



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA

MICRO-REOLOGÍA ÓPTICA
TRASLACIONAL Y ROTACIONAL DE
TRAZADORES COLOIDALES EN GELES
POLIMÉRICOS ENTRECruzADOS

T E S I S

que para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias (Física)

Presenta:

Fis. Carlos Gutiérrez Sosa

Tutor:
Dr. Pedro Díaz Leyva

Luis Fernando Rojas Ochoa
Presidente del Jurado

Ciudad de México, 23 de mayo de 2018

Catalina Haro Pérez
Vocal del Jurado

Pedro Díaz Leyva
Secretario del Jurado



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00062

Matrícula: 2143807561

Micro-reología Óptica
Traslacional y Rotacional de
Trazadores Coloidales en
Geles Poliméricos
Entrecruzados

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 23 del mes de mayo del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. LUIS FERNANDO ROJAS OCHOA
DRA. CATALINA ESTER HARO PEREZ
DR. PEDRO DIAZ LEYVA



CARLOS GUTIERREZ SOSA
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

DE: CARLOS GUTIERREZ SOSA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. LUIS FERNANDO ROJAS OCHOA

VOCAL

DRA. CATALINA ESTER HARO PEREZ

SECRETARIO

DR. PEDRO DIAZ LEYVA

A Yahvé por el don de la vida...

Agradecimientos

Agradezco a mi familia, a mi papá Carlos Gutiérrez, a mi mamá Amada Sosa. Gracias por todo su esfuerzo de labor que han realizado para brindarme educación académica, gracias por su amor y por los valores que me han inculcado. A mis hermanos Noé y Lenin por todos los momentos que hemos pasado juntos, por su amistad y motivación en mi vida.

A la UAM que ha sido mi casa en mi vida universitaria, a mis profesores por compartirme sus conocimientos, por su dedicación siempre constante y por su amistad. A mi director de tesis Dr. Pedro Díaz Leyva por compartirme sus conocimientos, por su tiempo, paciencia, consejos, pero sobre todo por su amistad. A todos mis amigos de la UAM. A mis amigos de generación, Omar Vergara, Jairo Villafuerte, Anuar Sánchez, Armando Ayala, Nelly González. A Patricia Cruz González y Lidia González por gran amistad. A Luis Daniel Vargas Sánchez por su amistad y apoyo.

Al Instituto de Química de la UNAM por las fotografías de microscopía electrónica, a la Dra. Anna Kózina y a Aldo Torre Valenzuela. Al Dr. Rodrigo Sánchez García. Al proyecto SEP CONACyT Ciencia Básica 2015 256599, al proyecto CONACyT (Fronteras de la Ciencia 2015-02-1450) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada ya que por medio de ella me ha sido posible solventar mis estudios de posgrado y llevar a cabo este trabajo.

A todos ustedes, muchas gracias...

Resumen

En el presente trabajo se estudia el comportamiento dinámico de partículas coloidales ópticamente anisotrópicas confinadas dentro de geles de poliacrilamida, esto a través de la técnica de dispersión dinámica depolarizada de luz. El objetivo es estudiar las propiedades reológicas de los geles (módulos de viscosidad y elasticidad) por medio de la dinámica (movimientos de translación y rotación) de las partículas que actúan como trazadoras a medida que el grado de rigidez del gel aumenta. Los módulos de elasticidad $G'(\omega)$ y de viscosidad $G''(\omega)$ son medidos a partir de la dinámica translacional (desplazamiento cuadrático medio translacional $W(t)$) y rotacional (desplazamiento cuadrático medio orientacional $\Omega(t)$) de las partículas. Los geles poliméricos han sido preparadas en el laboratorio por el método de polimerización entrecruzado mientras que las partículas de cristal líquido han sido sintetizadas por el método de emulsificación y polimerización. Asimismo se propone un modelo viscoelástico (Modelo Isotrópico de Kelvin-Voigt) para explicar las diferencias observadas en los módulos viscoelásticos medidos por ambas dinámicas.

