionadas con los módulos elásticos del sistema a frecuencia cero. En este caso la técnica de dispersión de luz es completamente no-perturbativa.

En el método reportado por Nossal et al (54, 55, 56), ellos usan la celda de dispersión de luz como una cavidad resonante para mantener una onda estacionaria cuyas frecuencias de resonancia dependen del tamaño de la celda y de la velocidad de propagación del sonido en la solución. Midiendo las frecuencias de resonancia es

posible obtener los módulos elásticos a través de la velocidad del sonido. En ambos casos, los métodos proporcionan información elástica a frecuencia cero.

La interpretación de los datos de dispersión de luz esta soportada en el hecho de que las fluctuaciones en la constante dieléctrica, las cuales son responsables por la luz dispersada, son proporcionales en magnitud a las fluctuaciones en la densidad de masa la cual esta relacionada con la deformación de la muestra.

Basado en esto, el espectro heterodino de la luz dispersada tanto polarizada como depolarizada, puede obtenerse del campo eléctrico dispersado producido por desplazamientos longitudinales y transversales respectivamente.

El análisis de la respuesta elástica del sistema sujeto a una excitación externa para una frecuencia dada, nos dá el comportamiento reológico de la muestra.

En este Capítulo se propondrá el uso del método de dispersión de luz como un medio para detectar el desplazamiento resultante de la malla polimérica respecto a la señal de excitación, para obtener el comportamiento dinámico de los módulos elásticos.

Se mostrará que la función de correlación cruzada de la intensidad de luz dispersada y de la señal de excitación nos dá, en el modo heterodino, la diferencia de fase entre la perturbación y la respuesta del sistema a ésta, y adicionalmente salvo por una constante de normalización, el cociente entre la amplitudes de la señal que perturba y de la respuesta del material. Con esta información es posible, usando alguna referencia inicial, obtener el comportamiento reológico del sistema como función de la frecuencia.

Debido a la alta sensibilidad de la técnica de dispersión de luz para detectar pequeñas fluctuaciones en la densidad (53), este método es apropiado para reducir la perturbación sobre el sistema; aún más, la señal de excitación no tiene que ser grande para obtener una buena resolución en el experimento (59).

IV.-1 MODELO ELASTICO

Con el objeto de escribir la ecuación diferencial que describe el comportamiento de la malla polimérica, es necesario hacer algunas hipótesis y

simplificaciones.

El sistema se caracteriza, desde el punto de vista reológico, por una constante elástica de la malla polimérica y por el coeficiente de fricción entre la malla y el solvente.

Las fluctuaciones de la malla alrededor de su posición de equilibrio son gobernadas por: a) fuerzas osmóticas que tienden a igualar la concentración, b) fuerzas elásticas las cuales mantienen la malla en su posición de equilibrio, c) fuerzas de fricción entre la malla y el solvente las cuales producen amortiguamiento en las fluctuaciones en la densidad. Despreciaremos el amortiguamiento producido por la deformación inelástica de la malla respecto al amortiguamiento producido por la fricción entre la malla y el líquido. Además, las propiedades de fricción de las soluciones semi-diluidas dependen de la concentración de la muestra y no del peso molecular del polímero.

Se considera a la solución semi-diluida como un medio continuo debido a que la distancia entre los puntos de anudamiento de la malla, es pequeña comparada a la longitud de onda de la luz usada en el experimento de dispersión. Adicionalmente, se supone que el sistema es isotrópico y uniforme en densidad.

Debido a estas suposiciones, el comportamiento dinámico de la malla polimérica se describe usando la teoría lineal de la visco-elasticidad.

Introduciremos el vector de desplazamiento $u(\mathbf{r}, t)$ el cual nos da la deformación del cuerpo respecto a su posición de equilibrio, en la posición \mathbf{r} al tiempo t .

Se define el tensor de deformaciones como:

$$u_{ij} = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{IV-1})$$

La ecuación dinámica de movimiento para el vector desplazamiento es:

$$\rho \ddot{u}_i = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \right) - \zeta \dot{u}_i + F_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{IV-2})$$

en donde los puntos significan derivadas respecto al tiempo, ρ es la densidad de masa, ζ es el coeficiente de fricción por unidad de volumen, σ_{ij} es el

tensor de esfuerzos (definido en la forma usual (58)) y $\mathcal{F}(r, t)$ es la fuerza de volumen externa. Esta fuerza externa \mathcal{F} es la ejercida sobre la malla de polímero debido al líquido que la rodea. Supondremos que esta fuerza externa es una fuerza armónica oscilante de la forma:

$$\mathcal{F}(r, t) = \mathcal{F}_0 \exp i(q_0 \cdot r + \omega_0 t) \quad (\text{IV-3})$$

siendo \mathcal{F}_0 la amplitud de la fuerza, q_0 el vector de onda y ω_0 la frecuencia de oscilación.

En adición a la ecuación dinámica (IV-2), necesitamos una ecuación constitutiva la cual relaciona el tensor de esfuerzos con el de deformaciones. Usaremos una relación lineal de la siguiente forma (57):

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t \left\{ G(t-t') \left[\dot{u}_{ij} - (1/3)\delta_{ij}\dot{u}_{kk} \right] + (3/2)K(t-t') \left[(1/3)\delta_{ij}\dot{u}_{kk} \right] \right\} dt' \quad (\text{IV-4})$$

El carácter visco-elástico del material está contenido en las funciones $K(t-t')$ y $G(t-t')$; estos dos módulos contienen la respuesta dinámica del sistema frente a una excitación externa. El módulo $K(t-t')$ es llamado "módulo de relajación volumétrico" y $G(t-t')$ es llamado "módulo de relajación de corte".

Haciendo uso de esta relación, la ecuación de movimiento toma la forma

$$\rho \ddot{u} = \int_{-\infty}^t \left\{ G \left[\nabla^2 \dot{u} + (1/3)\nabla(\nabla \cdot \dot{u}) \right] + K \left[\nabla(\nabla \cdot \dot{u}) \right] \right\} dt' - \zeta \dot{u} + \mathcal{F} \quad (\text{IV-5})$$

(por claridad en la escritura, hemos suprimido los argumentos en los módulos elásticos).

Como es usual, podemos escribir el vector u como (58)

$$u = u_1 + u_2 \quad (\text{IV-6})$$

en donde

$$\nabla \times u_1 = 0 \quad (\text{IV-7a})$$

$$\nabla \cdot u_2 = 0 \quad (\text{IV-7b})$$

En la ecuación (IV-6), u_1 y u_2 son los vectores de desplazamiento longitudinal y transversal respectivamente.

Con esta descomposición y usando el hecho de que la fuerza externa es producida por una perturbación longitudinal, podemos obtener dos ecuaciones, una para cada uno de los dos vectores desplazamiento.

Estas dos ecuaciones son:

$$\rho \ddot{u}_1 = \int_{-\infty}^t [M \nabla^2 u_1] dt' - \zeta \dot{u}_1 + \mathcal{F} \quad (\text{IV-8})$$

$$\rho \ddot{u}_2 = \int_{-\infty}^t [G \nabla^2 u_2] dt' - \zeta \dot{u}_2 \quad (\text{IV-9})$$

en donde hemos introducido el módulo M definido como (57)

$$M = K + (4/3)G \quad (\text{IV-10})$$

Para resolver las ecuaciones (IV-8) y (IV-9), introduciremos las transformadas de Fourier

$$u_{1q} = 1/(2\pi)^{3/2} \int u_1(\exp -iqr) dr \quad (\text{IV-11})$$

$$u_{1q\omega} = \int u_{1q}(\exp -i\omega t) dt \quad (\text{IV-12})$$

con expresiones similares para el desplazamiento transversal u_2 y para la fuerza externa \mathcal{F} .

Haciendo uso de estas transformaciones, las ecuaciones (IV-8) y (IV-9) resultan:

$$-\omega^2 \rho u_{1q\omega} = -q^2 M(\omega) u_{1q\omega} - i\omega \zeta u_{1q\omega} + \mathcal{F}_{q\omega} \quad (\text{IV-13})$$

$$-\omega^2 \rho u_{2q\omega} = -q^2 G(\omega) u_{2q\omega} - i\omega \zeta u_{2q\omega} \quad (\text{IV-14})$$

en donde el módulo complejo $M(\omega)$ se define como (57)

$$M(\omega) = M' + iM'' \quad (\text{IV-15})$$

$$M' \equiv \omega \int_0^{\infty} M(\tau) \sin(\omega\tau) d\tau \quad (\text{IV-16a})$$

$$M'' \equiv \omega \int_0^{\infty} M(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau \quad (\text{IV-16a})$$

y expresiones análogas para el módulo $\mathcal{G}(\omega)$.

De la ecuación (IV-14), obtenemos como solución para la frecuencia:

$$\omega = (\zeta/2\rho) \left[i \pm \sqrt{(4\rho\mathcal{G}/\zeta^2 - 1)} \right] \quad (\text{IV-17})$$

en donde la parte real de ω corresponde a un comportamiento oscilatorio y la parte imaginaria corresponde a un comportamiento exponencial decauyente. Por ejemplo, si el término inercial es despreciable, el desplazamiento transversal toma la forma

$$u_{1q}(r, t) = (A \exp iqr) \exp i(q^2 G^{**}/\zeta)t \cdot \exp -(q^2 G^*/\zeta)t \quad (\text{IV-18})$$

el cual corresponde a una función oscilatoria cuya amplitud decrece exponencialmente.

Por otro lado, la ecuación (IV-13) tiene como solución

$$u_{1q} = (2\pi)^{3/2} \mathcal{F}_0 \delta(q - q_0) \exp i(\omega_0 t - \delta) / \sqrt{[(q^2 M^* - \rho\omega_0^2)^2 + (q^2 M^{**} + \zeta\omega_0)^2]} \quad (\text{IV-19})$$

y donde la diferencia de fase δ está dada por:

$$\text{sen} \delta = (q^2 M^{**} + \rho\omega_0) / \sqrt{[(q^2 M^* - \rho\omega_0^2)^2 + (q^2 M^{**} + \zeta\omega_0)^2]} \quad (\text{IV-20})$$

Esta ecuación muestra que hay una diferencia de fase entre la señal que perturba al sistema y la respuesta del material.

Una vez que los vectores desplazamiento han sido evaluados, es posible relacionar éstos a las fluctuaciones de cantidades responsables de la dispersión de la luz.

El vector de desplazamiento transversal está relacionado con las fluctuaciones en la orientación de los elementos de volumen que conforman la muestra produciendo luz dispersada depolarizada; por otro lado, los desplazamientos longitudinales están relacionados con las fluctuaciones en la densidad de masa de la muestra la cual produce luz dispersada polarizada (54):

$$\delta\rho = -\rho_0 \nabla \cdot u_1$$

ó, en el espacio de Fourier:

$$\delta\rho(q, t) = -\rho_0 q u_{1q} \quad (IV-21)$$

siendo ρ_0 la densidad de equilibrio.

El espectro homodino de la luz dispersada automáticamente cancela todos los factores de fase, por lo tanto no es apropiada para nuestros propósitos.

Por otro lado, el espectro heterodino de la luz polarizada y depolarizada cancela el factor $(\exp -i\delta)$ quedando solo el factor oscilatorio. La única posibilidad de retener el factor $(\exp -i\delta)$ es efectuar la correlación cruzada entre el campo eléctrico dispersado y la señal la cual produce la perturbación mecánica.

Si denotamos por:

$$u_0 = a_0 \exp i\omega_0 t \quad (IV-22)$$

la forma de onda que alimenta al excitador mecánico produciendo una amplitud a_0 y una frecuencia ω_0 entonces, en el modo heterodino, la función de correlación definida como:

$$\mathcal{J}_{10}^{(1)}(\tau) = \langle |E_{pol}(t + \tau) + E_0^2 u_0^*(t)| \rangle = 2 \operatorname{Re} E_0^* K \langle u_{1q}(t + \tau) u_0^*(t) \rangle \quad (IV-23)$$

toma la forma:

$$\mathcal{J}_{10}^{(1)}(\tau) = (\alpha a_0^2 \omega_0^2 \cos(\omega_0 \tau - \delta)) / \sqrt{[(q^2 M^2 - \rho \omega_0^2)^2 + (q^2 M^{2*} + \rho \omega_0)^2]} \quad (IV-24)$$

en donde E_0 es el campo del oscilador local (60), K es la relación entre el campo eléctrico dispersado $E_{pol}(t)$ y el desplazamiento longitudinal $u(\tau, t)$ (53)

y finalmente α es un parámetro el cual depende de la densidad, de la intensidad del oscilador local I_0 y de K , en la forma:

$$\alpha = 2(2\pi)^{3/2} \rho K \sqrt{I_0} \quad (IV-25)$$

En general el parámetro α es una incógnita debido a que depende de la geometría del aparato de dispersión, de algunas propiedades específicas de la

muestra (densidad de masa, incremento en el índice de refracción, etc.) y de la intensidad del oscilador local, en una forma complicada.

En la Figura IV-1, graficamos la función de correlación cruzada $\mathcal{F}_{10}^{(1)}(\tau)$ como función del tiempo y vemos que la diferencia de fase δ puede ser obtenida de la posición del máximo de la función de correlación. De la ordenada al origen $\mathcal{F}_{10}^{(1)}(0)$ y del valor máximo $\mathcal{F}_{10}^{(1)}(\delta/\omega_0)$ podemos obtener

$$(q^2 M^* - \rho \omega_0^2) = (\alpha \alpha_0^2 \omega_0^2 \mathcal{F}_{10}^{(1)}(0)) / (\mathcal{F}_{10}^{(1)}(\delta/\omega_0))^2 \quad (\text{IV-26})$$

Conociendo el valor de δ y usando la expresión (IV-26) podemos obtener los módulos M^* y M^{**} , si conocemos el valor de α .

Aun cuando la determinación del valor absoluto de los módulos longitudinales M^* y M^{**} a partir de experimentos de dispersión de luz no es directa debido a que requiere del conocimiento de la constante de normalización α , la variación relativa de estos módulos como función de la frecuencia pueden obtenerse sin problemas: una vez que se conoce algún valor particular de ambos módulos, se obtiene la dependencia completa de éstos como función de la frecuencia.

Este método tiene la ventaja de que la perturbación mecánica puede ser reducida debido a la alta resolución que tiene la técnica de dispersión de luz; adicionalmente, una reducción en amplitud trae como consecuencia que el intervalo de frecuencias puede aumentarse.

Como estamos trabajando en el régimen semi-diluido, la intensidad de la luz dispersada es grande obteniéndose en poco tiempo la función de correlación, y por otro lado los problemas de contaminación por polvo no son tan críticos como para soluciones diluidas.

Debido al hecho de que la perturbación requerida sobre el sistema es menor que en el caso de reómetros estandar, es posible estudiar el comportamiento de sistemas cerca de algunas inestabilidades (por ejemplo, puntos críticos).

Finalmente, este método nos permite la obtención de información reológica mediante el uso de un aparato de dispersión de luz, sin necesidad de comprar un reómetro mecánico cuyo precio es muy alto.

CAPITULO V

V.- CONCLUSIONES

Este trabajo, el cual esta enfocado al uso de la técnica de dispersión de luz para la caracterización de moléculas poliméricas, muestra por un lado la posibilidad de usar sistemas mecánicamente excitados como herramienta en la determinación de la distribución de pesos moleculares en forma absoluta y de las propiedades reológicas de soluciones semi-diluidas, y por el otro se muestra, mediante un modelo lineal para una cadena de copolímero, como corregir la función de distribución de pesos moleculares para esta clase complicada de materiales.

Respecto al uso de una excitación mecánica externa en una celda de dispersión de luz para la determinación de la distribución de pesos moleculares, observamos que pueden obtenerse en forma simultanea dos de los coeficientes que caracterizan a las moléculas de polímero. Del conocimiento de estos dos coeficientes (el de difusión y el de sedimentación), se puede obtener el peso molecular de las partículas.

A pesar de que este método produce el peso molecular en forma absoluta, esta técnica tiene la limitación de que prácticamente solo es aplicable a partículas con peso molecular alto: para partículas de bajo peso molecular, el coeficiente de sedimentación es tan pequeño que para lograr una modulación suficiente en la función de correlación, se requiere excitar mecánicamente la celda con una gran amplitud a altas frecuencias. Sin embargo lograr grandes amplitudes en altas frecuencias es muy difícil. En primer lugar, en el caso ideal, la potencia necesaria para hacer oscilar un objeto masivo con una cierta amplitud a una frecuencia, depende del cubo de la frecuencia y del cuadrado de la amplitud, hecho que dificulta enormemente la obtención de grandes amplitudes para altas frecuencias de excitación.

Adicionalmente esta el problema de que una parte considerable de la poten-

cia suministrada al mecanismo de excitación (el cual fue en este caso un elemento piezo-eléctrico), se convierte en calor produciendo una elevación en la temperatura de la celda de dispersión. Estos cambios en temperatura obviamente afectan a ambos coeficientes. Cualquier intento de aislar térmicamente la celda de dispersión produce un incremento en la masa del objeto que se está moviendo, reduciendo consecuentemente la amplitud de oscilación. Queda, naturalmente, el recurso de enfriar el elemento piezo-eléctrico mediante el uso de algún fluido dieléctrico de enfriamiento.

En el caso de operar el elemento piezo-eléctrico a altas potencias se debe tener cuidado de aislar mecánicamente todo el portaceldas del sistema óptico completo debido a que se está trabajando en la técnica heterodina y cualquier movimiento no controlado del oscilador local respecto a la óptica de detección, puede cambiar drásticamente la proporción de la intensidad de la señal a la intensidad del oscilador local en el mezclado óptico. Es recomendable también hacer uso de un aislamiento acústico debido a la alta intensidad del ruido producido por el elemento piezo-eléctrico.

Adicionalmente a estos problemas de tipo técnico, están los problemas numéricos en el proceso de inversión de la transformada cuyo kernel es del tipo de Fourier-Laplace. Como se mencionó en el Capítulo II, a pesar de que sea posible recobrar en general un eigenvalor más que en el caso usual de transformada de Laplace, aun subsiste el problema de que, debido a que la amplitud de la oscilación que modula la función de correlación es mucho menor que la correlación misma, la distribución que caracteriza los coeficientes de sedimentación de la muestra, también es mucho menor que la distribución de ancho de línea la cual caracteriza los coeficientes de difusión. Debido a que en la expresión para el peso molecular aparece un cociente de las amplitudes de ambas distribuciones, se debe tener cuidado al efectuar dicha operación, porque en los extremos de las distribuciones las amplitudes son tan pequeñas que aparecen divisiones por cero.

Aparentemente los problemas que uno tiene que enfrentar son muchos y difíciles, sin embargo tener la posibilidad de determinar la distribución de pesos moleculares en forma absoluta para partículas grandes (o pesadas) independientemente de la forma de las mismas o de su composición o estructura química, hace de

esta técnica un poderoso método de caracterización. Quizás los polímeros sintéticos no sean el mejor campo de aplicación para este tipo de técnicas, sin embargo problemas como el de partículas de latex suspendidas en agua, para biopolímeros que son macromoléculas gigantes, etc., parecen más adecuados debido a que poseen un coeficiente de sedimentación relativamente grande.

Estos campos de aplicación son muy amplios, dándole a la técnica de dispersión de luz en sistemas mecánicamente excitados, una gran importancia debido a que este método de caracterización tiene carácter de absoluto.

Debido al hecho de que un conocimiento de los coeficientes de sedimentación y de difusión de la partícula produce su peso molecular independientemente de la forma, composición y estructura química, un campo natural de aplicación es el de los copolímeros debido a que la existencia de una polidispersidad en la composición de la cadena produce el hecho de que el tamaño de la partícula y su peso molecular no estén relacionados en forma unívoca.

Con esto en mente se procedió al análisis del problema de una muestra de copolímeros la cual es polidispersa tanto en composición como en peso molecular.

Aquí se analizó el problema de una cadena lineal de copolímero la cual es formada por copolimerización de monómeros. En este modelo, llamado modelo de Markov de primer orden, se supone que la propagación en la síntesis del copolímero, está controlada por las reactividades de los dos tipos de monómeros y del tipo de monómero en el extremo activo de la cadena radical. Esta suposición dá lugar a cuatro posibles reacciones de polimerización. La siguiente complicación en el modelo correspondería a la suposición de que la propagación en la copolimerización dependa, además de las reactividades entre los monómeros y el monómero en el extremo activo de la cadena, de las reactividades entre los monómeros y penúltimo monómero en la cadena radical; este hecho nos lleva a escribir ocho ecuaciones de propagación. Este modelo (llamado modelo de Markov de segundo orden) no produce resultados substancialmente diferentes al anterior, y si dificulta el tratamiento matemático.

El modelo que adoptamos toma en cuenta la característica esencial del proceso de copolimerización: el hecho de tener dos tipos diferentes de monómeros interaccionando unos con otros (a primeros vecinos) para dar lugar a una cadena

lineal de copolímero.

El análisis de este tipo de sistemas muestra que es posible corregir los resultados de dispersión de luz para obtener la verdadera función de distribución de pesos moleculares de copolímeros.

Además de que la técnica de dispersión de luz dinámica es muy poderosa y rápida para la obtención de la distribución de pesos moleculares, el modelo propuesto para corregir dicha distribución es uno de los muy escasos métodos para caracterizar dicha clase de materiales.

Por último, se propone un método para medir las propiedades viscoelásticas de soluciones semi-diluidas de polímeros mediante el uso de un dispersor de luz dinámico.

Debido al hecho de que en el régimen no diluido, una solución polimérica presenta propiedades visco-elásticas, y como la técnica de velocimetría Doppler (dispersión de luz dinámica) proporciona información sobre el movimiento del sistema bajo consideración, es posible obtener tanto el defasamiento como el cociente de amplitudes entre la señal que excita al sistema y el movimiento de éste. Con esta información es posible obtener los módulos, tanto el disipativo como el acumulativo, en función de la frecuencia.

La posibilidad de usar las técnicas de dispersión de luz para la medición de propiedades reológicas de soluciones poliméricas, además de aumentar las potencialidades de un dispersor de luz, permite mediciones rápidas, con poca cantidad de muestra y menos perturbativas de tales sistemas.