Índice general

Índice de figuras	xI
Índice de tablas	xv
1. Introducción	1
1.1. Sistemas coloidales	1
1.2. Medios viscoelásticos y geles poliméricos	3
1.3. Dispersión de luz	4
1.4. La Micro-reología como una herramienta para caracterizar materiales	6
2. Desarrollo Teórico	7
2.1. Teoría de dispersión de luz	7
2.1.1. Introducción	7
2.1.2. Dispersión de luz	7
2.1.3. Dispersión de luz en sistemas coloidales discretos	10
2.1.4. Sistemas diluidos	11
2.1.5. Sistemas concentrados	12
2.2. Dispersión Dinámica de Luz	13
2.2.1. Introducción	13
2.2.2. Funciones de correlación en dispersión dinámica de luz	16
2.2.3. Dispersión dinámica de luz: partículas isotropas	18
2.2.4. Dispersión dinámica depolarizada de luz: partículas anisotropas	19
2.2.5. Funciones intermedias de dispersión	27
2.2.6. Sistemas no ergódicos	29
2.3. Micro-reología translacional y rotacional de trazadores coloidales	40
2.3.1. Estimación del módulo viscoelástico de fluidos complejos	43
2.4. Modelo Isótropo	47
2.4.1. El sólido hookeano	47
2.4.1.1. Desplazamiento translacional	48
2.4.1.2. Desplazamiento rotacional	49

ÍNDICE GENERAL

2.4.1.3.	Proporción de trabajo	50
2.4.2.	El medio de Kelvin-Voigt	51
2.4.2.1.	Movimiento translacional	51
2.4.2.2.	Movimiento rotacional	53
2.4.2.3.	Razón de trabajo	54
3.	Procedimiento experimental	55
3.1.	Limpieza del material	55
3.2.	Síntesis de partículas coloidales de cristal líquido	56
3.3.	Confinamiento de partículas de cristal líquido en geles poliméricos entrecruzados	57
3.4.	Experimento de dispersión dinámica depolarizada de luz	61
4.	Resultados y discusión	67
4.0.1.	Partículas coloidales de cristal líquido RM-257 y geles poliméricos	67
4.0.2.	Funciones de correlación de campos y desplazamientos cuadráticos medios translacional y orientacional	71
4.0.3.	Módulos viscoelásticos	77
4.0.4.	Modelo	89
5.	Conclusiones y Perspectivas	93
	Bibliografía	97

Índice de figuras

2.1.	(a) Vista superior de un experimento típico de dispersión de luz. (b) Vista expandida del volumen dispersor, en él se muestra la dispersión de un elemento de volumen dV localizado en la posición \vec{r} (Adaptado de Lindner y Zemb en Neutrons, X- Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter).	8
2.2.	(a) Patrón de difracción de una suspensión de partículas coloidales al ser iluminada por una fuente de luz coherente. (b) Intensidad fluctuante observada por un pequeño detector. (c) La parte dependiente del tiempo de la función de correlación decae con una constante de tiempo t_c igual al tiempo de fluctuación típico de la luz dispersada. (Adaptado de Lindner y Zemb en Neutrons, X- Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter).	15
2.3.	Geometrías VV y VH para los polarizadores lineales en el sistema de referencia del laboratorio.	21
2.4.	Los vectores unitarios al tiempo inicial $\hat{u}(0)$ y al tiempo posterior t : $\hat{u}(t)$ apuntan a lo largo del eje de simetría del objeto dispersor anisótropo. La reorientación del objeto puede ser considerada como una trayectoria sobre la superficie de la esfera unitaria. (Adaptado de Bruce J. Berne y Robert Pecora, en “Dynamic Light Scattering”).	23
2.5.	(a) Representación esquemática de una trayectoria en el espacio fase, Γ_0 representa el estado del sistema al tiempo cero y Γ_t el estado del sistema al tiempo t . (b) Variación de la propiedad mecánica correspondiente a la trayectoria en (a). (Adaptado de Bruce J. Berne y Robert Pecora, en “Dynamic Light Scattering”).	30
2.6.	(a) Sistema de ensambles de la variable aleatoria y . (b) Promedio temporal en el k -ésimo ensamble de la variable aleatoria y	31
2.7.	(a) Desplazamiento cuadrático medio de una variable dinámica $A(t)$. El parámetro $\alpha(\omega)$ se encuentra entre 0 y 1.	45
2.8.	Representación del desplazamiento translacional sobre la partícula dentro del medio elástico en una distancia z a lo largo del eje z y desplazamiento rotacional por un ángulo Φ alrededor del eje z	48
2.9.	Representación del desplazamiento translacional sobre la partícula dentro del medio viscoelástico en una distancia z a lo largo del eje z y desplazamiento rotacional por un ángulo Φ alrededor del eje z	52