Se han mostrado en este trabajo tres nuevos métodos los cuales permiten la caracterización de sistemas poliméricos usando la técnica de dispersión de luz.

Soluciones de macromoléculas en diferentes regímenes de concentración son susceptibles de ser analizados por medio de la técnica de dispersión de luz dinámica. Información básica, como la distribución de pesos moleculares o propiedades elásticas, pueden ser obtenidas en sistemas tan complejos como los copolímeros haciendo uso de estos nuevos métodos de caracterización de sistemas poliméricos usando las técnicas de dispersión de luz.

APENDICE I

A1- RADIO DE GIRO DE MOLECULAS DE FORMA ARBITRARIA.

El cálculo del factor de estructura $\mathcal{P}(q)$ para moléculas de una cierta forma específica (por ejemplo para cadenas flexibles, varillas rígidas, etc.) es bien conocida (11, 12); sin embargo, para moléculas de forma arbitraria el factor de estructura, para pequeños valores del vector de dispersión q , da información sobre el radio de giro R_g de la molécula. El radio de giro cuadrático de la molécula es definido como el promedio del momento de inercia respecto al centro de masa por unidad de masa, o sea:

$$R_g^2 = I_{cm} / M = \left\langle \sum_{i=1}^n m_i (r_i - \mathcal{R})^2 \right\rangle / \left(\sum_{i=1}^n m_i \right) = \left\langle \sum_{i=1}^n m_i b_i^2 \right\rangle / \left(\sum_{i=1}^n m_i \right) \quad (\text{A1-1})$$

Aquí, como es usual, el promedio es tomado sobre todas las configuraciones que puede tomar la molécula, y b_i es el vector de posición del segmento " i " respecto al centro de masa de la cadena. Como todos los segmentos de la cadena tienen la misma masa, entonces la ecuación (A1-1) se reduce a:

$$R_g^2 = (1/n) \left\langle \sum_i (r_i - \mathcal{R})^2 \right\rangle = (1/n) \left\langle \sum_{i=1}^n b_i^2 \right\rangle \quad (\text{A1-2})$$

con esta definición es fácil calcular los radios de giro para moléculas de forma conocida

$$R_g^2 = L^2/12$$

Moléculas rígidas de longitud L

$$R_g^2 = n l^2/6$$

Moléculas flexibles con n monómeros

cada uno de longitud l

Para pequeños valores de q podemos desarrollar (I-54) en potencias de q

$$\mathcal{P}(q) = 1 + (1/n^2)iq \left\langle \sum_{i,m=1}^n (b_m - b_i) \right\rangle - (q^2/2n^2) \left\langle \sum_{i,m=1}^n (q(b_m - b_i))^2 \right\rangle \quad (\text{A1-3})$$

el término lineal en q es cero porque da la posición del centro de masa de la partícula respecto al él mismo. En (A1-3) solo hemos retenido términos cuadráticos en q .

Para evaluar el promedio sobre todas las orientaciones, escogemos el vector q a lo largo del eje "z", y como todas las orientaciones son igualmente posibles, la función de distribución de probabilidad para las orientaciones es $(1/4\pi)$. Con esto, la ecuación (A1-3) toma la forma:

$$\mathcal{P}(q) = 1 - (q^2/8\pi n^2) \left\langle \sum_{i,m=1}^n \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |b_m - b_i|^2 \cos^2 \tau \sin \tau \, d\tau \, d\varphi \right\rangle \quad (\text{A1-4})$$

la cual después de efectuar los promedios resulta

$$\mathcal{P}(q) = 1 - (q^2/6n^2) \left\langle \sum_{i,m=1}^n |b_m - b_i|^2 \right\rangle \quad (\text{A1-5})$$

sin embargo

$$\begin{aligned} (1/n^2) \left\langle \sum_{i,m=1}^n |b_m - b_i|^2 \right\rangle &= (1/n^2) \left\langle \sum_{i,m=1}^n [b_m^2 + b_i^2 - 2b_m \cdot b_i] \right\rangle = \\ &= (1/n^2) \left\langle n \sum_{m=1}^n b_m^2 + n \sum_{i=1}^n b_i^2 - 2 \sum_{i=1}^n b_i \cdot \sum_{m=1}^n b_m \right\rangle = (1/n^2) \left\langle 2n \sum_{i=1}^n b_i^2 \right\rangle = \\ &= (2/n) \left\langle \sum_{i=1}^n (b_i)^2 \right\rangle = 2R_g^2 \end{aligned} \quad (\text{A1-6})$$

en consecuencia

$$\mathcal{P}(q) = 1 - q^2 R_g^2 / 3 + \dots \quad (\text{A1-7})$$

APENDICE II

A2.- LA APROXIMACION GAUSSIANA

Solo bajo ciertas condiciones los métodos homodinos y heterodinos contienen la misma información.

Son las propiedades estadísticas de las fluctuaciones en la polarizabilidad de la macromolécula, las cuales deciden la relación entre $\mathcal{F}_1(q, t)$ e $\mathcal{F}_2(q, t)$.

La suposición fundamental es que la cantidad $\delta\alpha_{i1}(q, t)$ es una variable estocástica gaussiana.

Definiendo:

$$\psi(q, t) \equiv \sum_{i=1}^N \delta\alpha_i(t) \exp i q \cdot r_i(t) \quad (\text{A2-1})$$

vemos que las funciones de correlación pueden ser escritas como

$$\mathcal{F}_1(q, t) = \int \psi_0 P(\psi_0, \psi) \psi \, d\psi d\psi_0 \quad (\text{A2-2})$$

$$\mathcal{F}_2(q, t) = \int |\psi_0|^2 P(\psi_0, \psi) |\psi|^2 \, d\psi d\psi_0 \quad (\text{A2-3})$$

siendo $P(\psi_0, \psi) d\psi_0 d\psi$ la probabilidad conjunta de que ψ tenga un valor entre ψ_0 y $\psi_0 + d\psi_0$ al tiempo cero, y un valor entre ψ y $\psi + d\psi$ al tiempo t .

Un teorema sobre distribuciones gaussianas (42) establece que:

Si el conjunto de variables $\delta\alpha_1, \delta\alpha_2, \dots, \delta\alpha_n$ están distribuidas de acuerdo a

$$W(\delta\alpha_1, \delta\alpha_2, \dots, \delta\alpha_n) = \prod_{i=1}^n (1/(2\pi)^{1/2} \sigma_i) \exp -(\delta\alpha_i^2 / 2\sigma_i^2) \quad (\text{A2-4})$$

y si se tiene un nuevo conjunto de variables $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{s-1}$ con $s \leq n$ el cual es una combinación lineal de las variables $\delta\alpha_i$

$$\psi_k = \sum_{i=1}^n a_{ki} \delta\alpha_i \quad k=0, 1, 2, \dots, s-1 \quad (\text{A2-5})$$

entonces el conjunto $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{s-1}$ satisface la distribución

$$P(\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{s-1}) = (1/(2\pi)^{s/2} B^{1/2}) \exp \left\{ -1/2|B| \sum_{k,l=1}^s B_{kl} \psi_k \psi_l \right\} \quad (\text{A2-6})$$

en donde B_{kl} es el cofactor del elemento b_{kl} en la matriz \mathcal{B}

$$b_{kl} = \sum_{i=1}^n a_{ki} a_{li} \sigma_i^2 = \langle \psi_k \psi_l \rangle \quad (\text{A2-7})$$

y $|B|$ es el determinante de la matriz \mathcal{B} .

Para nuestro caso particular $s = 2$

$$a_{0i} = 1 \quad (\text{A2-8a})$$

$$a_{1i} = \exp iq \cdot r_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{A2-8b})$$

Las matrices \mathcal{L} y \mathcal{B} se ven como:

$$\mathcal{L} = \begin{bmatrix} \langle \psi_0^2 \rangle & \langle \psi_0 \psi \rangle \\ \langle \psi_0 \psi \rangle & \langle \psi^2 \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{A2-9a})$$

y

$$\mathcal{B} = \begin{bmatrix} \langle \psi^2 \rangle & \langle \psi_0 \psi \rangle \\ \langle \psi_0 \psi \rangle & \langle \psi_0^2 \rangle \end{bmatrix} \quad (\text{A2-9b})$$

debido a que a_{2i} es un factor de fase se tiene que $\langle \psi_0^2 \rangle = \langle \psi^2 \rangle$

(ya que $\langle \psi^2 \rangle = \langle \sum_{i,k} a_{2i}^* a_{2k} \delta\alpha_i^* \delta\alpha_k \rangle = \sum_{i,k} \langle \delta\alpha_i^* \delta\alpha_k \rangle = \sum_i \langle \delta\alpha_i^2 \rangle = \langle \psi_0^2 \rangle$).

Definiendo

$$\mathcal{J}_{01} \equiv \langle \psi_0 \psi \rangle / \langle |\psi|^2 \rangle \quad (\text{A2-10})$$

se sigue la relación

$$\begin{aligned} (1/2\pi) \int \sum B_{11} \psi_1 \psi_1 &= \left[\psi_0^2 / \langle |\psi|^2 \rangle + \psi^2 / \langle |\psi|^2 \rangle - 2 \langle \psi_0 \psi \rangle \psi_0 \psi / \langle |\psi|^2 \rangle^2 \right] / 2(1 - \mathcal{J}_{01}^2) \\ &= \left[(\psi - \psi_0 \mathcal{J}_{01})^2 + \psi_0^2 (1 - \mathcal{J}_{01}^2) \right] / \left[2 \langle |\psi|^2 \rangle (1 - \mathcal{J}_{01}^2) \right] = \\ &= \psi_0^2 / 2 \langle |\psi|^2 \rangle + (\psi - \psi_0 \mathcal{J}_{01})^2 / (2 \langle |\psi|^2 \rangle (1 - \mathcal{J}_{01}^2)) \end{aligned} \quad (\text{A2-11})$$

en consecuencia,

$$P(\psi_0, \psi_1) = \mathcal{N} \left(\exp -\psi_0^2 / 2 \langle |\psi|^2 \rangle \right) \left(\exp -(\psi - \psi_0 \mathcal{J}_{01})^2 / 2 \langle |\psi|^2 \rangle (1 - \mathcal{J}_{01}^2) \right) \quad (\text{A2-12})$$

en donde la normalización \mathcal{N} es:

$$\mathcal{N} = \left(2\pi \langle |\psi|^2 \rangle (1 - \mathcal{J}_{01}^2) \right)^{-1} \quad (\text{A2-12}^*)$$

Una vez que $P(\psi_0, \psi_1)$ ha sido calculada, basta evaluar las integrales (A2-2) y (A2-3) para obtener

$$\mathcal{J}_2(q, t) = |\mathcal{J}_1(q, 0)|^2 + |\mathcal{J}_1(q, t)|^2 \quad (\text{A2-13})$$

Vemos que suponiendo que las variables $\delta\alpha_i$ son variables aleatorias gaussianas (ecuación A2-4), obtenemos que $\mathcal{J}_1(q, t)$ e $\mathcal{J}_2(q, t)$ están relacionadas mediante la ecuación (A2-13), o sea que la técnica homodina y la heterodina contienen la misma información.

APENDICE III

A3.- ANALISIS DE DATOS DE DISPERSION DE LUZ

Los efectos de polidispersidad en polímeros han sido estudiados mediante la técnica de dispersión de luz dinámica. El análisis de los datos provenientes de esta técnica ha dado lugar a diferentes métodos, de los cuales mencionaremos los más importantes.

La función de distribución de ancho de línea $\mathcal{G}(\Gamma)$ será definida en base a la función de correlación heterodina normalizada $g_1(t)$ la cual es:

$$g_1(t) = \mathcal{I}(q, t) / \mathcal{I}(q, 0) \quad (\text{A3-1})$$

A las funciones de correlación $\mathcal{I}_1(q, t)$ ó $\mathcal{I}_2(q, t)$ se les sustraído los términos constantes, o sea la línea base.

En función de $g_1(t)$, la ecuación (I-91) toma la forma

$$g_1(t) = \int \mathcal{G}(\Gamma) \exp -\Gamma t \, d\Gamma \quad (\text{A3-2})$$

teniendo además la condición de normalización

$$\int \mathcal{G}(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (\text{A3-3})$$

1 - METODO DE CUMULANTES (43, 44, 45)

Este es uno de los métodos más antiguos para obtener la función de distribución de ancho de línea, el cual tiene la ventaja de que ninguna suposición a priori es requerida sobre la forma de la distribución.

De la ecuación (A3-2) vemos que la función generadora de momentos

$M(-t; \Gamma)$ es

$$M(-t; \Gamma) \equiv \langle \exp -\Gamma t \rangle = \langle g_1(t) \rangle \quad (\text{A3-4})$$

Los momentos de la distribución $\mathcal{G}(\Gamma)$ están relacionados a las derivadas de $M(-t, \Gamma)$ mediante

$$\langle \Gamma_m \rangle = \left[d^m M(-t, \Gamma) / d(-t)^m \right]_{-t=0} \quad (\text{A3-5})$$

En forma similar, podemos definir la función generadora de cumulantes $K(-t, \Gamma)$ como

$$K(-t, \Gamma) \equiv \text{Ln } M(-t, \Gamma) = \text{Ln } \langle g_1(t) \rangle \quad (\text{A3-6})$$

El m-ésimo cumulante k_m de $\mathcal{G}(\Gamma)$ viene dado por

$$k_m(\Gamma) = \left[d^m K(-t, \Gamma) / d(-t)^m \right]_{-t=0} \quad (\text{A3-7})$$

y

$$K(-t, \Gamma) = \sum_{m=1}^{\infty} k_m(\Gamma) (-t)^m / m! \quad (\text{A3-7}^*)$$

Para una muestra monodispersa, $K(-t, \Gamma)$ es una función lineal en t , términos de más alto orden en t reflejan desviaciones $g_1(t)$ de una simple exponencial.

La expansión en cumulantes de las funciones de correlación $\mathcal{F}_1(q, t)$ y $\mathcal{F}_2(q, t)$ son:

$$\mathcal{F}_1(q, t) = \mathcal{F}_1(q, 0) \exp (-\langle \Gamma \rangle t + \mu_2 t^2 / 2! - \mu_3 t^3 / 3! + \dots) \quad (\text{A3-8a})$$

$$\mathcal{F}_2(q, t) = \mathcal{F}_2(q, 0) \exp 2(-\langle \Gamma \rangle t + \mu_2 t^2 / 2! - \mu_3 t^3 / 3! + \dots) \quad (\text{A3-8b})$$

en donde hemos definido los primeros cumulantes

$$k_1(\Gamma) \equiv \langle \Gamma \rangle \quad (\text{A3-9a})$$

$$k_2(\Gamma) \equiv \mu_2 \equiv \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle \quad (\text{A3-9b})$$

$$k_3(\Gamma) \equiv \mu_3 \equiv \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^3 \rangle \quad (\text{A3-9c})$$

$$k_4(\Gamma) \equiv \mu_4 \equiv \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^4 \rangle - 3\langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle^2 \quad (\text{A3-9d})$$

Denotando por $\Delta\tau$ el tiempo de muestreo del auto-correlador, las expresiones (A3-8a,b) se ven como:

$$\mathcal{J}_p(q, n\Delta\tau) = \mathcal{J}_p(q, 0) \exp p \left(-\langle \Gamma \rangle n\Delta\tau + \mu_2(n\Delta\tau)^2/2! - \mu_3(n\Delta\tau)^3/3! + \dots \right) \quad (\text{A3-8*})$$

con $p=1, 2$ y "n" el número del canal del correlador.

Si los datos experimentales obtenidos del correlador se denotan por $C_p(n\Delta\tau)$ entonces, los valores óptimos para los parámetros $k_m(n\Delta\tau) (= \Gamma, \mu_2, \mu_3, \dots)$ son obtenidos minimizando χ^2 con respecto a los parámetros:

$$\left(\partial\chi^2 / \partial k_m \right) = \left(\partial / \partial k_m \right) \sum_n (1/\sigma_n^2) \left[\mathcal{J}_p(n\Delta\tau) - C_p(n\Delta\tau) \right]^2 = 0 \quad (\text{A3-9})$$

siendo σ_n las incertidumbres de los datos experimentales $C_p(n\Delta\tau)$ las cuales son introducidas en (A3-9) como factores de peso; la suma va sobre el número de canales del correlador.

Es usual usar un algoritmo de búsqueda del tipo Marquardt (46, 47) para encontrar los valores de los parámetros $\langle \Gamma \rangle, \mu_2, \mu_3, \dots$, el cual combina una búsqueda del tipo gradiente, con el método de linearización.

2. - METODO DE HISTOGRAMA (44, 48)

Este método consiste en aproximar $g_1(t)$ por un número de pasos discretos de la forma:

$$|g_1(n\Delta\tau)| = \sum_{i=1}^M \mathcal{G}(\Gamma_i) \int_{\Gamma_i - \frac{\Delta\Gamma}{2}}^{\Gamma_i + \frac{\Delta\Gamma}{2}} \exp(-\Gamma n\Delta\tau) d\Gamma \quad (\text{A3-10})$$

en donde M es el número de cajas del histograma, $\Delta\Gamma = (\Gamma_{\max} - \Gamma_{\min})/M$ es el ancho de cada caja, y $\mathcal{G}(\Gamma_i)$ se supone constante en cada caja.

De (A3-10), después de hacer la integración sobre Γ , podemos escribir

$$\mathcal{F}_p(q, t) = \mathcal{F}_p(q, 0) \left\{ \sum_{i=1}^M (b_i / (-n\Delta\tau)) \left[\left(\exp -(\Gamma_i + \Delta\Gamma/2)n\Delta\tau \right) - \left(\exp -(\Gamma_i - \Delta\Gamma/2)n\Delta\tau \right) \right] \right\}^p \quad (\text{A3-11})$$

en donde $b_i = \mathcal{G}(\Gamma_i)$ y $p=1, 2$ (estos valores de " p " corresponden a las funciones de correlación heterodina y homodina respectivamente); como se mencionó anteriormente, a las funciones de $\mathcal{F}_p(q, t)$ se les ha sustraído la línea base, o sea todos términos constantes en el tiempo.

Las amplitudes b_i pueden ser obtenidas, como en el caso anterior, por un proceso de optimización de mínimos cuadrados:

$$\left(\partial \chi^2 / \partial b_i \right) = \left(\partial / \partial b_i \right) \sum_n (1/\sigma_n^2) \left[\mathcal{F}_p(q, t) - C_p(n\Delta\tau) \right]^2 = 0 \quad (\text{A3-12})$$

en donde como antes $C_p(n\Delta\tau)$ son los valores experimentales de la función de correlación, $\Delta\tau$ es el tiempo de muestreo y la suma va sobre todos los canales del correlador. El número de pasos " M " en el histograma es variable.

3. -MÉTODO DE DOBLE EXPONENCIAL (45)

Aquí la función de distribución $\mathcal{G}(\Gamma)$ se modela como una combinación lineal de dos funciones delta de Dirac, lo cual significa físicamente que la muestra consiste de dos diferentes tamaños de partícula.

Este tipo de modelo es útil para el caso de tener distribuciones bi-modales de partículas, y para distribuciones uni-modales dá valiosa información sobre el ancho de la distribución de tamaño de partícula.

La función $\mathcal{G}(\Gamma)$ tiene la forma:

$$\mathcal{G}(\Gamma) = Q_1 \delta(\Gamma - Q_2) + Q_3 \delta(\Gamma - Q_4) \quad (\text{A3-13})$$

en donde los cuatro parámetros $Q_1, Q_2, Q_3,$ y Q_4 son las incógnitas que

se ajustan usando minimos cuadrados no-lineales. De la ecuación (A3-2), la función de correlación es:

$$g_1(t) = Q_1 \exp -Q_2 t + Q_3 \exp -Q_4 t \quad (A3-14)$$

A veces es introducido un parámetro adicional para ajustar la línea base:

$$g_1(t) = Q_1 \exp -Q_2 t + Q_3 \exp -Q_4 t + Q_6 \quad (A3-14^*)$$

Se usa este tipo de modelo cuando, de la luz que alcanza al foto-detector, una parte importante es luz extraviada (o sea, que no proviene de la solución de polimeros), o cuando la muestra no está lo suficientemente limpia produciendo una función de correlación muy "ruidosa", o cuando el correlador no tenga los canales que representan la línea base lo suficientemente alejados, en tiempo, de la correlación en sí misma.

En general no es aconsejable dejar flotando la línea base debido a que los exponentes Q_2 y Q_4 son muy sensibles a cualquier pequeña variación en la línea base.

Como en los casos anteriores, los parámetros Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 son obtenidos minimizando χ^2 respecto a estos parámetros:

$$f_p(q, t) = f_p(q, 0) \left[Q_1 \exp -Q_2 n \Delta \tau + Q_3 \exp -Q_4 n \Delta \tau \right]^p \quad (A3-15)$$

$$\left(\partial \chi^2 / \partial Q_i \right) = \left(\partial / \partial Q_i \right) \sum_n (1/\sigma_n^2) \left[f_p(q, n \Delta \tau) - C_p(n \Delta \tau) \right]^2 = 0 \quad (A3-15^*)$$

4. -METODO DE DESCOMPOSICION EN VALORES SINGULARES (50, 51)

En general, el problema de calcular la función de distribución de tamaño de partícula a partir de la función de correlación, puede ser englobado en una clase general de ecuaciones integrales. La ecuación (A3-2)

$$g_1(t) = \int \left(\exp -\Gamma t \right) \mathcal{G}(\Gamma) d\Gamma \quad (A3-2)$$

junto con la condición de normalización (A3-3) pertenece a las llamadas "ecuaciones integrales de Fredholm de primera clase". En este caso particular, el kernel

de la ecuación de Fredholm es del tipo de Laplace.