ÍNDICE DE FIGURAS

3.1. Representación esquemática de la estructura química de la molécula de cristal líquido RM 2587.	56
3.2. Representación esquemática de la estructura química del monómero acrilamida.	57
3.3. Representación esquemática de la estructura química de la molécula entrecruzadora bis acrilamida.	58
3.4. Representación esquemática de la estructura química del gel poliacrilamida.	60
3.5. Geles de poliacrilamida.	61
3.6. Representación esquemática del montaje experimental	62
3.7. Equipo de dispersión de luz 3D-DLS (LS Instruments).	65
4.1. Partículas RM 257. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).	68
4.2. Partículas RM 257. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).	68
4.3. Partículas RM 257. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).	69
4.4. Distribución de tamaños de las LCP RM 257. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).	70
4.5. Geles de poliacrilamida.	71
4.6. Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en agua medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.	72
4.7. Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 0.0\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.	72
4.8. Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 0.5\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.	73
4.9. Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 1.0\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.	73
4.10. Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 1.5\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.	74
4.11. Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 2.0\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.	74
4.12. Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 2.5\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.	75
4.13. Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 3.0\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.	75
4.14. Desplazamiento cuadrático medio translacional de LCP confinadas dentro de los diferentes sistemas.	76

4.15. Desplazamiento cuadrático medio orientacional de LCP confinadas dentro de los diferentes sistemas.	76
4.16. Módulos de viscosidad del agua medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	78
4.17. Módulos de viscosidad para la solución polimérica de acrilamida $f_{bis} = 0.0\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	79
4.18. Módulos de viscosidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 0.5\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	80
4.19. Módulos de viscosidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 1.0\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	80
4.20. Módulos de elasticidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 1.5\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	81
4.21. Módulos de elasticidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 2.0\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	81
4.22. Módulos de elasticidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 2.5\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	82
4.23. Módulos de elasticidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 3.0\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	82
4.24. Módulos de viscosidad medidos por la dinámica translacional de las LCP para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$). Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	83
4.25. Módulos de viscosidad medidos por la dinámica orientacional de las LCP para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$). Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	84
4.26. Módulos de elasticidad medidos por la dinámica translacional de las LCP para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$). Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	84
4.27. Módulos de elasticidad medidos por la dinámica orientacional de las LCP para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$). Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.	85
4.28. Módulos de viscosidad medidos por la dinámica translacional de las LCP para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref}	85

ÍNDICE DE FIGURAS

4.29. Módulos de viscosidad medidos por la dinámica orientacional de las LCP para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref}	86
4.30. Módulos de elasticidad medidos por la dinámica translacional de las LCP para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref}	86
4.31. Módulos de elasticidad medidos por la dinámica orientacional de las LCP para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref}	87
4.32. Cociente de los módulos de viscosidad medidos por ambas dinámicas para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref}	88
4.33. Cociente de los módulos de elasticidad medidos por ambas dinámicas para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref}	88
4.34. Cociente de energías usando el modelo de Kelvin-Voigt para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref}	90
4.35. Cociente de energías usando el modelo de Kelvin-Voigt para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref}	90

Índice de tablas

1.1. Sistemas coloidales formados por diferentes fases de agregación.	3
1.2. Ejemplos de medios viscoelásticos.	4
3.1. Cantidades de acrilamida y bisacrilamida puestas en los viales de 40 ml para la preparación de geles de poliacrilamida	60
4.1. Radio hidrodinámico obtenido por DDLS	69
4.2. Radio promedio de las partículas e índice de polidispersidad obtenidos por SEM. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).	70

Introducción

A nivel microscópico prácticamente todas las células presentes en los reinos vegetal y animal poseen un citoesqueleto compuesto por redes de proteínas inmersas dentro de un medio gelatinoso. Dentro del cuerpo humano los geles se pueden encontrar en el aparato digestivo dentro de las células epiteliales de la mucosa gástrica, en el respiratorio en las superficies internas de los pulmones, en el aparato reproductor femenino y masculino, en tejidos conectivos, en fluidos sinoviales que sirven de lubricación para las articulaciones del esqueleto y en la córnea de los ojos. En la industria los geles sintéticos han tenido un gran desarrollo, tal es el caso de la industria cosmética en donde se producen productos tales como shampoo, geles de cabello, cremas entre otros. En la Medicina en años recientes se han estudiado diferentes biomateriales y sus aplicaciones han reparado y remplazado tejidos. Por otro lado, los sistemas coloidales han tenido un gran impacto en el desarrollo de nuevas tecnologías y productos en la industria. Medicamentos en la actualidad están desarrollados a través de emulsiones y suspensiones coloidales, tratamientos modernos utilizan técnicas que consisten de microcapsulas coloidales las cuales liberan de forma dosificada medicamentos dentro del organismo. En la industria de alimentos el procesamiento y producción de los mismos está basado en el entendimiento de sistemas coloidales, tal es el caso de productos lácteos como la leche y yogures. En la industria cosmética, de pinturas y de materiales de construcción la ciencia de polímeros y coloides ha tenido una gran variedad de aplicaciones.

El entendimiento de las propiedades reológicas de los geles naturales en la Medicina y la Biología es de relevancia dentro de los seres vivos. El estudio dinámico de los coloides y el reológico de los geles sintéticos ha hecho posible crear nuevas tecnologías. Actualmente el autoensamblado coloidal y la producción de bio-geles ponen nuevos horizontes a la ciencia de materiales y la Medicina.

1.1. Sistemas coloidales

Los coloides empezaron a estudiarse formalmente como una disciplina científica en el siglo XIX. Francesco Selmi en 1845 estudió disoluciones turbias que consistían de sulfuros disueltos en agua y

1. INTRODUCCIÓN

disoluciones que incluían alúmina y almidón, a estas soluciones las llamó **pseudosoluciones**. En 1850 Michael Faraday estudió disoluciones compuestas por partículas de oro suspendidas en agua, sus estudios revelaron que muchas de estas disoluciones son termodinámicamente inestables y una vez que han coagulado el proceso es irreversible, algunas de sus disoluciones se encuentran aún en el museo Británico de Londres.