Para el kernel de Laplace puede establecerse una ecuación de eigen-valores

$$\int (\exp -\Gamma t) \Phi_v(\Gamma) d\Gamma = \lambda_v \Phi_v(t) \quad (\text{A3-16})$$

en donde las eigen-funciones $\Phi_v(\Gamma)$ y los eigen-valores λ_v fueron calculados por McWhirter y Pike (50) y su forma es:

$$\Phi_v^+(\Gamma) = \text{Re} \left[\sqrt{(\Gamma/2 + i\omega)} \Gamma^{-1/2 - i\omega} \right] / \sqrt{[\pi|\Gamma(1/2 + i\omega)|]} ; \omega > 0 \quad (\text{A3-17a})$$

$$\Phi_v^-(\Gamma) = \text{Im} \left[\sqrt{(\Gamma/2 + i\omega)} \Gamma^{-1/2 - i\omega} \right] / \sqrt{[\pi|\Gamma(1/2 + i\omega)|]} ; \omega < 0 \quad (\text{A3-17b})$$

$$\lambda_v = (\omega/|\omega|) \sqrt{(\pi / \cosh(\pi\omega))} \quad (\text{A3-18a})$$

$$\lambda_v \rightarrow \sqrt{\pi} (\exp -\pi\omega/2) ; \omega \gg 1 \quad (\text{A3-18b})$$

Es importante hacer notar aquí que los eigen-valores λ_v decaen a cero exponencialmente para valores altos de ω . Cuando algunos de los eigen-valores son significativamente menores que otros, como en este caso, el kernel se dice que es "mal condicionado".

Debido a que las eigen-funciones del operador de Laplace forman un conjunto completo, no-degenerado y ortonormalizable, podemos desarrollar $g_1(t)$ y $\mathcal{G}(\Gamma)$ en estas eigen-funciones:

$$\mathcal{G}(\Gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} a_v \Phi_v(\Gamma) d\omega \quad (\text{A3-19a})$$

$$g_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} b_v \Phi_v(t) d\omega \quad (\text{A3-19b})$$

La substitución de (A3-19a) en (A3-2) nos dá:

$$g_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda_v a_v \Phi_v(t) d\omega \quad (\text{A3-20})$$

Debido al decaimiento exponencial de λ_v para altos valores de ω , las amplitudes a_v que contribuyen a $g_1(t)$ segun la ecuación (A3-20) son drásticamente atenuadas por λ_v para grandes valores de ω . Si por ejemplo, λ_v

fuera efectivamente cero para frecuencias mayores que ω_{\max} , entonces ninguna frecuencia más grande que ésta, contribuiría a $g_1(t)$ independientemente de su contribución a $\mathcal{G}(\Gamma)$. Este es un efecto de filtrado.

El problema de invertir la ecuación (A3-2) puede hacerse en forma formal mediante el uso de los desarrollos en eigenfunciones (A3-19a,b):

$$\mathcal{G}(\Gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} (b_v/\lambda_v) \Phi_v(\Gamma) d\Gamma \quad (\text{A3-21})$$

en donde, de (A3-19b), el valor de b_v viene dado por:

$$b_v = \int_0^{\infty} g_1(t) \Phi_v(t) dt \quad (\text{A3-22})$$

En la práctica, es imposible evaluar completamente la función $\mathcal{G}(\Gamma)$ debido al comportamiento de λ_v : para grandes valores de ω , los eigen-valores λ_v caen a cero extremadamente rápido, trayendo como consecuencia que los términos que corresponden a valores altos de ω sean divididos por números extremadamente pequeños, en consecuencia cualquier contaminación por ruido o en general cualquier error en b_v (o sea en $g_1(t)$), causará que estos términos diverjan dramáticamente. Estas componentes del conjunto $\{a_v\}$ no pueden ser determinadas y tienen que ser omitidas del resultado.

Todos los cálculos se volverán, eventualmente, limitados por el ruido debido a que el desarrollo en serie (A3-19a) tiene que ser truncado. Si denotamos por ω_{\max} la máxima frecuencia que puede ser recobrada, consistente con los niveles de ruido, errores de redondeo en los cálculos, etc., entonces la serie (A3-19a) queda como:

$$\mathcal{G}(\Gamma) = \int_{-\omega_{\max}}^{\omega_{\max}} a_v \Phi_v(\Gamma) d\omega \quad (\text{A3-23})$$

Esta ecuación puede ser interpretada en base a la información contenida en $g_1(t)$: de toda la información contenida en la función de correlación $g_1(t)$, solo una parte, la parte de más baja frecuencia $\omega \leq \omega_{\max}$, puede ser recobrada

para la obtención de $\mathcal{G}(\Gamma)$, sin embargo existe otra parte de la información la cual ha sido contaminada con ruido y no es susceptible de ser recobrada. El pretender recobrar parte de esta información contaminada trae como consecuencia la aparición de componentes altamente oscilatorias en la función de distribución $\mathcal{G}(\Gamma)$. Consecuentemente, el truncar la serie (A3-19a) tiene el efecto de suavizar estos términos oscilatorios en $\mathcal{G}(\Gamma)$.

Por otro lado, si para evitar contribuciones oscilatorias en $\mathcal{G}(\Gamma)$ truncamos la serie a frecuencias menores que ω_{\max} , el efecto del filtrado puede producir un sobre-suavizamiento en la función $\mathcal{G}(\Gamma)$, perdiendo parte de la ya escasa información contenida en $g_1(t)$.

Si, como casi siempre sucede, las variables Γ y t son restringidas a ser finitas y discretas, los eigenvalores y eigenvectores resultantes se vuelven discretos y finitos en dimensión:

$$g_1(t) = \sum_i \exp -\Gamma_i t \mathcal{G}(\Gamma_i) ; i = 1, \dots, N ; j = 1, \dots, n \quad (\text{A3-24})$$

ó, en forma matricial:

$$g_1 = A \mathcal{G} \quad (\text{A3-25})$$

Aquí " N " es el número de canales del correlador y " n " es el número de componentes usadas para modelar la función de distribución $\mathcal{G}(\Gamma)$, en una representación de $\mathcal{G}(\Gamma)$ por histograma, n sería el número de cajas que forman el histograma. En general $N \gg n$, o sea que el problema está sobre-especificado. La matriz A tiene como dimensión $(N \times n)$.

La forma usual de resolver la ecuación (A3-25) es por el método de mínimos cuadrados, el cual consiste en: " Dada una matriz real de $(N \times n)$ y dado un vector real g_1 de dimensión (N) , encontrar un vector real \mathcal{G} de dimensión (n)

el cual minimize la longitud euclidea del residuo $(A \cdot \mathcal{G} - g_1)$, sujeto al hecho de que los datos numéricos que constituyen A y/o g_1 , tienen una precisión limitada".

Como consecuencia de esto, escribiremos el problema de mínimos cuadrados para la ecuación (A3-25) como:

$$g_1 \sim A \cdot \mathcal{G} \quad (\text{A3-25}^*)$$

La matriz A puede ser escrita en la forma (51)

$$A = U \cdot \begin{bmatrix} \mathcal{S} \\ \\ 0 \end{bmatrix} \cdot V^* \quad (\text{A3-26})$$

en donde U y V son matrices ortogonales de $(N \times N)$ y $(n \times n)$ respectivamente, \mathcal{S} es una matriz diagonal cuyos elementos son no-negativos. Los elementos diagonales de \mathcal{S} pueden ordenarse en forma no-creciente; la daga significa el transpuesto.

La expresión (A3-26) es llamada una descomposición en valores singulares de la matriz A , y los elementos " s_i " de \mathcal{S} se les llama "valores singulares". Con esta descomposición, la ecuación (A3-25*) se ve como

$$U \cdot \begin{bmatrix} \mathcal{S} \\ \\ 0 \end{bmatrix} \cdot V^* \cdot \mathcal{G} \sim g_1 \quad (\text{A3-27})$$

y con la introducción de los vectores \mathcal{P} y μ definidos como

$$\mathcal{P} = V^* \cdot \mathcal{G} \quad ; \quad \mu = U^* \cdot g_1 \quad (\text{A3-27a,b})$$

el problema de mínimos cuadrados queda como

$$\begin{bmatrix} \mathcal{Y} \\ \\ 0 \end{bmatrix} \cdot \mathcal{P} \sim \mu \quad (\text{A3-28})$$

en donde, como ya dijimos, $(\mathcal{Y})_{i,j} = s_i \delta_{ij}$ y $s_i \geq s_k$ para $j < k$

Vamos a considerar posibles soluciones candidato de la forma

$$\mathcal{P}^{(k)} \equiv \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ P_k \\ 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A3-29})$$

en donde P_j es:

$$P_j = p_j/s_j \quad (\text{A3-30})$$

El vector $\mathcal{P}^{(k)}$ es el vector solución del problema (A3-28) bajo la suposición de que los valores singulares s_j para $j > k$ son considerados como cero, o sea que los vectores $\mathcal{P}^{(k)}$ para diferentes valores de " k " correspon-

dientes a soluciones del problema truncado: mientras menor sea " k " más severo es el filtrado, produciendo un sobre-suavizamiento en la función de distribución

$$g^{(k)} = U \cdot p^{(k)} \quad (A3-31)$$

El efecto de introducir una nueva componente " P_j " en la solución candidato $p^{(k)}$ reduce el cuadrado del residuo por p_j^2 ; de (A3-31) tenemos:

$$\|g^{(k)}\|^2 = \|p^{(k)}\|^2 = \sum_{j=1}^k P_j^2 = \sum_{j=1}^k (p_j/s_j)^2$$

en donde la primera igualdad se debe al hecho de que U es una matriz ortogonal.

El cuadrado del residuo

$$\begin{aligned} \rho_k^2 &\equiv \|y - U \cdot g^{(k)}\|^2 = \|U \cdot h - U \cdot U \cdot p^{(k)}\|^2 = \\ &= \|h - p^{(k)}\|^2 = \sum_{j=k+1}^N p_j^2 \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\rho_k^2 = \sum_{j=k+1}^N p_j^2 \quad (A3-32)$$

Notamos que si incrementamos el tamaño del vector candidato solución $p^{(k)}$, la norma del residuo es disminuida, pero la longitud del vector $p^{(k)}$ es aumentada.

Uno tiene que encontrar un índice " k " tal que todos los valores singulares s_j para $j \leq k$ sean aceptablemente grandes y que la norma del residuo ρ_k sea aceptablemente pequeña. Para tal índice, podemos tomar $p^{(k)}$ como un vector solución aceptable del problema de mínimos cuadrados (A3-28).

APENDICE IV

A4.- CORRIMIENTOS DOPPLER PARA ALGUNOS SISTEMAS

Como ha sido mencionado, el corrimiento en frecuencia de la luz dispersada es debido a los movimientos de los centros dispersores, o sea es un corrimiento del tipo Doppler. Este corrimiento esta completamente especificado una vez que conozcamos el movimiento del centro dispersor. En este Apéndice analizaremos varios casos de interés en diferentes campos de la ciencia.

De la ecuación (I-46) vemos que el comportamiento temporal de la función de correlación $\mathcal{F}(q, t)$ es gobernado por el promedio $\langle \exp iq \mathcal{X}^0(t) \rangle$. Basta, en consecuencia, conocer la función de distribución para los diferentes casos que queramos analizar, y calcular su transformada espacial de Fourier para obtener el comportamiento temporal de la función de correlación.

1.- DISPERSORES ESTATICOS

Para este caso la función de distribución de probabilidad es de la forma:

$$W(\mathcal{X}^0(t)) = \delta(\mathcal{X}^0(t)) \quad (\text{A4-1})$$

con esta función de distribución podemos calcular el promedio sobre el ensamble

$$\langle \exp iq \mathcal{X}^0(t) \rangle = 1 \quad (\text{A4-2})$$

en consecuencia, la función de correlación toma la forma

$$\mathcal{F}(q, t) = \text{cte.} \quad (\text{A4-3})$$

o, en el espacio de frecuencias

$$\mathcal{F}(q, \omega) = \text{cte} \delta(\omega) = \text{cte} \delta(\omega_1 - \omega_2) \quad (\text{A4-4})$$

notamos que en el caso de que los centros dispersores estén estáticos, no hay corrimiento en la frecuencia de la luz dispersada.

2.- DISPERSORES MOVIENDOSE A VELOCIDAD CONSTANTE

Si denotamos por V_0 la velocidad de translación de los centros dispersores, entoces la función de distribución es de la forma:

$$W(\mathcal{R}^0(t)) = \delta(\mathcal{R}^0(t) - V_0 t) \quad (A4-5)$$

de aquí podemos calcular el promedio

$$\langle \exp iq \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle = \exp iq \cdot V_0 t \quad (A4-6)$$

consecuentemente

$$S(q, t) = \text{cte} [\exp iq \cdot V_0 t] = \text{cte} [\cos(q \cdot V_0 t)] \quad (A4-7)$$

debido a que la función de correlación debe ser una función real y de simetría par en el tiempo (ver Apéndice A-5).

La densidad espectral en este caso es de la forma:

$$S(q, \omega) = \text{cte} [\delta(\omega + q \cdot V_0) + \delta(\omega - q \cdot V_0)] \quad (A4-8)$$

o, debido a que $\omega = \omega_1 - \omega_i$

$$S(q, \omega) = \text{cte} [\delta(\omega_1 - \omega_i + q \cdot V_0) + (\omega_1 - \omega_i - q \cdot V_0)] \quad (A4-8^*)$$

Vemos en este caso que la luz dispersada sufre un corrimiento en su frecuencia por una cantidad constante $\pm q \cdot V_0$, o sea

$$\omega_1 = \omega_i \pm q \cdot V_0 \quad (A4-9)$$

Este es el principio en que se basa la moderna técnica de anemometría Doppler con láser. Aquí uno mide el corrimiento en la frecuencia de la luz dispersada usando un analizador espectral, y como se conoce el vector de dispersión q , es posible medir V_0 .

3.- DISPERSORES CON MOVIMIENTO DE DIFUSION TRANSLACIONAL

Este es uno de los casos más importantes para el trabajo con materiales poliméricos. Consiste en el análisis del movimiento que sufre una partícula la cual esta disuelta o suspendida en un fluido.

La ecuación que gobierna el movimiento de esta partícula esta dado por la ecuación de difusión:

$$\left(\partial W(\mathcal{R}^0(t), t)/\partial t\right) = D \nabla^2 W(\mathcal{R}^0(t), t) \quad (\text{A4-10})$$

en donde D es el coeficiente de difusión. Basta obtener la transformada de Fourier de $W(\mathcal{R}^0(t), t)$ para conocer el comportamiento temporal de la función de correlación.

La transformada de Fourier de (A4-10) es

$$\left(\partial W(q, t)/\partial t\right) = -q^2 D W(q, t) \quad (\text{A4-11})$$

o sea

$$\langle \exp i q \cdot \mathcal{R}^0(t) \rangle = W(q, t) = \exp -q^2 D t \quad (\text{A4-12})$$

y la densidad espectral es

$$\mathcal{S}(q, \omega) = \text{cte } (q^2 D) / (\omega^2 + (q^2 D)^2) \quad (\text{A4-14})$$

ó

$$\mathcal{S}(q, \omega) = \text{cte } (q^2 D) / ((\omega_1 - \omega_i)^2 + (q^2 D)^2) \quad (\text{A4-14}^*)$$

Vemos que cuando los centros dispersores ejecutan un movimiento difusivo (o sea, gobernado por la ecuación de difusión), la función de correlación es una exponencial decauyente cuyo tiempo de relajación es $(q^2 D)^{-1}$. En el espacio de frecuencias lo que se obtiene es una lorentziana centrada en la frecuencia de la luz incidente ω_i y con un semi-ancho de $(q^2 D)$ a la mitad de la altura.

Otro caso posible de analizar es aquel en donde hay superpuestos los movimientos de difusión translacional y otro movimiento armónico producido por fuerzas externas. Este caso es el contenido del Capitulo II.

APENDICE V

A5.- PROPIEDADES DE SIMETRIA DE LAS FUNCIONES DE CORRELACION TEMPORAL

El estado de un sistema mecánico de " f " grados de libertad es especificado por el vector $\Gamma = (q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ cuyas componentes son " f " coordenadas generalizadas y " f " momentos generalizados. El estado descrito por Γ cambia en el tiempo de acuerdo a las ecuaciones canónicas de movimiento

$$\left(d\Gamma/dt \right) = \{ \Gamma, \mathcal{H} \} = i\mathcal{L}\Gamma \quad ; \quad i\mathcal{L} = \{ \quad, \mathcal{H} \} \quad (\text{A5-1})$$

en donde $\{ \Gamma, \mathcal{H} \}$ es el paréntesis de Poisson de Γ con el hamiltoniano \mathcal{H} y \mathcal{L} es el operador de Liouville definido como:

$$i\mathcal{L} = \{ \quad, \mathcal{H} \} = \sum_{i=1}^f \left[\left(\partial\mathcal{H}/\partial p_i \right) \left(\partial/\partial q_i \right) - \left(\partial\mathcal{H}/\partial q_i \right) \left(\partial/\partial p_i \right) \right] \quad (\text{A5-2})$$

La solución formal de la ecuación (A5-1) es

$$\Gamma_t = \left(\exp i\mathcal{L}t \right) \Gamma_0 \quad (\text{A5-3})$$

en donde Γ_t y Γ_0 representan los estados del sistema a los tiempos t y $t = 0$ respectivamente. El operador $\left(\exp i\mathcal{L}t \right)$ genera el estado Γ_t del estado inicial, razón por la cual es llamado "operador de evolución temporal".

Una propiedad mecánica del sistema es por definición, cualquier función del estado del sistema: $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\Gamma)$. Cuando el estado cambia, la propiedad mecánica \mathcal{A} cambia. La propiedad \mathcal{A} depende del tiempo solo a través de la dependencia

de Γ en el tiempo.

La rapidez de cambio de \mathcal{A} viene dada por:

$$\left(\frac{d\mathcal{A}}{dt} \right) = \{ \mathcal{A}, \mathcal{H} \} = i\mathcal{L}\mathcal{A} \quad (\text{A5-4})$$

cuya solución formal es:

$$\mathcal{A}(\Gamma, t) = \left(\exp i\mathcal{L}t \right) \mathcal{A}(\Gamma, 0) \quad (\text{A5-5})$$

La función de correlación temporal de la variable \mathcal{A} puede ser expresada como:

$$\mathcal{C}(t) = \int P_0(\Gamma) \mathcal{A}^*(\Gamma, 0) \mathcal{A}(\Gamma, t) d\Gamma \quad (\text{A5-6})$$

en donde $P_0(\Gamma)$ es la función de distribución del ensamble en el equilibrio. Haciendo uso de (A5-5), la expresión anterior se ve como

$$\mathcal{C}(t) = \int P_0(\Gamma) \mathcal{A}^*(\Gamma) \left(\exp i\mathcal{L}t \right) \mathcal{A}(\Gamma) d\Gamma \quad (\text{A5-7})$$

Es costumbre denotar el producto en (A5-6) como:

$$\mathcal{C}(t) = \left(\mathcal{A}(t), \mathcal{A}^* \right) = \left(\left(\exp i\mathcal{L}t \right) \mathcal{A}, \mathcal{A}^* \right) \quad (\text{A5-8})$$

Analizaremos a continuación como las propiedades de simetría del hamiltoniano afectan las funciones de correlación temporal.

1.- SIMETRÍA DE INVERSIÓN EN EL TIEMPO

Suponga que la propiedad \mathcal{A}_n se transforma como:

$$\mathcal{A}_n \rightarrow \gamma_n \mathcal{A}_n \quad (\text{A5-9})$$

en donde $\gamma_n = \pm 1$, bajo la transformación del espacio fase $(q, p) \rightarrow (q, -p)$. La ecuación (A5-9) significa que si $\gamma_n = +1$, \mathcal{A} es una función par de los momentos "p", y si $\gamma_n = -1$, \mathcal{A} es una función impar de los momentos.

Ya que el hamiltoniano es una función cuadrática homogénea de los momentos "p", entonces es invariante frente a esta transformación. La función de dis-

tribución de equilibrio solo es función de \mathcal{H} , así que también es invariante. El operador de Liouville cambia de signo debido a que contiene derivadas respecto a los momentos.

En resumen, bajo la transformación $(q, p) \rightarrow (q, -p)$ tenemos:

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} ; i\mathcal{L} \rightarrow -i\mathcal{L} ; P_0(\Gamma) \rightarrow P_0(\Gamma) \quad (\text{A5-10})$$

Esta transformación es llamada "transformación de inversión en el tiempo".

La función de correlación cruzada

$$\mathcal{E}_{mn}(t) = \left((\exp i\mathcal{L}t) a_m, a_n^* \right) \quad (\text{A5-11})$$

se transforma como

$$\mathcal{E}_{mn}(t) = \gamma_m \gamma_n \left((\exp -i\mathcal{L}t) a_m, a_n^* \right) = \gamma_m \gamma_n \mathcal{E}_{mn}(-t) \quad (\text{A5-12})$$

Como el operador \mathcal{L} es hermitiano, $(\exp i\mathcal{L}t)$ es un operador unitario, por lo cual

$$\left((\exp -i\mathcal{L}t) a_m, a_n^* \right) = \left(a_m, (\exp i\mathcal{L}t) a_n^* \right) \quad (\text{A5-13})$$

Usando esta propiedad en la ecuación (A5-12) obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{mn}(t) &= \gamma_m \gamma_n \left(a_m, (\exp -i\mathcal{L}t) a_n^* \right) = \gamma_m \gamma_n \left((\exp -i\mathcal{L}t) a_n^*, a_m \right) = \\ &= \gamma_m \gamma_n \left((\exp i\mathcal{L}t) a_n, a_m^* \right)^* = \gamma_m \gamma_n \mathcal{E}_{mn}^*(t) \end{aligned} \quad (\text{A5-14})$$

De (A5-12) y (A5-14) tenemos finalmente:

$$\mathcal{E}_{mn}(t) = \gamma_m \gamma_n \mathcal{E}_{mn}(-t) = \gamma_m \gamma_n \mathcal{E}_{mn}^*(t) \quad (\text{A5-15})$$

Para el caso de las funciones de auto-correlación que es la que nos interesa, tenemos

$$\mathcal{E}_{nn}(t) = \mathcal{E}_{nn}(-t) = \mathcal{E}_{nn}^*(t) \quad (\text{A5-16})$$

o sea que la función de correlación $\mathcal{E}_{nn}(t)$ es una función real y de simetría par en el tiempo.