En 1827 el Botánico Robert Brown mientras analizaba por microscopio una suspensión de granos de polen en agua de la planta *Clarkia pulchella* observó que estos se movían aleatoriamente cambiando constantemente de dirección. Este movimiento conocido ahora como *movimiento browniano* en su honor, es el resultado de las colisiones de las moléculas del solvente circundante en contra de las partículas dispersas como causa de las fluctuaciones térmicas del medio. De esta manera el movimiento browniano probó la naturaleza molecular del medio solvente. En 1861 Thomas Graham publicó un artículo titulado “Liquid Diffusion Applied to Analysis”, en el mismo hizo una distinción entre dos clases de disoluciones: disoluciones en las que las especies disueltas son capaces de difundirse a través de una membrana y disoluciones en las que no se observó difusión. A las primeras soluciones las llamo “**crystaloides**” y a las segundas “**coloides**” (del griego *κολλά* que significa pegamento). Estas partículas conocidas actualmente como *partículas coloidales* no se difunden a través de la membrana debido a que son demasiado grandes comparadas con las dimensiones de los poros de la membrana. En 1906 Albert Einstein relacionó el movimiento browniano con los coeficientes de difusión traslacional y rotacional. Langevin en 1908 describe a las partículas coloidales como “moléculas grandes” dos años después, en 1910 Jean Baptiste Perrin en su libro titulado “Brownian Movement and Molecular Reality” ratificó experimentalmente la naturaleza molecular de un medio líquido.

Hay dos tipos de mezclas: las disoluciones y las suspensiones. Una disolución es una mezcla homogénea en la cual el material disuelto se encuentra en un estado de separación molecular y no se precipita. Una suspensión es una mezcla heterogénea en la cual el material disuelto puede precipitarse. Una suspensión coloidal está constituida por dos fases, una fase continua y una fase dispersa en menor proporción (normalmente partículas sólidas pero pueden ser cualquier otro estado de agregación) suspendida o dispersa en el medio continuo. En las suspensiones coloidales formadas por una fase líquida (fase continua) y una fase discreta (partículas) las partículas dispersoras dentro del solvente no se pueden disolver a nivel molecular ya que son más grandes que las moléculas del solvente y quedan inmersas de manera discreta en el mismo (2). El término coloide es en general usado para referirse a una mezcla de un material suspendido dentro de otro de forma que permanecen estables en el tiempo (3).

Para que una partícula sea considerada coloidal esta debe ser muy grande comparada con las dimensiones de las moléculas del solvente en el que están inmersas de manera que este sea considerado como un continuo, pero también debe ser lo suficientemente pequeña para exhibir movimiento browniano. Las suspensiones coloidales deben ser estables en intervalos de tiempos largos, de esta manera las partículas suspendidas deben ser pequeñas para no precipitarse a causa de la gravedad. Las suspensiones coloidales son también conocidas como *dispersiones coloidales* ya que un material (fase discreta) está “*disperso*” en una fase continua. El tamaño de una partícula coloidal debe ser por lo menos 10 veces el tamaño

de una molécula del solvente siendo que el tamaño mínimo de una partícula coloidal debe ser de 1 nm. El tamaño máximo de una partícula coloidal debe ser tal que esta exhiba movimiento browniano a escalas de tiempo grandes, siendo así que el tamaño máximo de una partícula coloidal debe ser de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$. En la tabla 1.1 se muestran algunos sistemas coloidales.

Fase continua	Fase dispersa	Nombre común	ejemplos
Sólido	Sólido	Dispersión sólida	Vidrios coloreados, cerámicas, caramelos
Sólido	Líquido	Emulsión sólida o gel	Queso, gelatina, cremas de helado
Sólido	Gas	Espuma sólida	Aerogeles, espuma aislante
Líquido	Sólido	Sol o dispersión	Pinturas, tinta de impresión
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa, sangre, cremas cosméticas
Líquido	Gas	Espuma	Espuma de afeitar, nata, espuma de la cerveza
Gas	Sólido	Aerosol sólido	Humo
Gas	Líquido	Aerosol líquido	Niebla, nubes, spray para pelo
Gas	Gas	Dispersión gaseosa	Atmósfera

Tabla 1.1: Sistemas coloidales formados por diferentes fases de agregación.