APENDICE VI

A6- TEORIA DE CADENAS DE MARKOV

En general un proceso de Markov es aquel para el cual los valores de la variable aleatoria x_r ($r = 1, 2, \dots, n$) dependen de los valores anteriores x_s (con $s < r$) solo a través del último valor disponible, o sea

$$\begin{aligned} p(x_0, x_1, x_2, \dots, x_r) &= p(x_0) \cdot p(x_1|x_0) \cdot p(x_2|x_1, x_0) \cdot p(x_3|x_2, x_1, x_0) \dots \\ &= p(x_0) \cdot p(x_1|x_0) \cdot p(x_2|x_1) \cdot p(x_3|x_2) \dots = p(x_0) \prod_{i=1}^n p(x_i|x_{i-1}) \end{aligned} \quad (A6-1)$$

en consecuencia un proceso de Markov es definido por la probabilidad condicional $p(x_r|x_{r-1})$ para todo valor de "r", junto con la probabilidad $p(x_0)$.

En particular para la probabilidad $p(x_0, x_1, x_2)$ tenemos

$$p(x_0, x_1, x_2) = p(x_0) p(x_1|x_0) p(x_2|x_1) \quad (A6-2)$$

y después de integrar sobre la variable "x₁" se obtiene:

$$p(x_0, x_2) = p(x_0) \int p(x_1|x_0) p(x_2|x_1) dx_1 \quad (A6-3)$$

y como podemos escribir

$$p(x_0, x_2) = p(x_0) p(x_2|x_0) \quad (A6-4)$$

finalmente obtenemos

$$p(x_2|x_0) = \int p(x_2|x_1) p(x_1|x_0) dx_1 \quad (A6-5)$$

la cual es conocida como la "ecuación de Chapman-Kolmogorov". Aplicando esta ecuación repetidamente podemos obtener $p(x_r|x_0)$ a partir de la cual se puede calcular $p(x_r)$ mediante el uso de la expresión:

$$p(x_r) = \int p(x_r|x_0) p(x_0) dx_0 \quad (A6-6)$$

En el caso en que la variable x_r solo puede tomar valores discretos

para todo valor de " r ", este tipo de proceso es conocido como "Cadenas de Markov". La cantidad $p(x_r|x_{r-1})$ es llamada la probabilidad de transición.

Si para cada paso de la cadena hay dos probabilidades asociadas $p_a(x_r)$ y $p_b(x_r)$, entonces la Cadena de Markov es bidimensional, para lo cual introduciremos una notación vectorial. Este tipo de situaciones se dá por ejemplo en el caso de un caminante al azar con dos diferentes longitudes de paso, o en el caso de una molécula de copolímero en la cual hay dos diferentes clases de monómeros que forman la cadena.

En cada paso de la cadena, la probabilidad será denotada por:

$$f(x_r) = \begin{bmatrix} p_a(x_r) \\ p_b(x_r) \end{bmatrix} \quad (A6-7)$$

y la probabilidad de transición será una matriz de (2×2) cuyos cuatro elementos dan las probabilidades condicionales de que elementos del tipo A y del tipo B formen la cadena

$$Q(x_r|x_{r-1}) = \begin{bmatrix} q_{aa}(x_r|x_{r-1}) & q_{ab}(x_r|x_{r-1}) \\ q_{ba}(x_r|x_{r-1}) & q_{bb}(x_r|x_{r-1}) \end{bmatrix} \quad (A6-8)$$

Por ejemplo, aquí $q_{ab}(x_r|x_{r-1})$ es la probabilidad condicional de encontrar un elemento del tipo A en la posición x_r si en la posición x_{r-1} había un elemento del tipo B.

Es importante hacer notar aquí que la suma de todos los elementos de cualquier columna es igual a uno.

La ecuación de Chapman-Kolmogorov para este caso discreto de cadenas de Markov se ve como

$$\mathcal{A}(x_t|x_{t-2}) = \mathcal{A}(x_t|x_{t-1}) \cdot \mathcal{A}(x_{t-1}|x_{t-2}) \quad (\text{A6-9})$$

y la ecuación (A6-6)

$$p(x_t) = \mathcal{A}(x_t|x_0) \cdot p(x_0) \quad (\text{A6-10})$$

Aplicando en forma sucesiva la ecuación (A6-9) en la ecuación (A6-10) obtenemos

$$p(x_t) = \prod_{s=0}^{t-1} \mathcal{A}(x_{t-s}|x_{t-s-1}) \cdot p(x_0) \quad (\text{A6-11})$$

Para el caso en que la cadena de Markov sea homogénea, o sea que la matriz \mathcal{Q} no dependa de cualquier paso particular, entonces (A6-11) se puede escribir como

$$p(x_t) = \mathcal{Q}^t \cdot p(x_0) \quad (\text{A6-12})$$

en donde hemos suprimido el argumento de \mathcal{Q} porque la matriz es constante a lo largo de la cadena.

La solución de esta ecuación nos dá la probabilidad de encontrar elementos del tipo A o B en la posición x_t .

La técnica para resolver esta ecuación es llamada "método de cadenas de Markov" y consiste en descomponer la matriz \mathcal{Q} en función de sus matrices espectrales.

Si denotamos por λ los eigenvalores de la matriz \mathcal{Q} , la ecuación característica es:

$$|\mathcal{Q} - \lambda \mathbb{I}| = 0 \quad (\text{A6-13})$$

en donde las barras verticales significan el determinante y \mathbb{I} es la matriz unidad.

Sean ψ_i y ψ_i^* los eigen-vectores derechos e izquierdos; ψ_i es un vector columna y ψ_i^* es un vector renglon (el simbolo $*$ significa el transpuesto)

$$\mathcal{Q} \cdot \psi_i = \lambda_i \psi_i \quad ; \quad \psi_i^* \cdot \mathcal{Q} = \lambda_i \psi_i^* \quad ; \quad i = 1, \dots, k \quad (\text{A6-14a,b})$$

(k es la dimensión de la matriz \mathcal{Q} la cual en este caso es $k = 2$).

Si con el conjunto de eigen-vectores derechos e izquierdos formamos las matrices \mathcal{Y} y \mathcal{J}

$$\mathcal{Y} = (\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \dots, \mathfrak{v}_k) \quad ; \quad \mathcal{J} = (t_1, t_2, \dots, t_k) \quad (\text{A6-15a,b})$$

y con el conjunto de eigen-valores $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ formamos la matriz Λ

$$(\Lambda)_{i,j} = \lambda_i \delta_{i,j} \quad (\text{A6-16})$$

Con la introducción de estas tres nuevas matrices \mathcal{Y} , \mathcal{J} , y Λ , las ecuaciones (A6-14a,b) se ven como

$$\mathcal{Q} \cdot \mathcal{Y} = \mathcal{Y} \cdot \Lambda \quad ; \quad \mathcal{J} \cdot \mathcal{Q} = \Lambda \cdot \mathcal{J} \quad (\text{A6-17a,b})$$

Las matrices espectrales \mathcal{A}_i son definidos como

$$\mathcal{A}_i = \mathfrak{v}_i t_i \quad (\text{A6-18})$$

Es importante mencionar que el producto $t_i \mathfrak{v}_i$ es un escalar, el cual es cero si los eigen-valores λ_i y λ_j son diferentes:

$$t_i \cdot \mathcal{Q} \cdot \mathfrak{v}_i = t_i (\lambda_i \mathfrak{v}_i) = (t_i \lambda_i) \mathfrak{v}_i$$

por lo tanto $t_i \mathfrak{v}_i = 0$ si $\lambda_i \neq \lambda_j$; en consecuencia si los eigen-valores son no-degenerados, t_i es ortogonal a \mathfrak{v}_i . Como siempre es posible re-escalar los vectores t_i y \mathfrak{v}_i de tal forma de obtener $t_i^+ \mathfrak{v}_i = 1$, entonces

$$\mathcal{J}^+ \cdot \mathcal{Y} = \mathbb{I} \quad (\text{A6-19})$$

De las ecuaciones (A6-17a,b) tenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} &= \mathcal{Y} \cdot \Lambda \cdot \mathcal{Y}^{-1} = \mathcal{Y} \cdot \Lambda \cdot (\mathcal{J}^+ \cdot \mathcal{Y}) \mathcal{Y}^{-1} = \mathcal{Y} \cdot \Lambda \cdot \mathcal{J}^+ = \\ &= \sum_{i=1}^k \mathfrak{v}_i \lambda_i t_i = \sum_{i=1}^k \lambda_i (\mathfrak{v}_i t_i) = \sum_{i=1}^k \lambda_i \mathcal{A}_i \end{aligned}$$

o sea

$$\mathcal{Q} = \sum_{i=1}^k \lambda_i \mathcal{A}_i \quad (\text{A6-20})$$

Hemos podido escribir la matriz \mathcal{Q} como combinación lineal de matrices

espectrales las cuales tienen la propiedad de ser idempotentes:

$$d_i \cdot d_j = v_i t_i v_j t_j = v_i (t_i v_j) t_j = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

$$d_i \cdot d_i = v_i t_i v_i t_i = v_i (t_i v_i) t_i = v_i t_i = d_i$$

en consecuencia

$$d_i \cdot d_j = d_i \delta_{ij} \quad (\text{A6-21})$$

Con esta propiedad es posible evaluar cualquier potencia arbitraria de la matriz \mathcal{Q}

$$\mathcal{Q}^2 = \sum_{i=1}^k \lambda_i d_i \cdot \sum_{j=1}^k \lambda_j d_j = \sum_{i,j=1}^k \lambda_i \lambda_j d_i \cdot d_j = \sum_{i=1}^k \lambda_i^2 d_i$$

y en general

$$\mathcal{Q}^r = \sum_{i=1}^k \lambda_i^r d_i \quad (\text{A6-22})$$

Solo resta escribir $f_{v_0} \equiv f(x_r)$ en función de los eigen-vectores, para hacer ésto, notamos que

$$\left(\sum_{i=1}^k d_i \right) v_j = \sum_{i=1}^k v_i t_i v_j = \sum_{i=1}^k v_i \delta_{ij} = v_j$$

en consecuencia

$$\sum_{i=1}^k d_i = \mathbb{I} \quad (\text{A6-23})$$

Haciendo uso de esta ecuación podemos escribir

$$f_{v_0} \equiv f(x_0) = \mathbb{I} f_{v_0} = \sum_{i=1}^k v_i t_i \cdot f_{v_0} = \sum_i v_i (t_i \cdot f_{v_0}) = \sum_i v_i \alpha_i$$

en donde hemos definido la cantidad escalar α_i como $\alpha_i = t_i \cdot f_{v_0}$; por lo tanto

$$f_{v_0} = \sum_{i=1}^k \alpha_i v_i \quad (\text{A6-24})$$

Con esta expresión y haciendo uso de (A6-22) la ecuación (A6-12) queda

como

$$\begin{aligned} f(x_r) &= \mathcal{Q}^r \cdot f_{v_0} = \sum_{i=1}^k \lambda_i^r d_i \cdot \sum_{j=1}^k \alpha_j v_j = \sum_{i,j=1}^k \lambda_i^r \alpha_j d_i v_j = \\ &= \sum_{i,j=1}^k \lambda_i^r \alpha_j v_i t_i v_j = \sum_{i,j=1}^k \lambda_i^r \alpha_j v_i (t_i v_j) = \sum_{i,j=1}^k \lambda_i^r \alpha_j v_i \delta_{ij} = \\ &= \sum_{i=1}^k \lambda_i^r \alpha_i v_i \end{aligned}$$

o sea

$$f(x_r) = \sum_{i=1}^n \lambda_i^r \alpha_i \psi_i \quad (\text{A6-25})$$

Debido al hecho de que la suma de todos los elementos de cualquier columna de \mathcal{Q} es igual a la unidad, uno de los eigen-vectores es $(1, 1, \dots, 1)$ y su correspondiente eigen-valor es también la unidad, además de que éste es el mayor de todos los eigen-valores. Denotaremos por $t_1 = (1, 1, \dots, 1)$ ese eigen-vector y por $\lambda_1 = 1$ ese eigen-valor; con esto, la ecuación (A6-25) se puede partir como:

$$f(x_r) = \psi_1 + \sum_{i=2}^n \alpha_i \lambda_i^r \psi_i \quad (\text{A6-26})$$

Como λ_i ($i \geq 2$) es menor que uno, entonces si el número de elementos en la cadena es muy grande $r \gg 1$, se tiene $\lambda_i^r \rightarrow 0$. En consecuencia, si el problema es no-degenerado, hay una distribución límite para $f(x_r)$ cuando el número de pasos es mucho mayor que uno:

$$f(x_r) \sim \psi_1 \quad (\text{A6-27})$$

APENDICE VII

A7.- TAMAÑO ESTADISTICO DE CADENAS COPOLIMERICAS

Consideremos primero el caso general de un volador al azar el cual esta formado por un número total de " n " desplazamientos r_i ($i = 1, 2, \dots, n$).

Supongamos que la probabilidad de que en la ocasión j -ésima, el desplazamiento de la partícula esté entre r_j y $r_j + dr_j$ es:

$$\tau_j(r_j)dr_j = dr_j \left(1/2\pi l_j^{2/3} \right) \left(\exp -3r_j^2 / 2l_j^2 \right) \quad (A7-1)$$

en donde l_j^2 denota el desplazamiento cuadrático medio esperado en la j -ésima ocasión. Supondremos adicionalmente que los desplazamientos ocurren en direcciones al azar.

Debido a que estamos interesados en el caso de cadenas copoliméricas, l_j solo puede ser l_a ó l_b ; del número total de pasos " n ", vamos a denotar por n_a el número de pasos de longitud l_a y por n_b el número de pasos de longitud l_b , por lo tanto

$$n = n_a + n_b \quad (A7-2)$$

La probabilidad $W(\mathcal{R})d\mathcal{R}$ de que la posición de la partícula, despues de " n " desplazamientos se encuentre en el intervalo $(\mathcal{R}, \mathcal{R} + d\mathcal{R})$ viene dada por (24)

$$W(\mathcal{R})d\mathcal{R} = (d\mathcal{R}/8\pi^3) \int (\exp -i\rho\mathcal{R}) d_a(\rho) d\rho \quad (A7-3)$$

en donde

$$\mathcal{A}_n(\rho) = \prod_{i=1}^n \int d\mathbf{r}_i (\exp i\rho \cdot \mathbf{r}_i) \tau_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A7-4})$$

La función característica $\mathcal{A}_n(\rho)$ para el caso particular de copolímeros toma la forma

$$\mathcal{A}_n(\rho) = \left[\prod_{i=1}^{n_a} \int d\mathbf{r}_i (\exp i\rho \cdot \mathbf{r}_i) \tau_a(\mathbf{r}_i) \right] \cdot \left[\prod_{i=1}^{n_b} \int d\mathbf{r}_i (\exp i\rho \cdot \mathbf{r}_i) \tau_b(\mathbf{r}_i) \right] \quad (\text{A7-5})$$

y debido a que todos los monómeros del tipo A son iguales entre sí y los del tipo B son iguales entre sí, los productos en (A7-5) se convierten en:

$$\mathcal{A}_n(\rho) = \left[\int d\mathbf{r} (\exp i\rho \cdot \mathbf{r}) \tau_a(\mathbf{r}) \right]^{n_a} \cdot \left[\int d\mathbf{r} (\exp i\rho \cdot \mathbf{r}) \tau_b(\mathbf{r}) \right]^{n_b} \quad (\text{A7-6})$$

la cual, después de substituir las expresiones para la probabilidad de cada desplazamiento (A7-1), resulta

$$\mathcal{A}_n(\rho) = \exp -(1/6)(n_a \ell_a^2 + n_b \ell_b^2) \rho^2 \quad (\text{A7-7})$$

Conociendo la función característica $\mathcal{A}_n(\rho)$, la distribución $W(\mathcal{R})$ tiene la forma

$$W(\mathcal{R}) = \left(\exp -3\mathcal{R}^2 / 2(n_a \ell_a^2 + n_b \ell_b^2) \right) / \left[(2\pi/3)(n_a \ell_a^2 + n_b \ell_b^2) \right]^{3/2} \quad (\text{A7-8})$$

Con esta expresión, podemos evaluar la distancia cuadrática media definida por:

$$\langle \mathcal{R}^2 \rangle = \int \mathcal{R}^2 W(\mathcal{R}) d\mathcal{R} \quad (\text{A7-9})$$

la cual da como resultado

$$\langle \mathcal{R}^2 \rangle = n_a \ell_a^2 + n_b \ell_b^2 \quad (\text{A7-10})$$

Como mencionamos anteriormente, este resultado solo es válido para un volador al azar con dos diferentes tamaños de pasos, ó en el caso que nos interesa, para una cadena ideal de copolímeros. La generalización para el caso de cadenas reales es hecha en el Capítulo III.

REFERENCIAS

- 1.- Rayleigh, Lord, Phil. Mag. 41, 107, 274, 447 (1871)
- 2.- Rayleigh, Lord, Phil. Mag. 12, 81 (1881)
- 3.- Mie, G., Ann. Phys. 25, 377 (1908)
- 4.- Smoluchowski, M., Ann. Phys. 25, 205 (1908)
- 5.- Einstein, A., Ann. Phys. 33, 1275 (1910)
- 6.- Debye, P., Ann. Phys. 30, 755 (1909)
- 7.- Debye, P., Ann. Phys. 46, 809 (1915)
- 8.- Landau, L. and Lifshitz, E. M., Electrodynamics of Continuous Media, Addison Wesley, Reading, Mass (1960)
- 9.- Wang, M. C. and Uhlenbeck, G., Rev. Mod. Phys. 17, N^o 2 and 3, 323 (1945)
- 10.- Becker, R., Theory of Heat, Springer-Verlag, New York, Inc. (1967)
- 10*- Binboga, N. and Kisakurek, D., J. Pol. Sci. 23, 925 (1985)
- 11.- Kerker, M., The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation, Academic Press, New York (1969)
- 12.- Berne, B. J. and Pecora, R., Dynamic Light Scattering, John Wiley and Sons (1976)
- 12*- Tanford, C., Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley and Sons (1961)
- 13.- Zimm, B. H., J. Chem. Phys. 16, 1099 (1948)
- 14.- Forrester, P. A., J. Opt. Soc. Am. 51, 253 (1961)
- 15.- Cummins, H. and Swinney, H. L., Prog. Opt. 8, 133 (1970)
- 16.- Cummins, H. and Pike, E. R. (Eds.) Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy, Plenum, N. Y. (1974)
- 17.- Fleury, P. A. and Boon, J. P., Adv. Chem. Phys. 24, (1974)
- 18.- Einstein, A., Ann. Phys. 17, 549 (1905)
- 19.- Landau, L. and Lifshitz, E. M., Fluid Mechanics, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1959)
- 20.- Mark, H., Der feste Korper, Hirzel, Leipzig, 103 (1938)

- Houwink, R., *J. Prakt. Chem.* **157**, 15 (1941)
- 21.- Van Kampen, N. G., *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland Publishing Co. (1981)
- 22.- Svedberg, T. and Pedersen, K. O., *The Ultracentrifuge*, Clarendon Press, Oxford (1940)
- 23.- Ostrowski, N. Sornette, D. Parker, P. and Pike, E. R., *Optica Acta* **28**, 1059 (1981)
- 24.- Ver por ejemplo el trabajo de Chandrasekhar en "Noise and Stochastic Processes", Wax, N. (Ed.), Dover Publications (1954)
- 25.- Benoit, H. and Froelich, D., *Light Scattering from Polymer Solutions*, Huglin, M. B. (Ed.), New York, Academic Press (1972)
- 26.- Benoit, H. and Wippler, C., *Light Scattering from Dilute Solutions*, Mc Intyre, D. and Gornick, F. (Eds.), New York, Gordon and Breach (1964)
- 27.- Bushuk, W. and Benoit, H., *Canad. J. Chem.* **36**, 1616-1626 (1958)
- 28.- Dondos, A., Froelich, D., Rempp, P. and Benoit, H., *J. Chem. Phys.* **64**, 1012-1018 (1967)
- 29.- Freyss, D., Rempp, P. and Benoit, H., *J. Pol. Sci. B*, **2**, 217-222 (1964)
- 30.- Froelich, D., Strazielle, C., Bernardi, G. and Benoit, H., *Biophys.* **3**, 115-125 (1963)
- 31.- Leng, M. and Benoit, H., *J. Chem. Phys.* **58**, 480-486 (1961)
- 32.- Leng, M. and Benoit, H., *J. Polymer Sci.* **57**, 263-273 (1962)
- 33.- Leng, M., Strazielle, C. and Benoit, H., *J. Chem. Phys.* **60**, 501-504 (1963)
- 34.- Burchard, W., *Advances in Polymer Science*, **48** (1983)
- 35.- Ham, G. E. (Ed.), *Copolymerizations*, John Wiley and Sons (1964)
- 36.- Odian, G., *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons (1981)
- 37.- Freedman, D., *Markov Chain*, Holden-Day Series (1971)
- 38.- Romanovsky, V. I., *Discrete Markov Chain*, W-N Publishing, (1970)
- 39.- Adomian, G., *Applied Stochastic Process*, Academic Press (1980)
- 40.- Bartlett, *Stochastic Processes: Methods and Applications*, Cambridge (1978)
- 41.- Guyot, A., Guillot, J. Pichot, C. and Rios Guerrero, L., *New Design for Producing Constant-Composition Copolymers in Emulsion Polymerizations*, del libro: "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", Bassett, D. R. and