1.2. Medios viscoelásticos y geles poliméricos

El término polímero fue usado por primera vez por el químico sueco Jön Jacob Berzelius en 1832 para referirse a un compuesto con un peso molecular que es múltiplo del peso molecular de otro con la misma composición elemental. Marcellin Berthelot en 1863 hace la primer discusión sobre la polimerización, observó que a muchas especies químicas se les puede incorporar moléculas idénticas de manera consecutiva y que no hay límite en la longitud de la cadena que puede formarse por este proceso. En 1826 Faraday demostró que el caucho es un hidrocarburo con una razón C:H de 6,812. En 1879 Bouchardat demostró que el caucho hevea puede ser reconstruido después de una pirólisis. Willians en 1860 concluyó que el calor rompe un cuerpo polimérico en componentes que guardan una simple relación con el hidrocarburo original.

La polimerización es el enlace de pequeñas moléculas llamadas monómeros para formar una cadena larga molecular polimérica ó macromolécula. Los polímeros lineales son cadenas longitudinales formadas

1. INTRODUCCIÓN

por el enlace consecutivo de las moléculas monómero. Los polímeros entrecruzados están formados por el enlace de polímeros lineales a través de moléculas entrecruzadoras o enlazantes. Una gel es una red polimérica entrecruzada que absorbe el medio líquido en el que se encuentra inmersa. El líquido previene el colapso de la red polimérica en una masa compacta y la red retiene al líquido.

Naturales	Sintéticos
Gel de aloe vera	Geles de silicón
Geles enzimáticos producidos por algunas especies	Geles de acrilamida
Miel	Geles de Hidroxietilmetacrilato
Resina	Geles de metacrilato sódico
Arcilla	Geles de alcohol polivinílico
Secreciones mucosas	Geles de polidimetilaminoetil metacrilato

Tabla 1.2: Ejemplos de medios viscoelásticos.

Un gel es un estado de la materia que no es líquido ni sólido sino que presenta ambos comportamientos. A estos materiales se les conoce como medios viscoelásticos, materiales blandos ó materiales suaves. Existen innumerables sistemas biológicos que presentan un comportamiento viscoelástico, los geles poliméricos sintéticos sirven como modelo de estudio para investigar el comportamiento de sistemas biopoliméricos.

1.3. Dispersión de luz

La radiación eletromagnética es una fuente mensajera de información ya que por medio de ella podemos investigar la naturaleza de muchos sistemas. Cuando la luz interactúa con la materia, el campo de radiación electromagnética induce momentos dipolares oscilantes en las moléculas del material. Como consecuencia de esto, dichas moléculas actúan como fuentes secundarias de radiación y dispersan luz. La luz dispersada nos aporta información acerca de la las propiedades dinámicas de los materiales así como información estructural. Los cambios de frecuencia, la distribución angular, la polarización y la intensidad de luz dispersada son determinados por el tamaño de las moléculas del material, forma y el tipo de interacción molecular (4).

La radiación ultravioleta, visible, infrarroja y de micro-ondas ha proporcionado información detallada acerca de los niveles de energía electrónicos, vibracionales y rotacionales de las moléculas y

ha permitido determinar estructuras moleculares complejas. La espectroscopía de radiofrecuencia y la difracción de rayos X han jugado un papel importante en determinación estructural de sólidos y macromoléculas biológicas. La luz dispersada es una herramienta que se usa en la actualidad para sondear la estructura molecular así como la dinámica de muchos sistemas tales como emulsiones, suspensiones coloidales, cristales líquidos, geles, soluciones biológicas, dispersiones de microorganismos y virus, soluciones poliméricas entre otros.