- Harnielec, A. E. (Eds.), American Chemical Society Symposium, Series 165 (1981)
- 42.- Ver por ejemplo Wang, M. C. and Uhlenbeck, G. E. *Rev. Mod. Phys.* 17, 323 (1945)
- 43.- Koppel, D. E., *J. Chem. Phys.* 57, 4814 (1972)
- 44.- Chu, B., Gulari, Es., Gulari, Er., *Physica Scripta* 19, 476 (1979)
- 45.- Chu, B., *Physica Scripta* 57, (1972)
- 46.- Marquardt, D. W., *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11, N° 2, 431 (1963)
- 47.- Brown, K. M. and Dennis, J. E., *Numer. Math.* 18, 289-297 (1972)
- 48.- Gulari, Er., Gulari, Es., Tsunashima, Y. and Chu, B., *Polymer*, 20, 347 (1979)
- 49.- Ver por ejemplo Bevington, P. R., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, Mc Graw Hill, Inc. (1969)
- 50.- Mc Whirter, J. G. and Pike, E. R., *J. Phys. A: Math. Nucl. Gen.* 11 (9), 1729 (1978)
- 51.- Ver por ejemplo Lawson, C. L. and Hanson, R. J., *Solving Least Squares Problem*, Prentice-Hall Inc. (1974)
- 52.- de Gennes, P. G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press (1979)
- 53.- Tanaka, T., Hocker, L. O. and Benedek, G. B., *J. Chem. Phys.*, 59, 5151 (1975)
- 54.- Nossal, R. and Brenner, S. L., *Macromolecules*, 11, No. 1, 207 (1978)
- 55.- Gelman, R. A. and Nossal, R., *Macromolecules*, 12, No. 2, 311 (1979)
- 56.- Brenner, S. L., Gelman, R. A. and Nossal, R., *Macromolecules*, 11, No. 1, 202 (1978)
- 57.- Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd. ed., Wiley, New York, N. Y. (1970)
- 58.- Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., "Theory of Elasticity", Addison-Wesley, Reading, Mass. (1959)
- 59.- Candau, S., Bastide, J. and Delsanti, M., *Advances in Polymer Science*, 44, 27 (1982)
- 60.- Berne, B. J. and Pecora, R., "Dynamic Light Scattering", John Wiley and Sons, Inc. (1976)

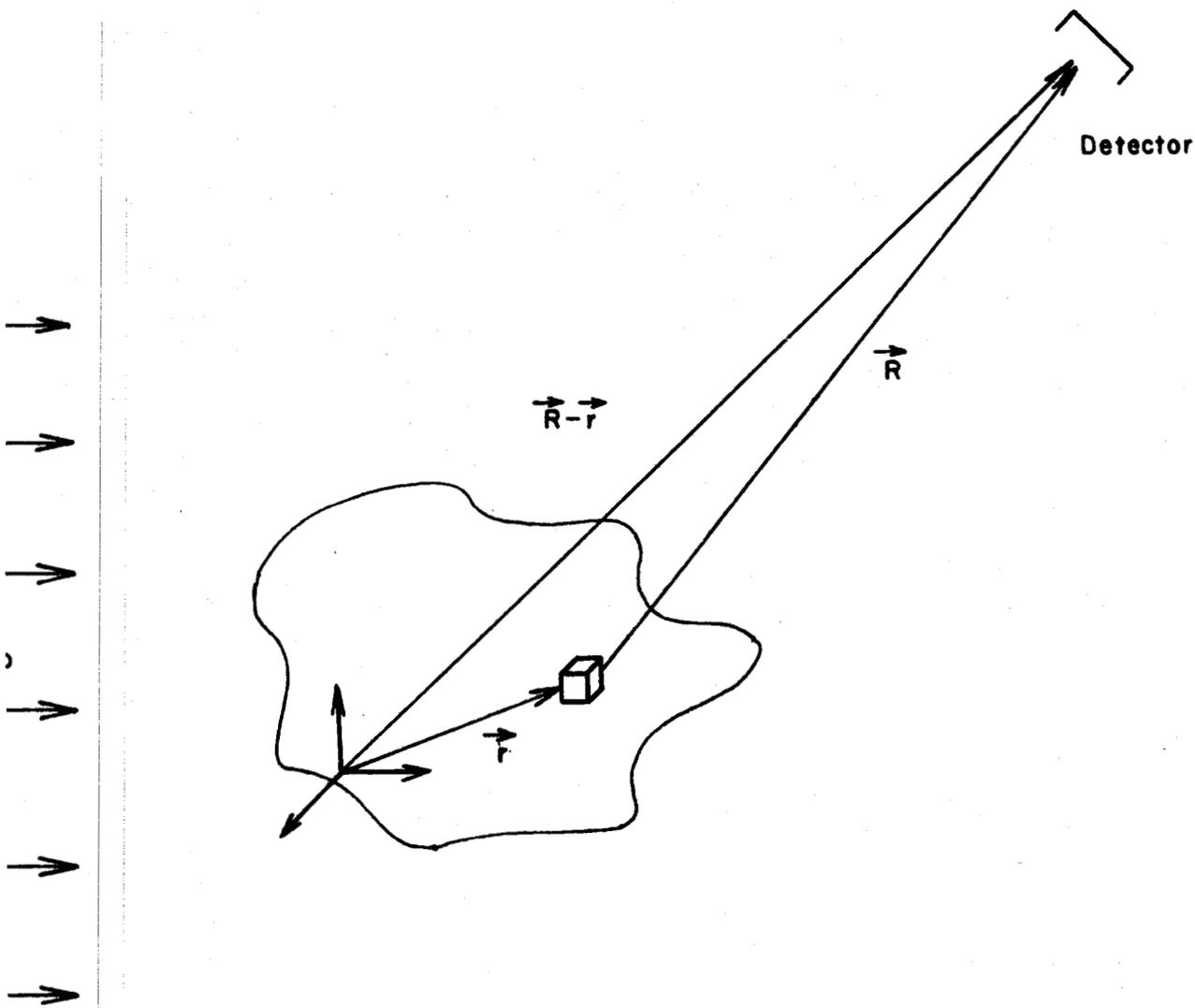


FIGURA I-1

El campo eléctrico total dispersado por la muestra y que llega al detector es la superposición de los campos producidos por elementos infinitesimales de volumen dV .

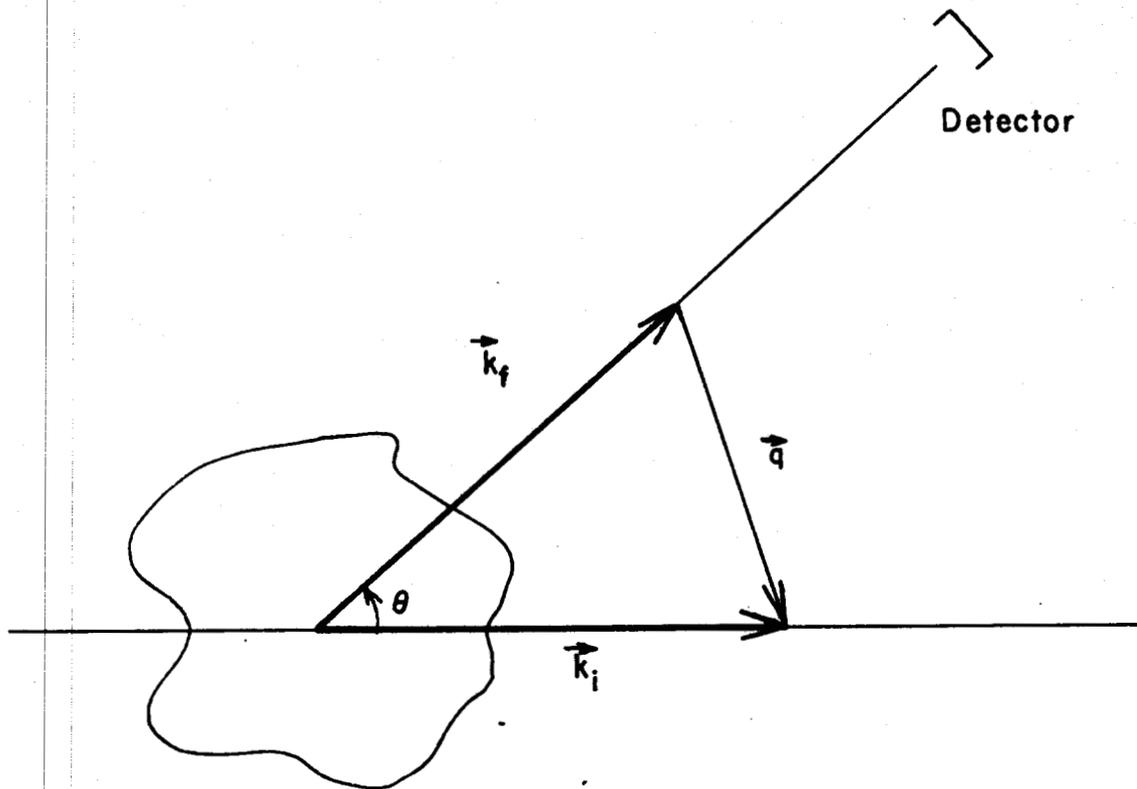


FIGURA I-2

La luz incidente con vector de onda \vec{k}_i es dispersada en todas direcciones, la luz dispersada con vector de onda \vec{k}_f llega al detector. El vector de dispersión definido como $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ define el plano de dispersión.

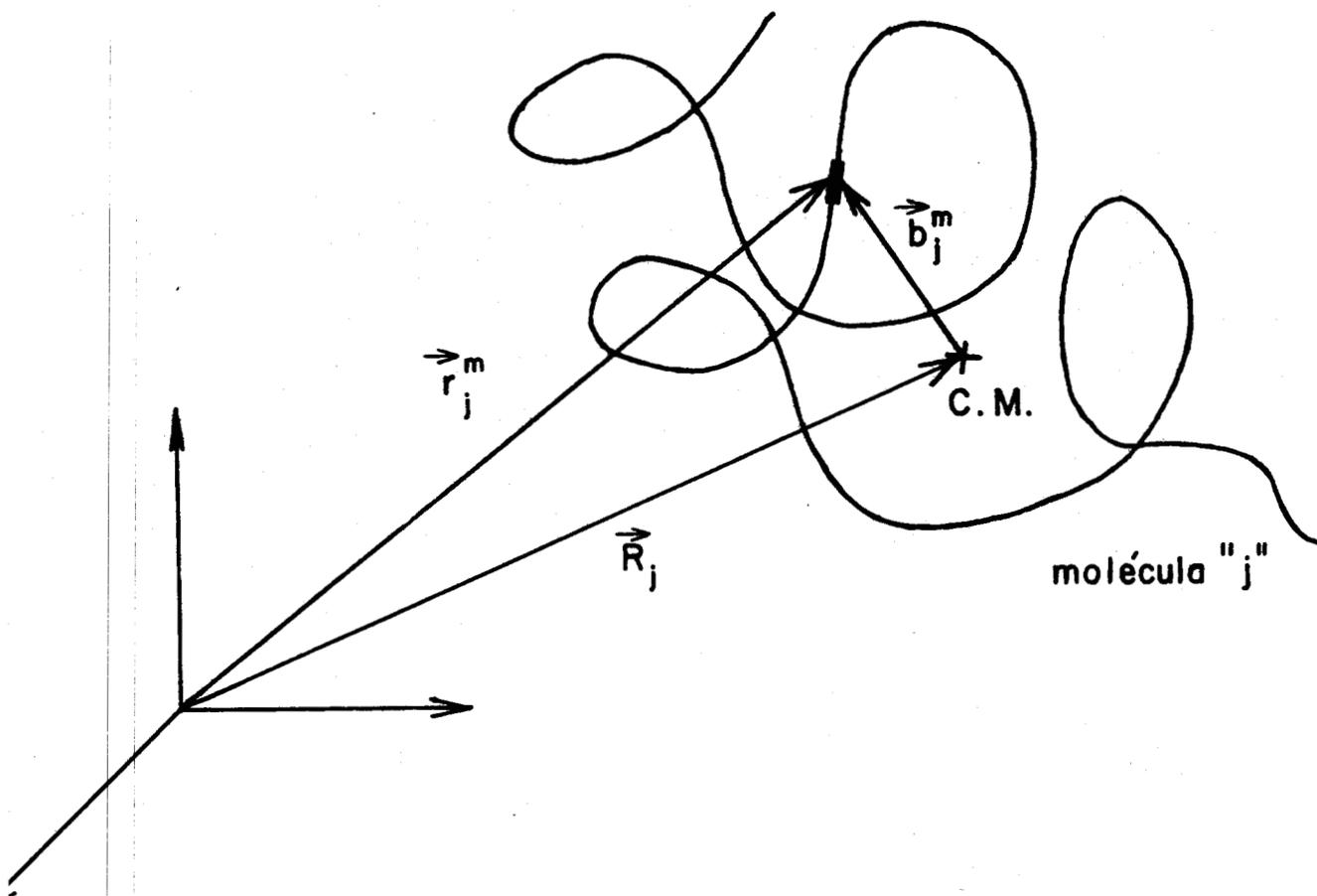


FIGURA I-3

\vec{R}_j es el vector de posición del centro de masa de la molécula "j"; \vec{b}_j^m dá la posición del monómero "m" de la molécula "j" respecto al centro de masa.

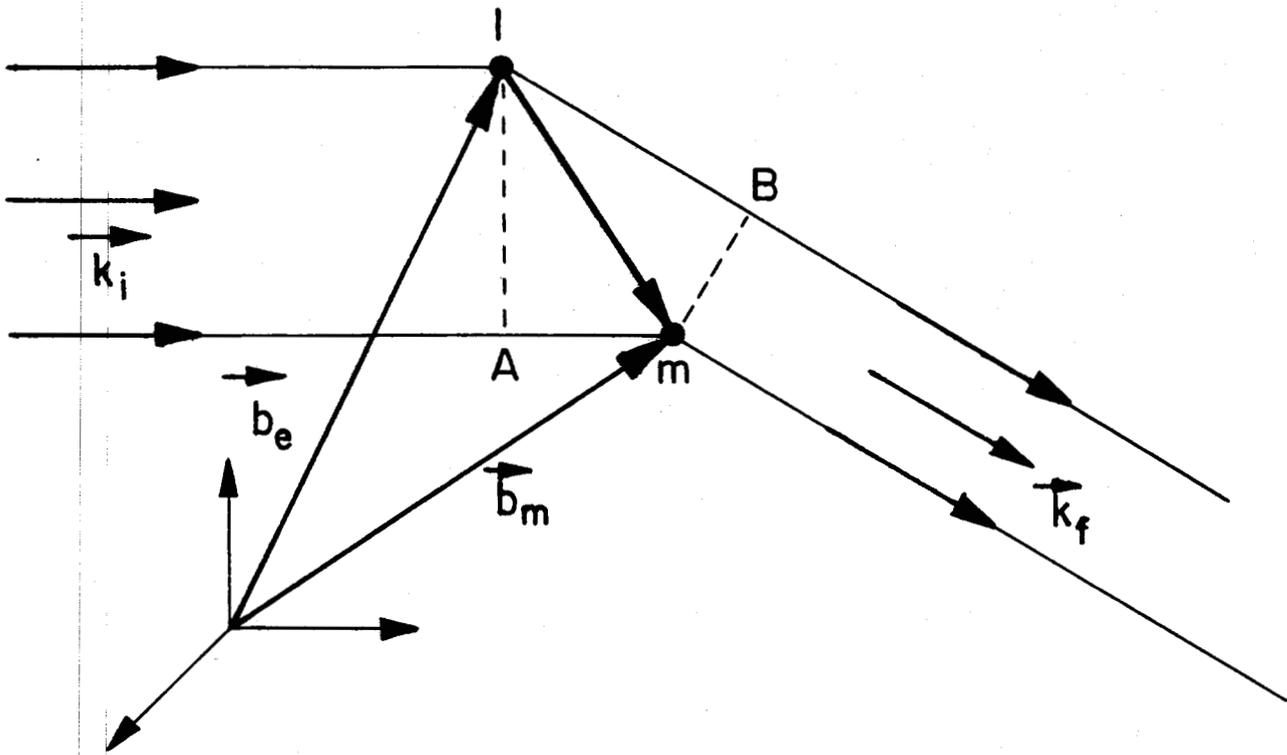


FIGURA I-4

La luz dispersada por dos diferentes segmentos "l" y "m" de una misma molécula, llega al detector con una diferencia de fase Φ la cual depende de la diferencia de caminos ópticos.

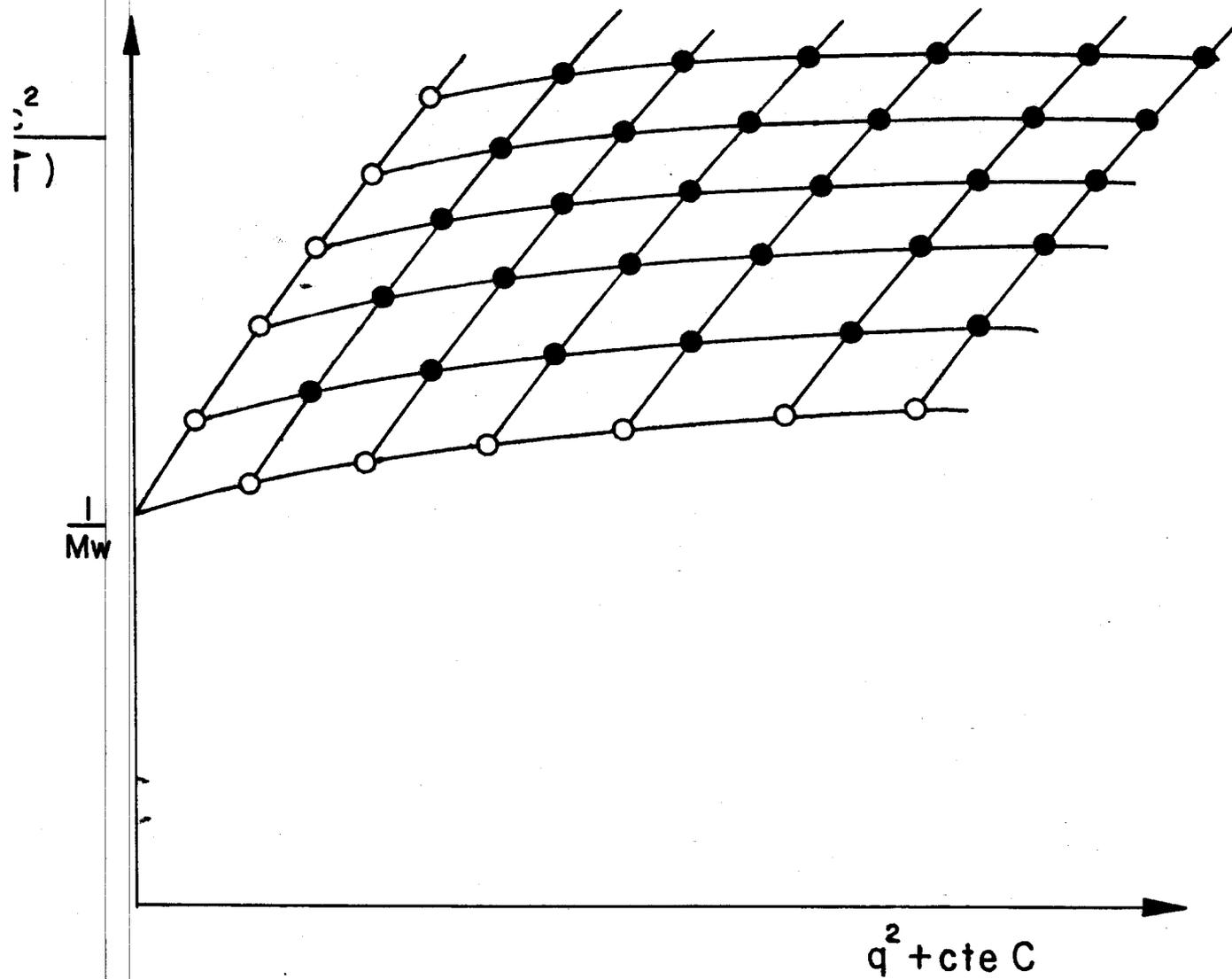


FIGURA I-5

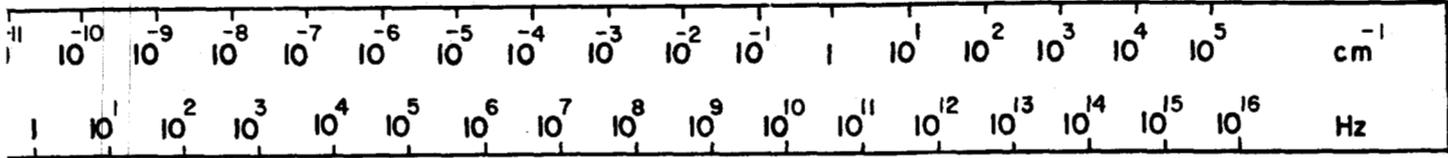
Gráfica de Zimm mostrando los valores experimentales (●) y la doble extrapolación (○). La ordenada al origen es M_w^{-1} , la pendiente inicial de la línea " $c=0$ " es $(\mathcal{K}^2)_h/3M_w$, y la pendiente inicial de la línea " $q=0$ " es 2β .

CORRELACION

ETALON FABRY - PEROT

REJILLAS DE DIFRACCION

TECNICAS



FENOMENOS

Movimiento browniano

Acústica de fonones (Brillouin)

Dispersión de Rayleigh

Optica de fonones (Raman)

Cristales líquidos

Acarreadores libres

Anemometria y Turbulencia

Plasmones

Opalecencia critica

Radar laser

Ondas de espin

FIGURA I-6

El campo de acción de la espectroscopia de correlación de fonones (o sea, dispersión de luz dinámica), mostrando el rango de fenómenos y técnicas.

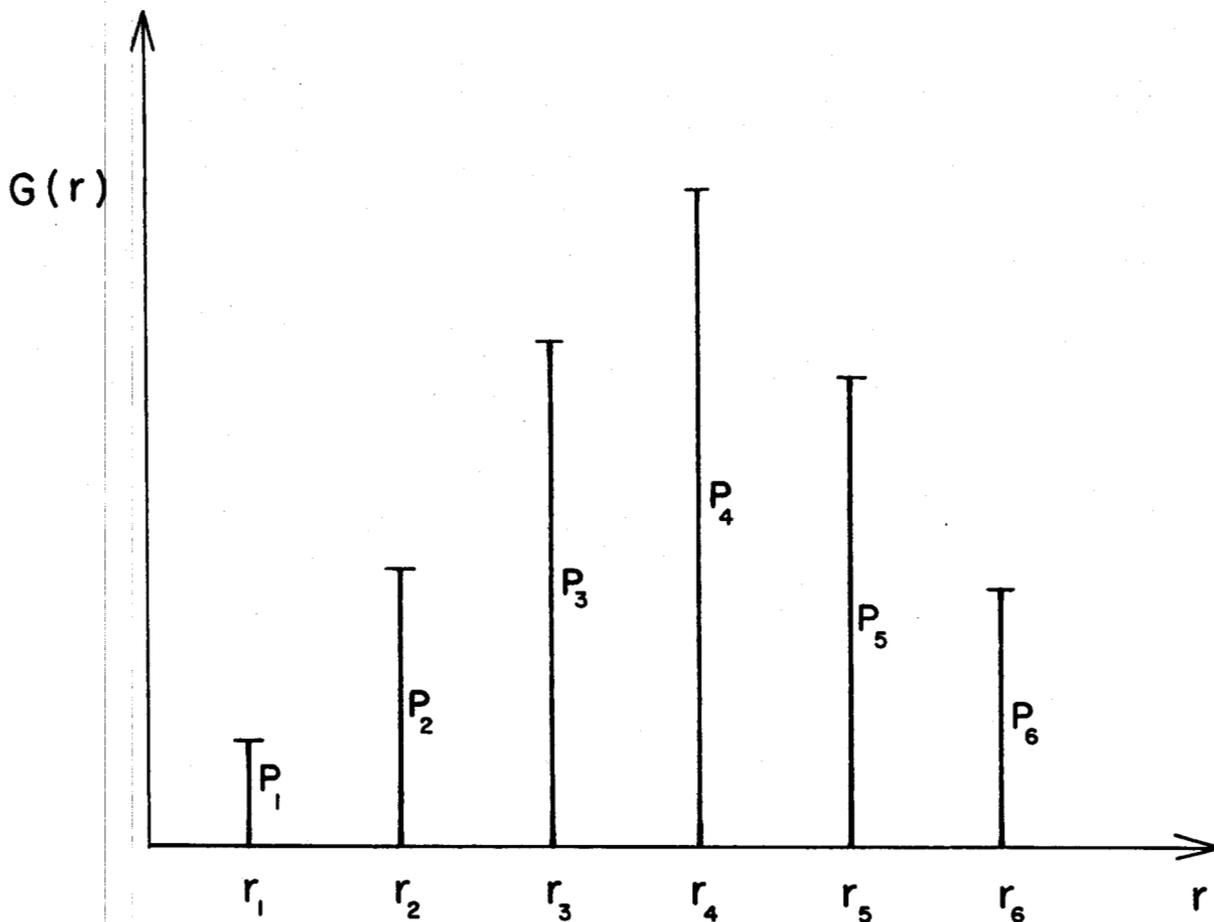


FIGURA I-7

Se muestra la función $G(r)$ para un sistema formado por seis especies diferentes; cada una contribuyendo con Q_i a la intensidad total dispersada.

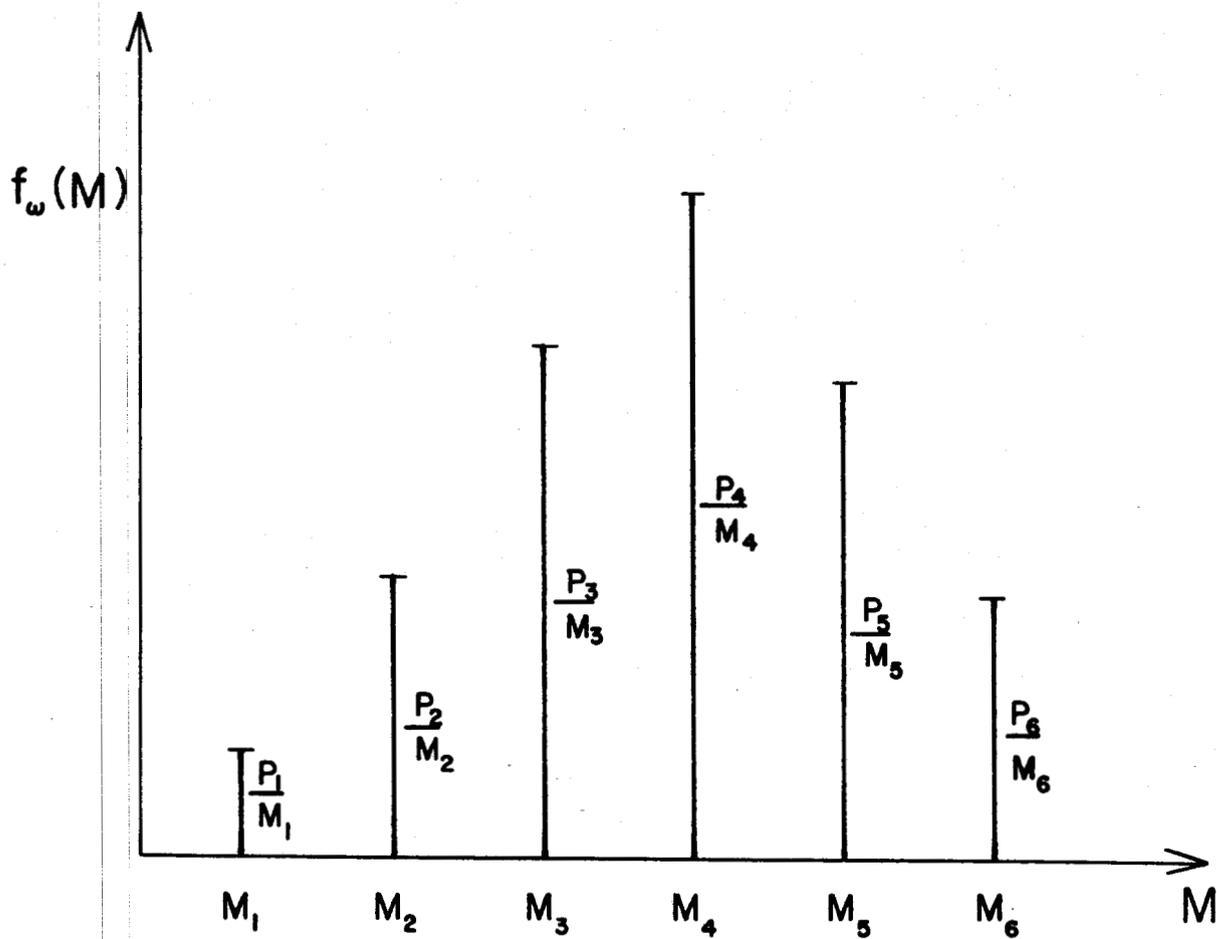


FIGURA I-8

Gráfica de una distribución discreta de pesos moleculares para el caso de una muestra la cual esta formada por seis especies.