Los estudios experimentales de dispersión de luz datan desde 1869 con Tyndall en sus trabajos sobre dispersión de luz por aerosoles. En 1881 Rayleigh se interesó por la dispersión debida a ensambles de partículas no interactuantes y presentó una teoría aproximada para partículas de forma arbitraria y tamaño teniendo un índice de refracción relativo al medio igual a uno. En 1899 explicó el color azul del cielo como una consecuencia de la dispersión preferencial del azul por las moléculas de la atmósfera. Considerando a cada elemento dispersor del medio como un dipolo oscilador independiente y teniendo en cuenta las relaciones fijas de fase entre las ondas dispersadas desde diferentes puntos de la misma partícula, en 1918 Rayleigh derivó la expresión completa para esferas de tamaño arbitrario. Debye y Gans en 1925 hicieron extensas contribuciones a la teoría de partículas grandes de Rayleigh y extendieron los cálculos a partículas de forma no esférica. Mie en 1908 y Debye independientemente en 1909 encontraron la solución completa al tratamiento de partículas esféricas grandes con índice de refracción diferente de uno.

La teoría desarrollada por Rayleigh aplicada a líquidos no tuvo éxito ya que la intensidad dispersada por éstos fue menor por más de un orden de magnitud. Este efecto fue correctamente atribuido a la interferencia destructiva entre las ondas dispersadas por diferentes moléculas, sin embargo, los medios para calcular la extensión de esta interferencia no fueron conocidos en aquel tiempo. Smoluchowski en 1908 y Einstein en 1910 salvaron elegantemente esta dificultad considerando al líquido como un medio continuo en el cual las fluctuaciones térmicas producen inhomogeneidades locales y por lo tanto fluctuaciones de densidad y concentración. De acuerdo a esta teoría, la intensidad de luz dispersada puede ser calculada a partir de las fluctuaciones cuadráticas medias de densidad y concentración, las cuales a su vez pueden ser determinadas a partir de datos macroscópicos tales como la compresibilidad isotérmica y la dependencia en la concentración de la presión osmótica. De esta manera la intensidad de la luz dispersada puede obtenerse sin considerar la estructura molecular detallada del medio.

El estudio de la anisotropía molecular óptica sobre la intensidad, la dependencia angular, y las características de la polarización de la luz dispersada fue realizado por Gans en 1921 y Cabannes en 1929. Zernike y Prins en 1927 estudiaron la dispersión de luz de un sistema de partículas cuyas posiciones están correlacionadas en conexión con la teoría de difracción de rayos X de líquidos. Debye y Zimm desarrollaron la teoría de dispersión de luz como un método para estudiar pesos moleculares, tamaños, formas e interacciones moleculares de suspensiones macromoleculares. Pecora en 1969 mostró que la distribución de frecuencias de la luz dispersada por soluciones macromoleculares podría usarse para estudiar el movimiento rotacional y la flexión de las moléculas así como para obtener valores del coeficiente de difusión. En este mismo año Cummins, Knable y Yeh usaron la técnica de mezclado óptico

para estudiar la dispersión en suspensiones diluidas de esferas de poliestireno. El trabajo de P. N. Pusey y W. van Megen (encaminado en obtener funciones de correlación de intensidad de luz dispersada) en 1989 (5) sobre *Dispersión dinámica de luz en medios no ergódicos* abrió el camino al estudio de materiales suaves.

1.4. La Micro-reología como una herramienta para caracterizar materiales

La Micro-reología es una técnica que permite medir las propiedades reológicas de un medio viscoelástico a través de la dinámica de partículas introducidas dentro de él. La dinámica de las partículas producida por el movimiento browniano es obtenida por las técnicas de Espectroscopía de Onda Difusiva (DWS), Dispersión Dinámica Depolarizada de Luz (DDLS), Dispersión Dinámica de Luz (DLS) o Rastreo de Partículas por Videomicroscopía Óptica Digital (DOVM). Los inicios de la micro-reología fueron establecidos por T. G. Mason y D. A. Weitz en 1995 (6). Ellos presentaron una nueva forma de hacer reología a través de un método experimental que permite medir módulos viscoelásticos de fluidos complejos por medio de la dinámica de partículas inmersas dentro del medio a estudiar, para ello generalizaron la ecuación de Stokes-Einstein usando la ecuación de Langevin translacional y usaron dispersión dinámica de luz para sondear la dinámica de las partículas. En su trabajo estudiaron soluciones poliméricas usando partículas esféricas de poliestireno y confirmaron la validez experimental de esta técnica usando reología mecánica. Trabajos posteriores tales como el de Cardinaux *et al* en 2001 (7) estudiaron por DWS soluciones micelares gigantes usando la ecuación generalizada translacional de Stokes-Einstein y compararon sus resultados con medidas mecánicas. Z. Cheng y T. G. Mason en 2003 en su trabajo *Micro-reología de difusión rotacional* (8) presentaron la ecuación generalizada de Stokes-Einstein para el caso rotacional usando la ecuación de Langevin en su versión rotacional. B. R. Dasgupta *et al* en 2005 (9) estudiaron por DDLS, DWS, DOVM y reología mecánica, soluciones de poliacrilamida usando esferas de poliestireno como trazadores.