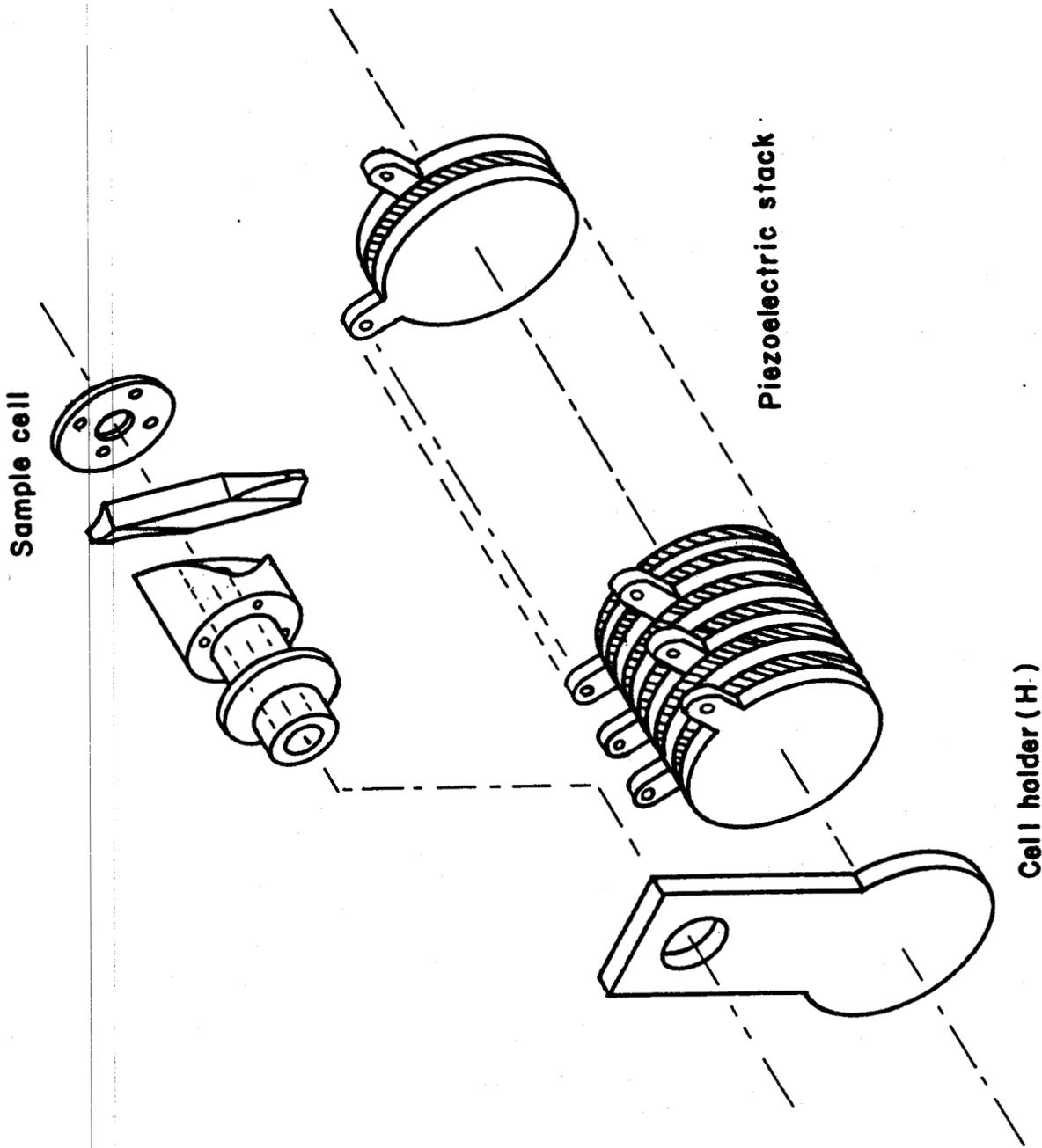


FIGURA II-1

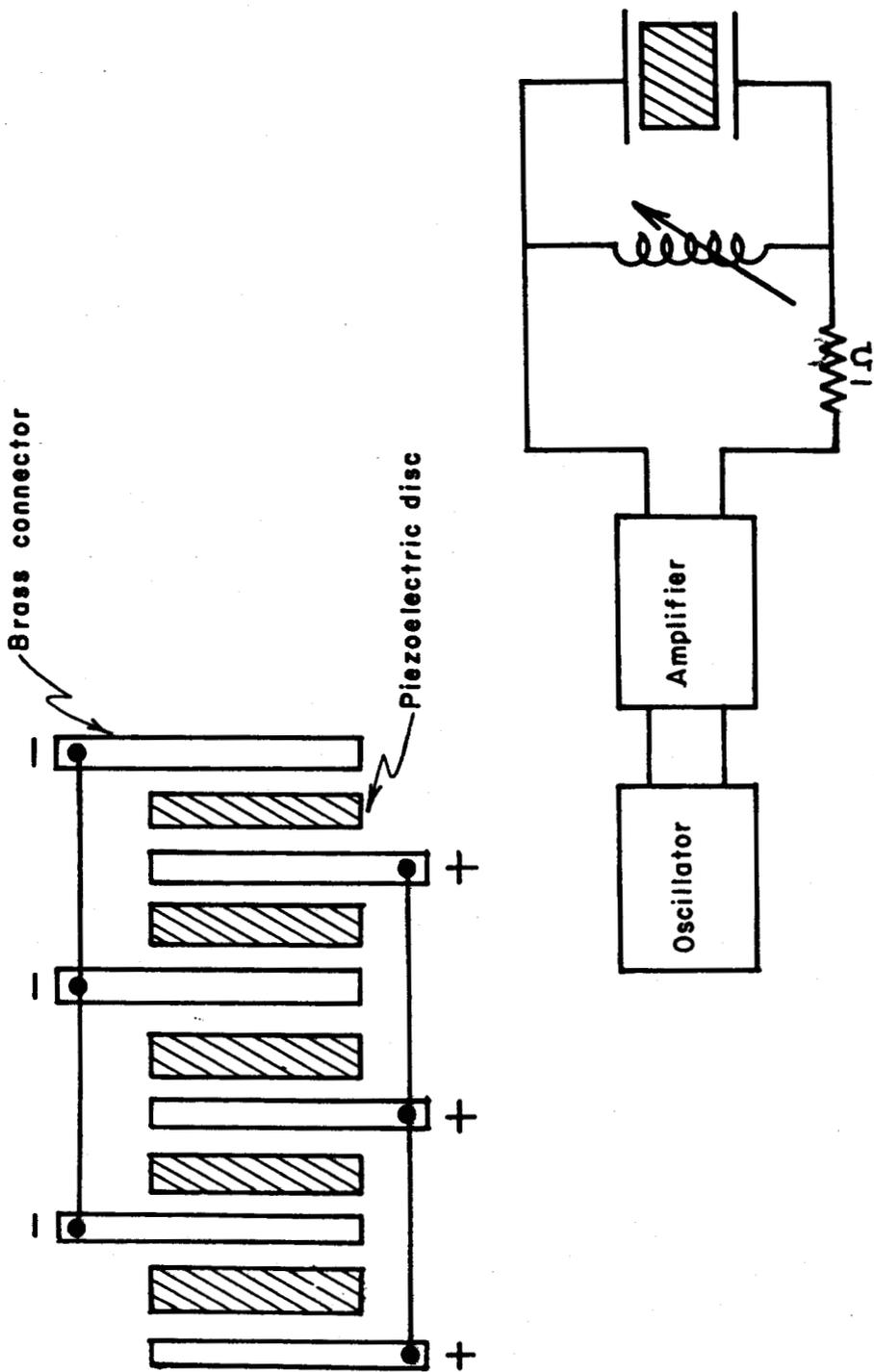


FIGURA II-2

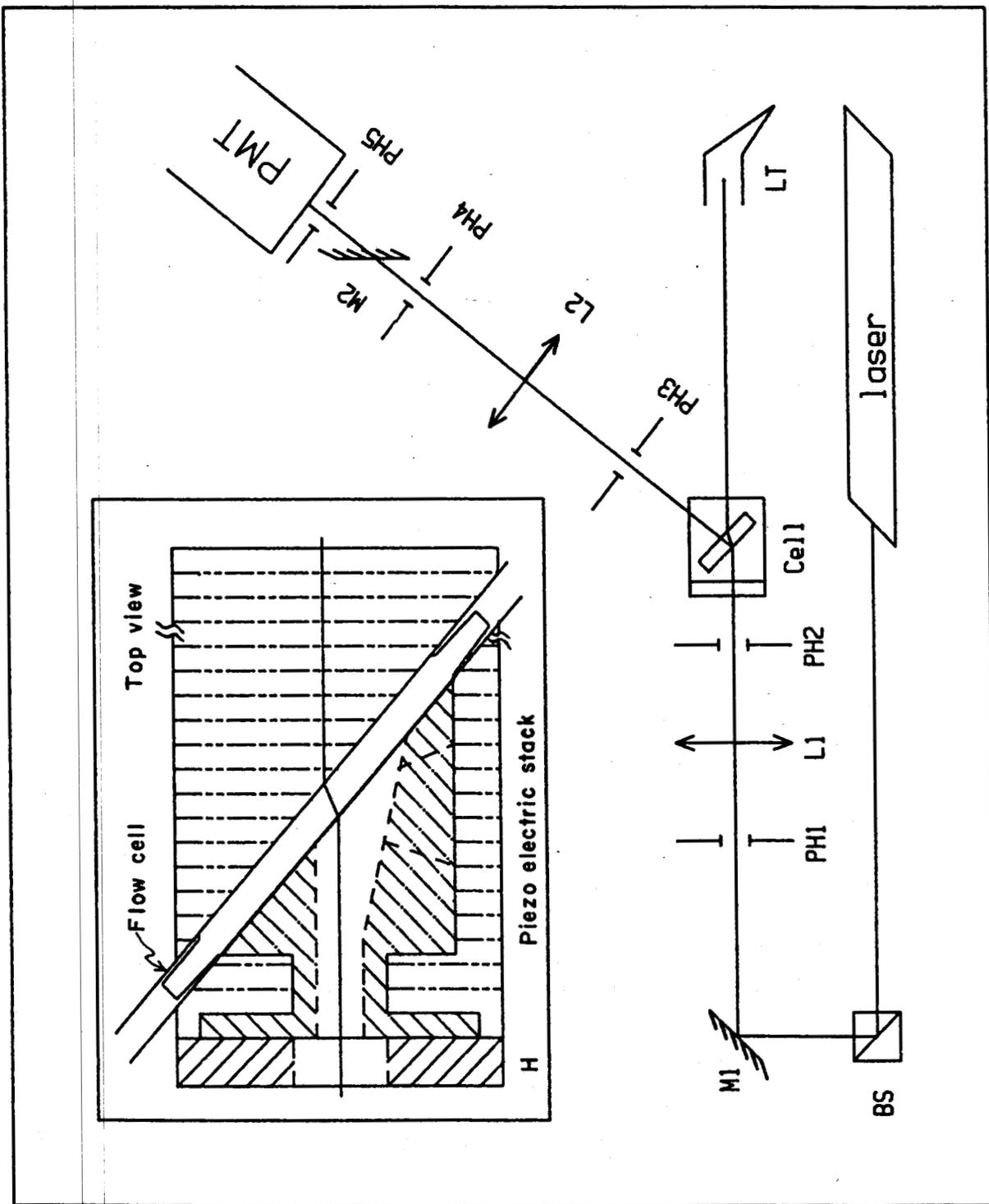


FIGURA II-3

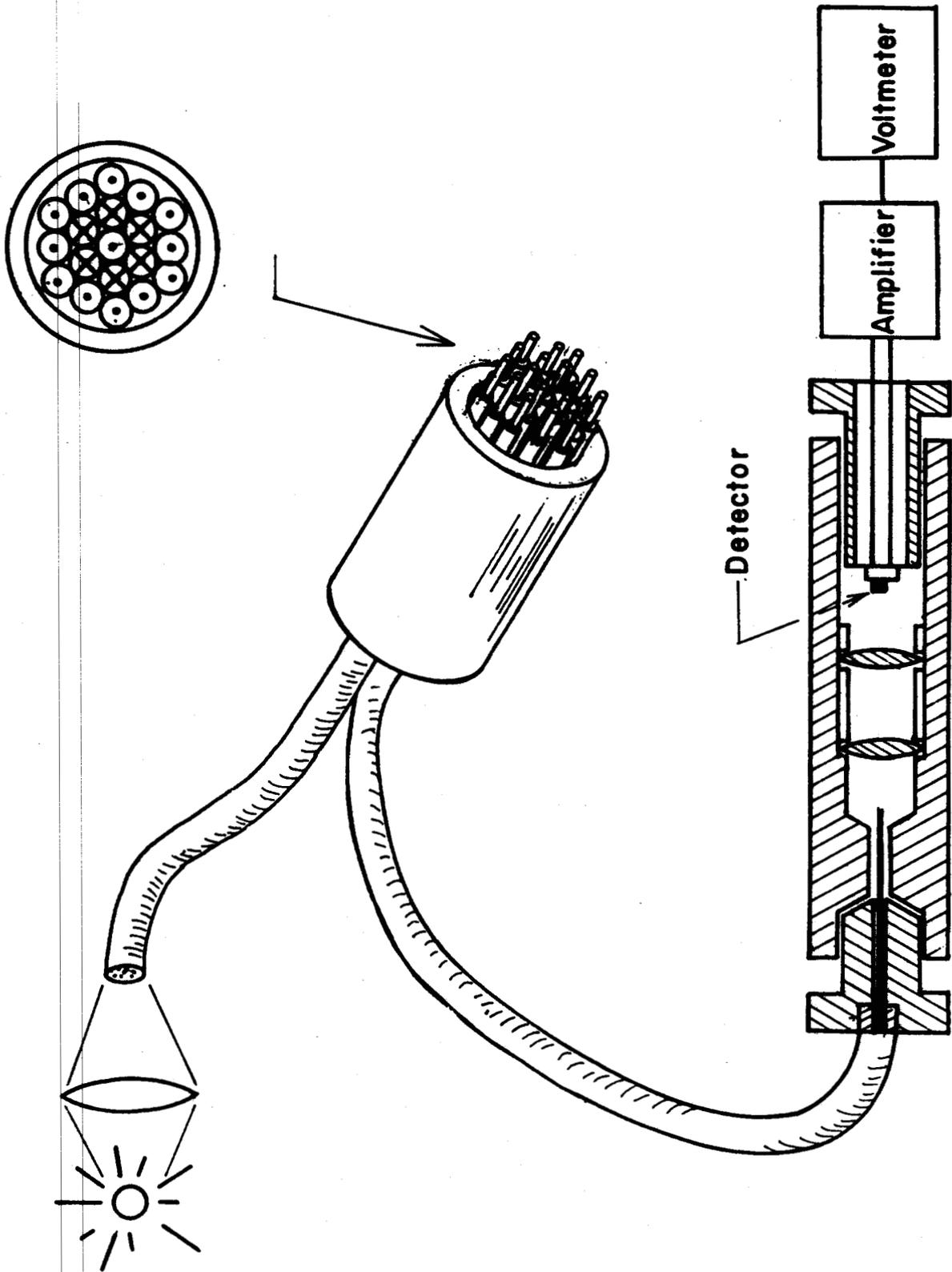


FIGURA II-4

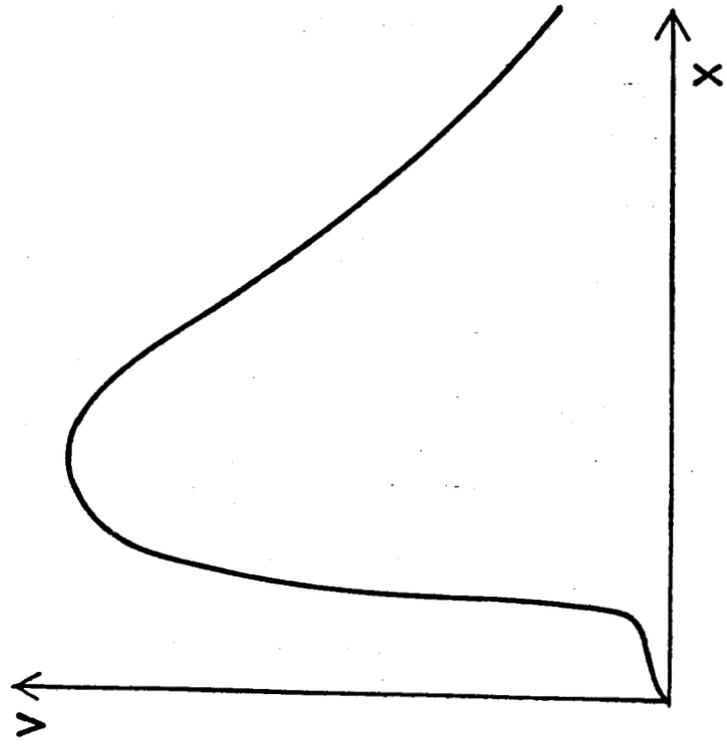
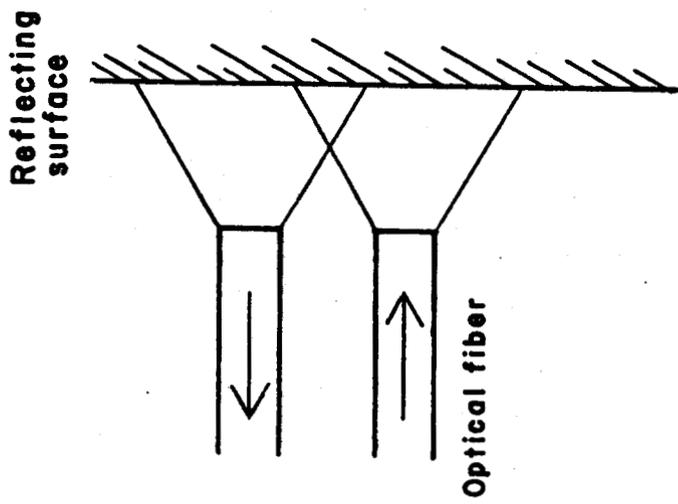
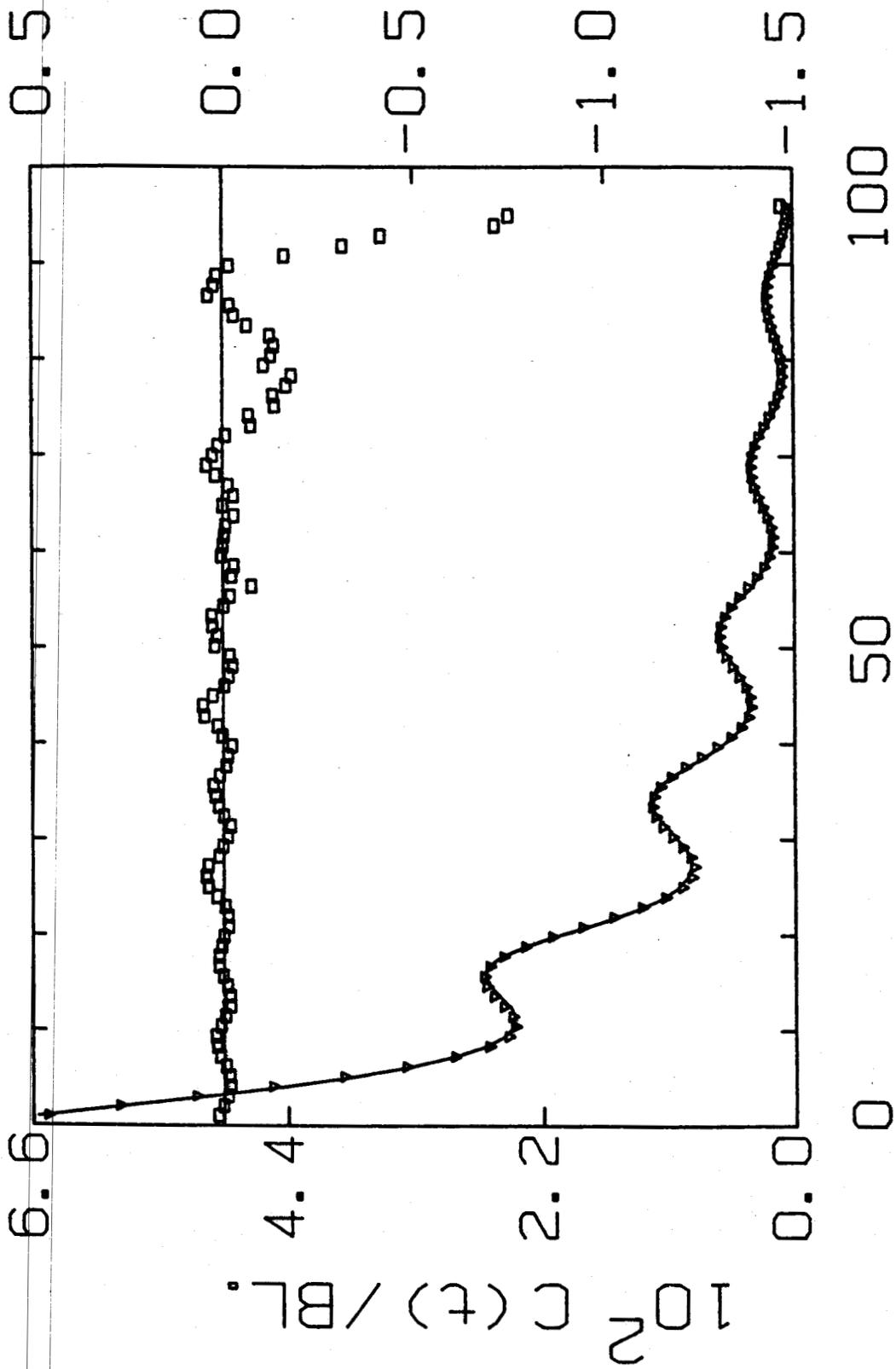


FIGURA II-5

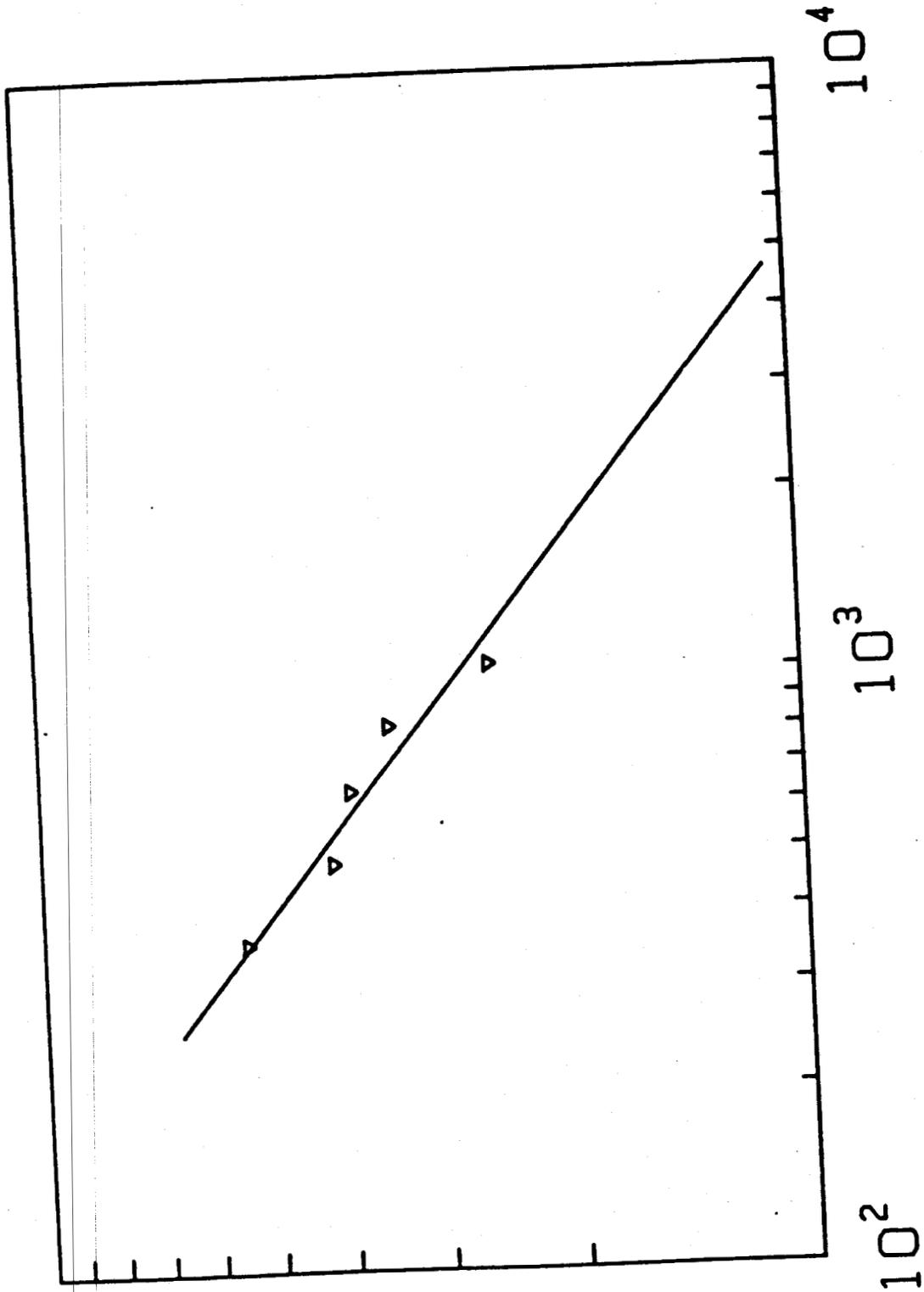
Relative Deviation (%)



Channel Number

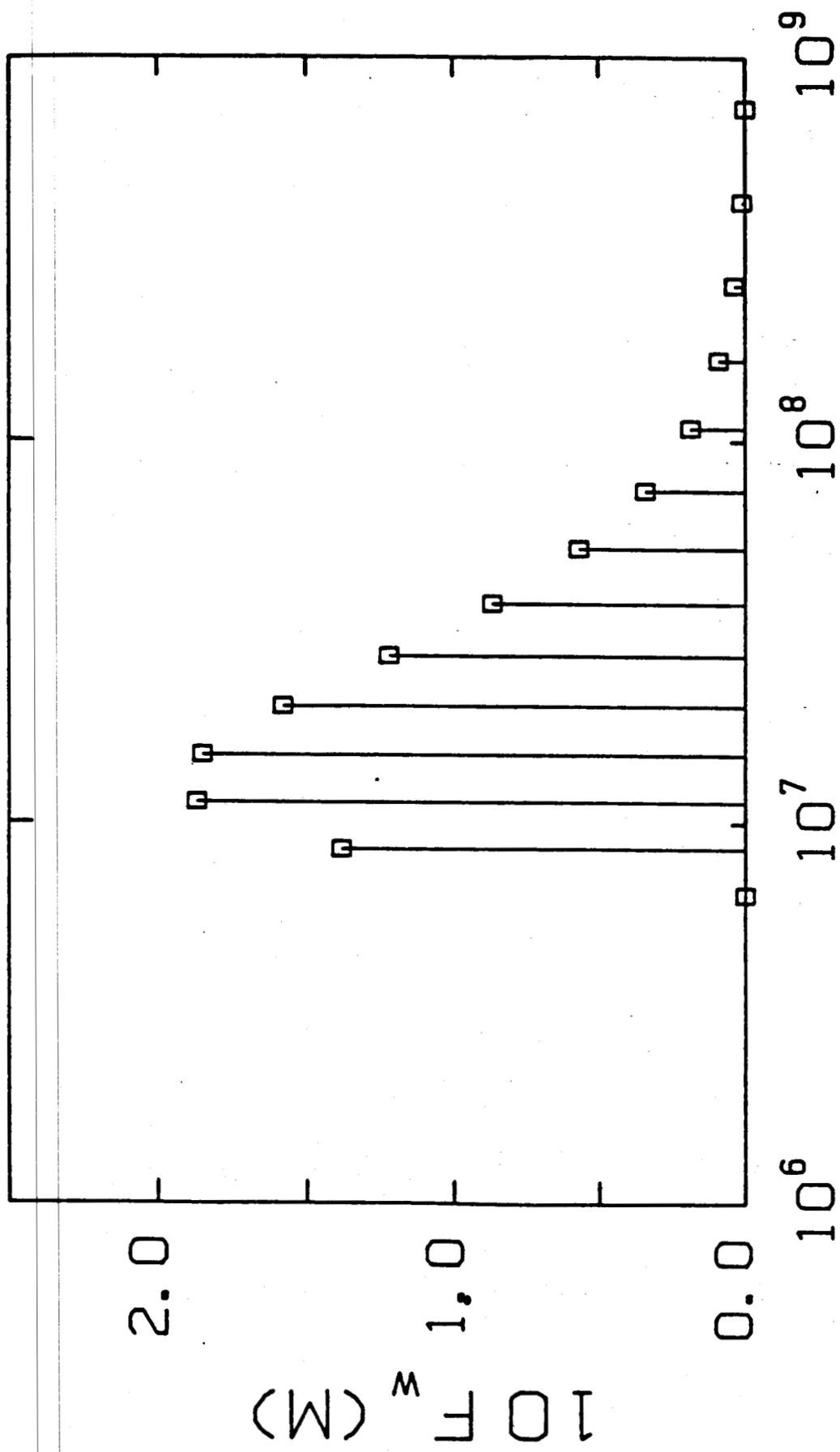
FIGURA II-6

Sedimentation
(Arbitrary Units)



Γ_i

FIGURA II-7



M (dalton)

FIGURA II-8

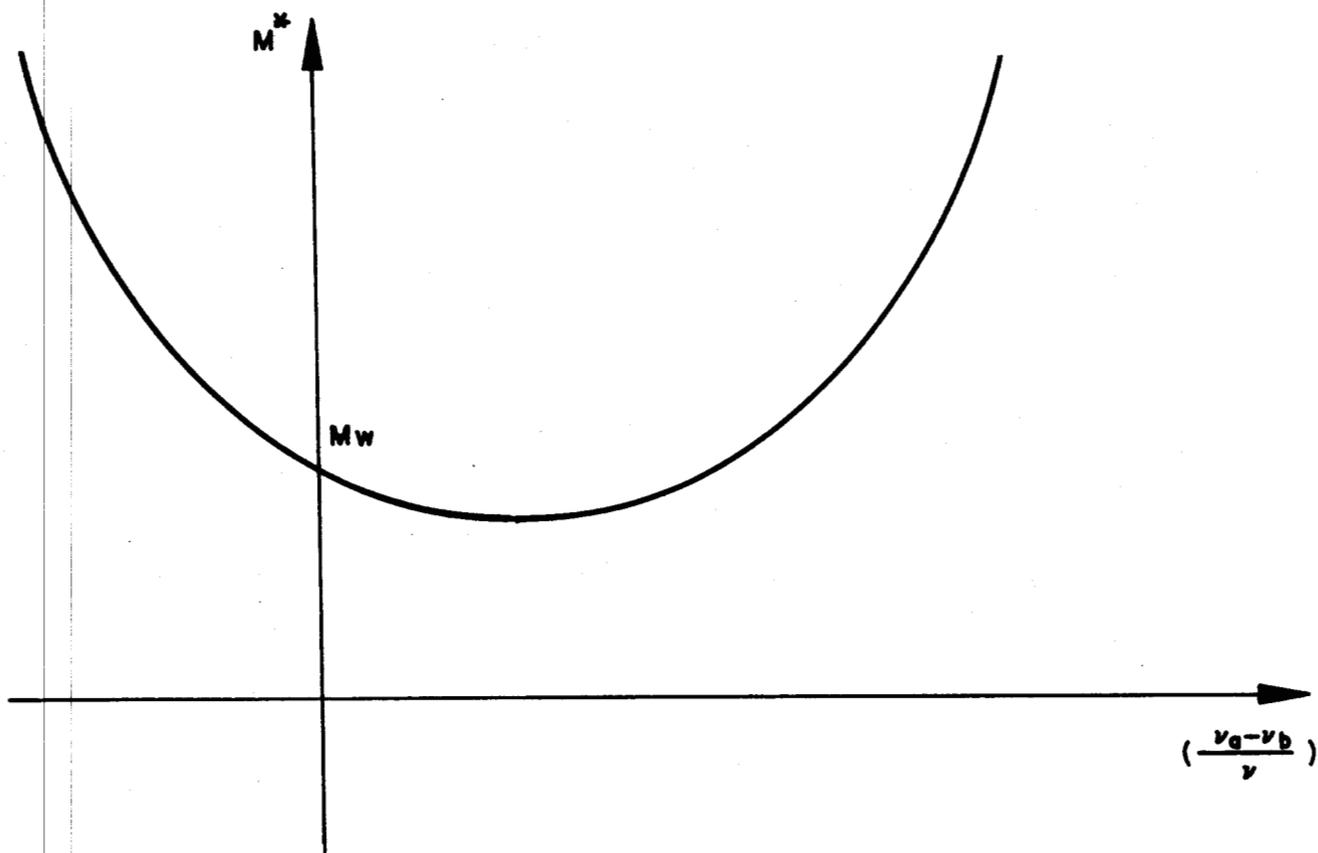


FIGURA III-1

El peso molecular aparente tiene un comportamiento parabólico en la variable $(v_a - v_b/v)$. El valor de la ordenada al origen es el peso molecular M_w .

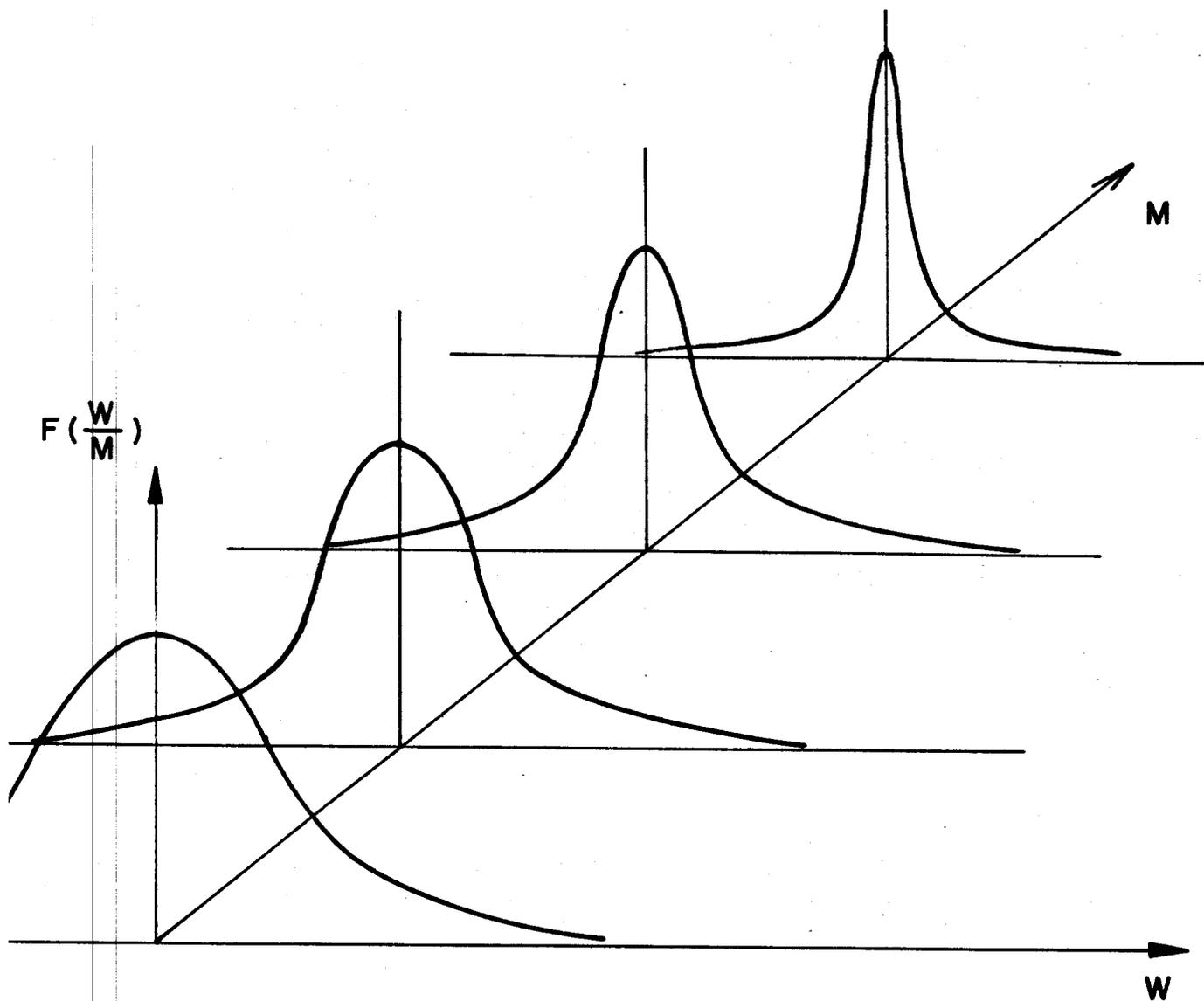


FIGURA III-2

**Se muestra la función de distribución de la composición química
para diferentes valores del peso molecular.**

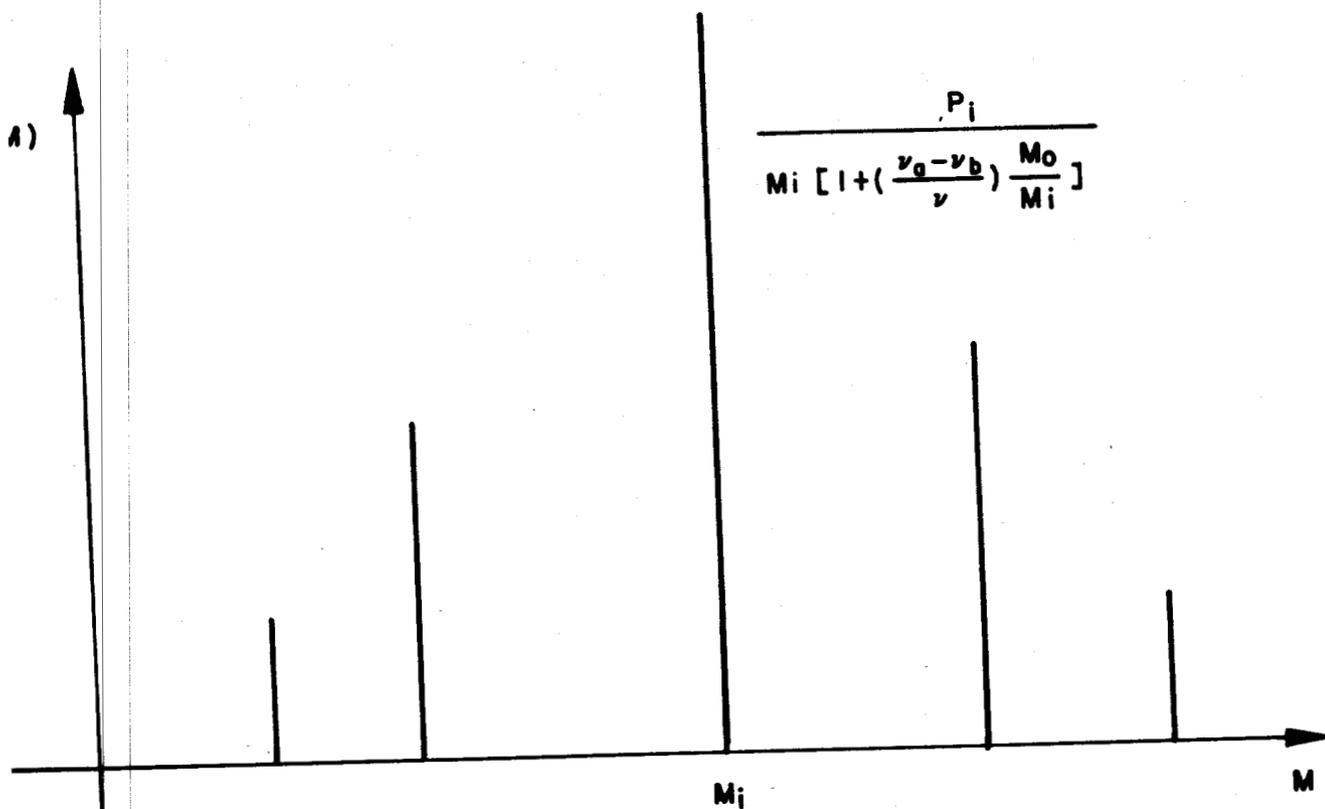


FIGURA III-3

La función de distribución de pesos moleculares se vuelve mas angosta debido a los efectos de la polidispersidad en la composición química.

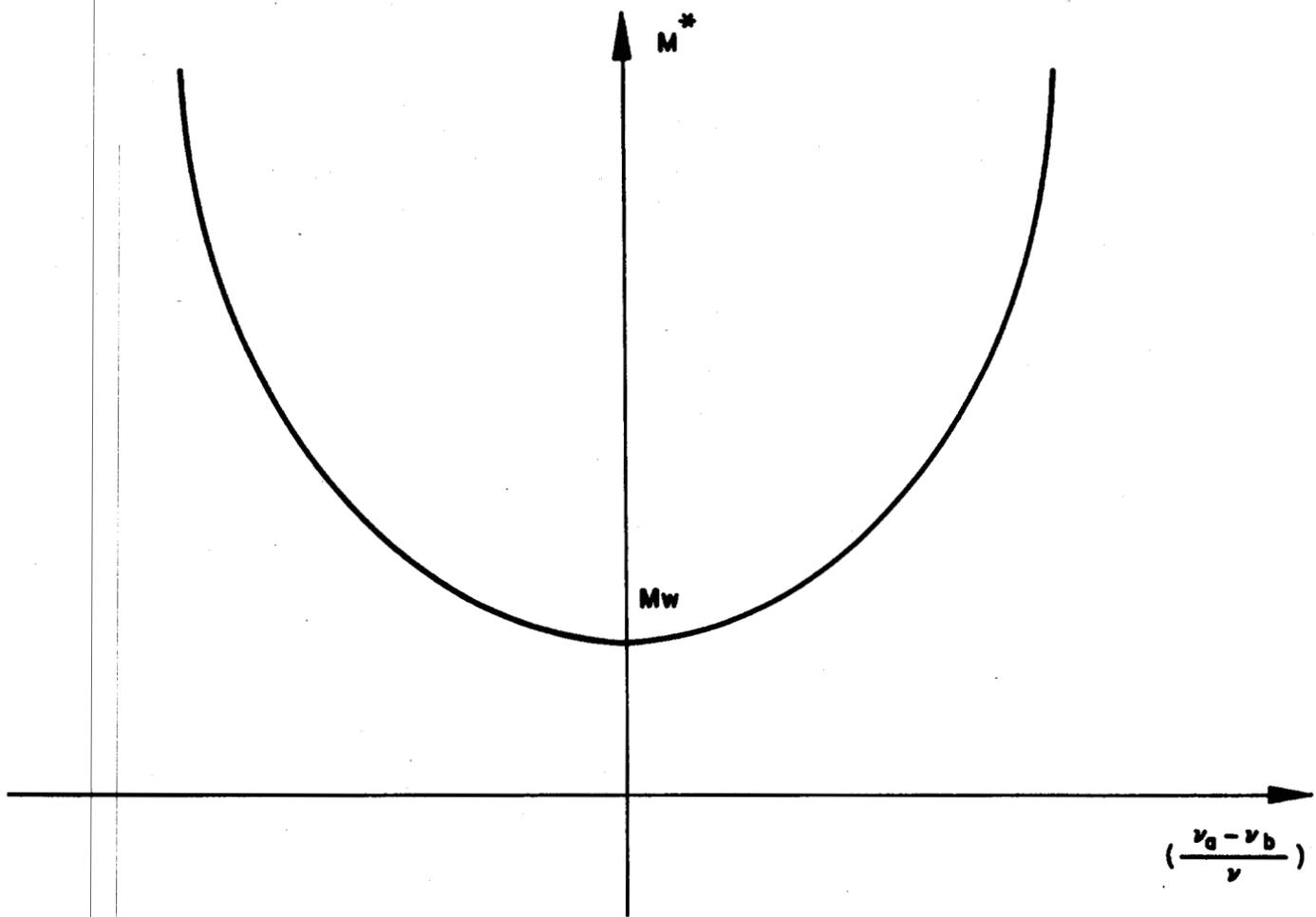


FIGURA III-4

**Si la composición química no depende del grado de conversión,
la parábola es simétrica respecto al eje vertical.**

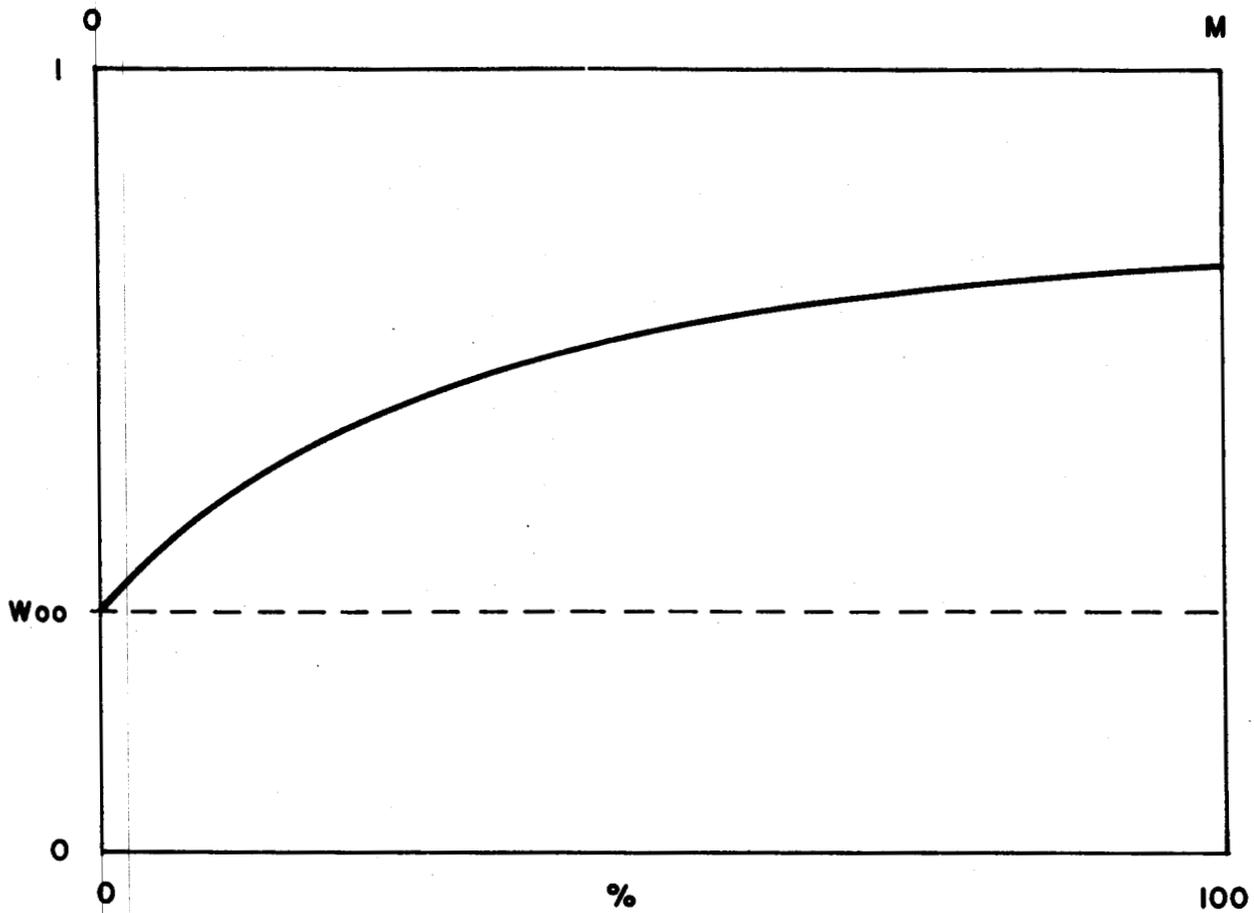


FIGURA III-5

La composición química media del polímero depende del grado de conversión; a conversión cero la composición media es W_{00} y cambia conforme sucede la copolimerización.

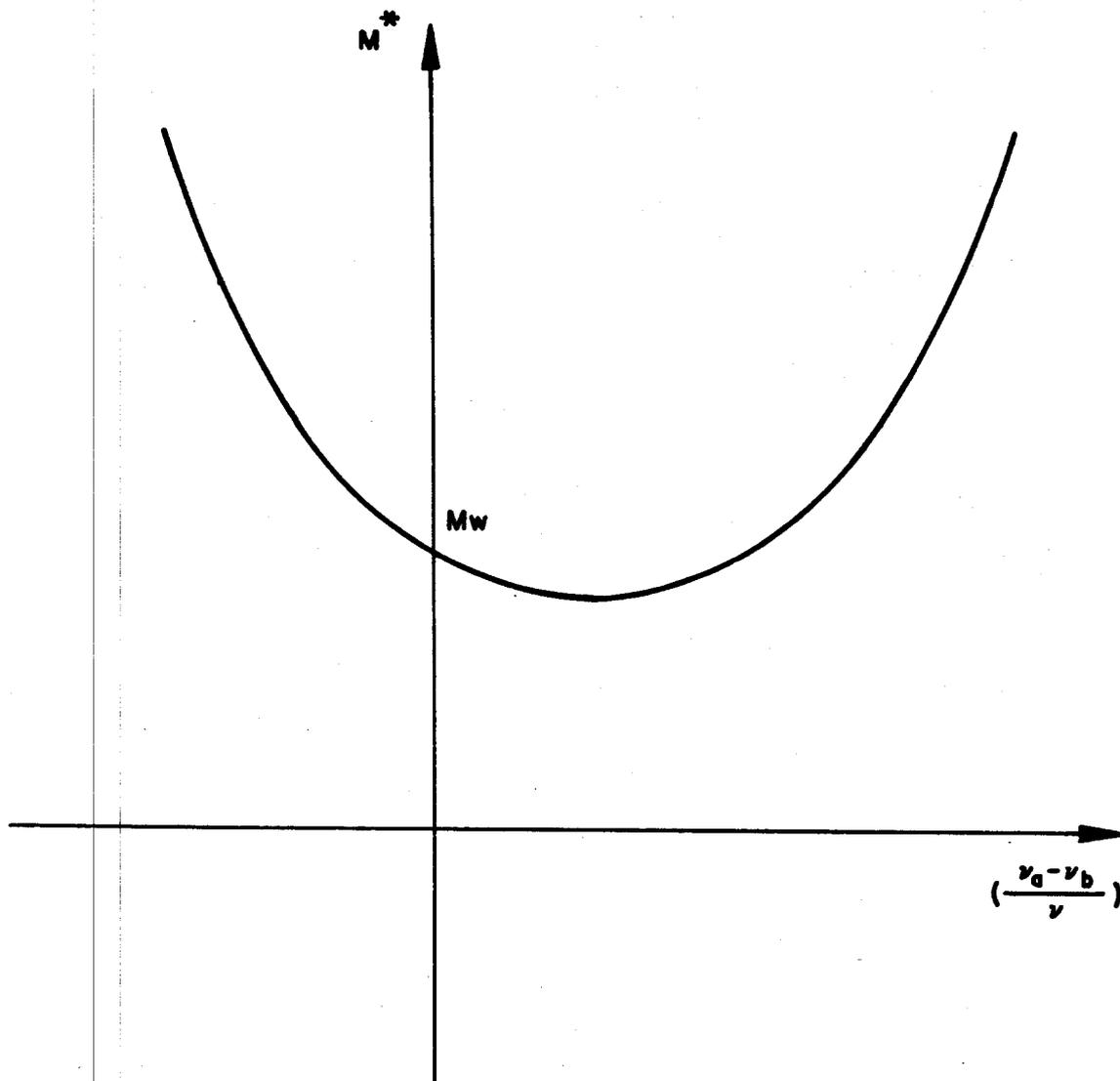


FIGURA III-6

En el caso de que la composición química media depende del grado de conversión, la parábola se corre a lo largo del eje horizontal.

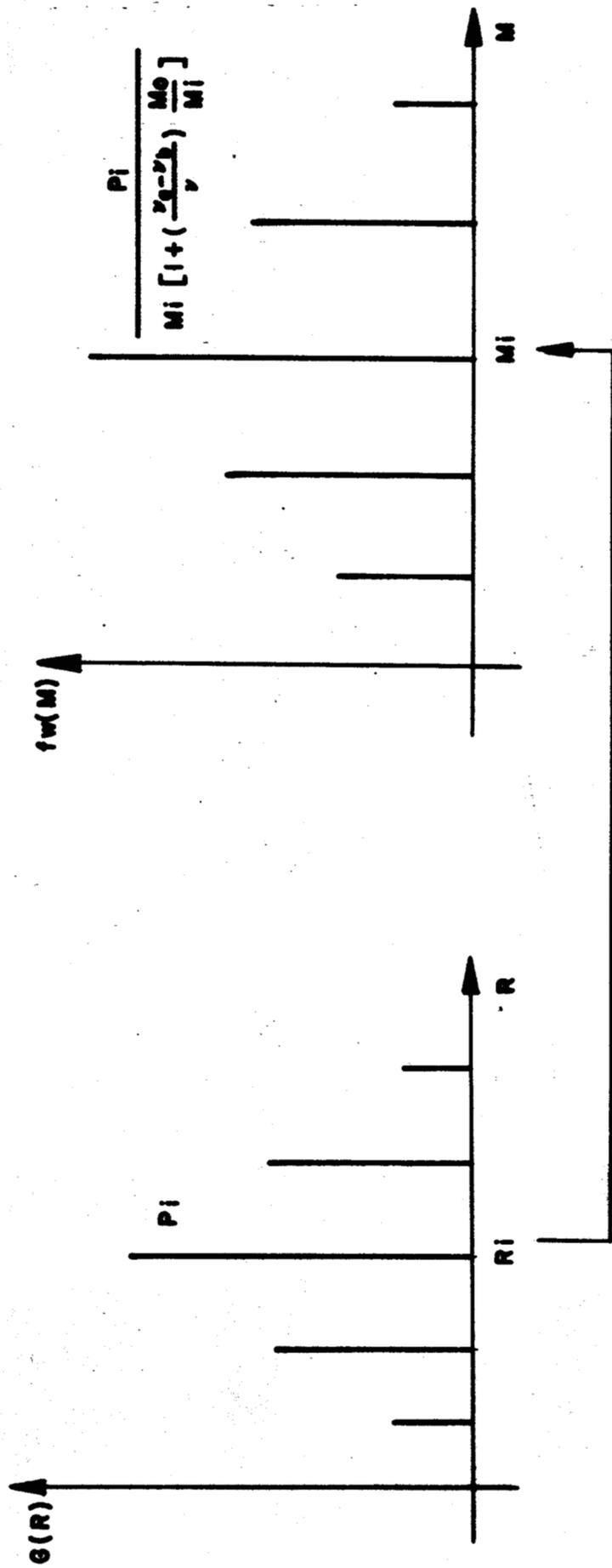


FIGURA III-7

Se requiere un mapeo de la función de distribución de ancho de líneas a la función de distribución de pesos moleculares. El mapeo de la altura ya ha sido efectuado, solo resta mostrar como obtener M_i a partir de R_i .

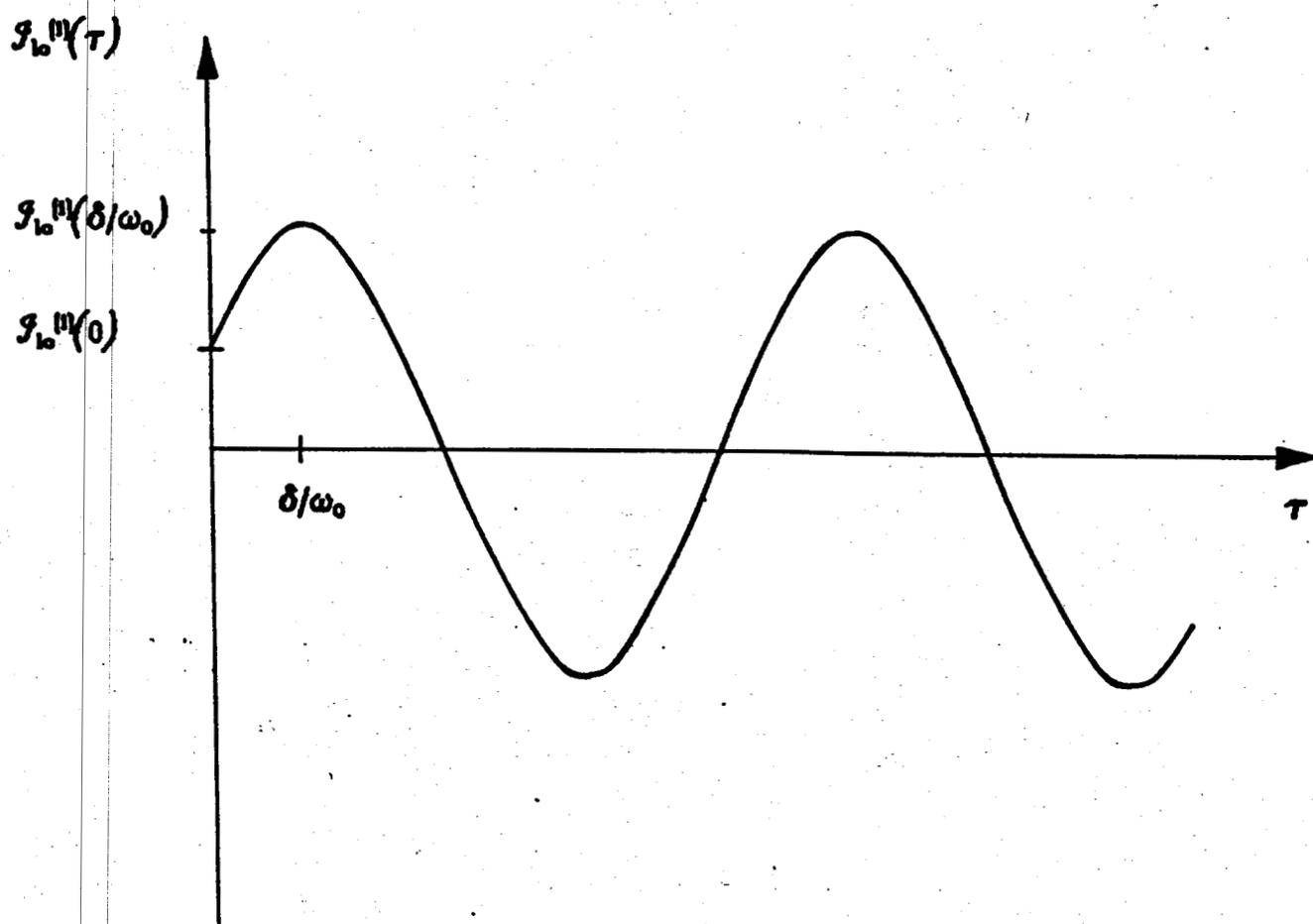


FIGURA IV-1

Se muestra la función de correlación cruzada (sin línea base) del campo eléctrico dispersado y de la señal la cual produce la excitación externa. La diferencia de fase puede ser obtenida del máximo de la función de correlación.

A partir de los valores de $S_{10}^{11}(0)$ y de $S_{10}^{11}(\delta/\omega_0)$ podemos obtener los módulos M^+ y M^{**} .