Hasta aquí todos los trabajos estuvieron encaminados en obtener módulos viscoelásticos de soluciones poliméricas a bajas concentraciones usando la ecuación generalizada de Stokes-Einstein translacional o rotacional. En el caso de medios no ergódicos tales como geles poliméricos entrecruzados se han publicado trabajos como los de Jacques *et al* (10) en los que se ha usado la corrección no ergódica de Pusey y van Megen (5) pero solo encaminados en la dinámica translacional. El estudio de medios no ergódicos a través de la dinámica rotacional fue presentada por Díaz-Leyva *et al* (11). En el trabajo de tesis doctoral de Díaz-Leyva (12) se observan diferencias en los módulos viscoelásticos de geles entrecruzados de poliacrilamida medidos por difusión translacional y rotacional. Los módulos viscoelásticos medidos por dinámica rotacional son mayores que los medidos por la dinámica translacional para grados de entrecruzamiento mayores a 1.5. En este trabajo estudiamos experimentalmente el mismo sistema y explicamos las diferencias a través de un modelo isótropo.

2.1. Teoría de dispersión de luz

2.1.1. Introducción

En un experimento de dispersión de luz un medio dispersor (tal como una suspensión de partículas coloidales o una solución de polímeros o surfactantes) es iluminado por una fuente de luz monocromática coherente. La radiación dispersada causada por las fluctuaciones del índice de refracción del medio dispersor, es detectada por un detector óptico puesto a un ángulo de dispersión θ y la intensidad de la radiación dispersada $I(\theta, t)$ es medida. Existen dos tipos de experimentos de dispersión de luz: Dispersión estática de luz (SLS por sus siglas en inglés) y Dispersión dinámica de luz (DLS por sus siglas en inglés).

En dispersión estática de luz se mide la dependencia angular del promedio de intensidad de luz dispersada por el medio dispersor, y el análisis de datos proporciona información estructural. Para el caso de sistemas diluidos (sistemas en los que la dispersión múltiple es despreciable), SLS proporciona la forma de las partículas dispersoras (factor de forma). Para el caso de sistemas concentrados, SLS proporciona información relativa a la disposición espacial media de las partículas dispersoras en el medio (correlaciones posicionales) (13). La dispersión dinámica de luz analiza la dependencia temporal de las fluctuaciones de intensidad de la radiación dispersada, para el caso de sistemas diluidos DLS proporciona la distribución de tamaños de partículas (incluyendo el índice de polidispersidad) y proporciona información dinámica (desplazamiento cuadrático medio translacional y orientacional) enlazada al movimiento de las partículas dispersoras.

2.1.2. Dispersión de luz

Consideramos un medio dispersor no magnético, no conductor, ni absorbente, el cual es radiado por una onda plana electromagnética polarizada perpendicularmente al plano dispersor Figura (2.1) (a), el

2. DESARROLLO TEÓRICO

campo eléctrico incidente está dado por:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \hat{n}_i E_0 \exp(i(\vec{q}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)) \quad (2.1)$$

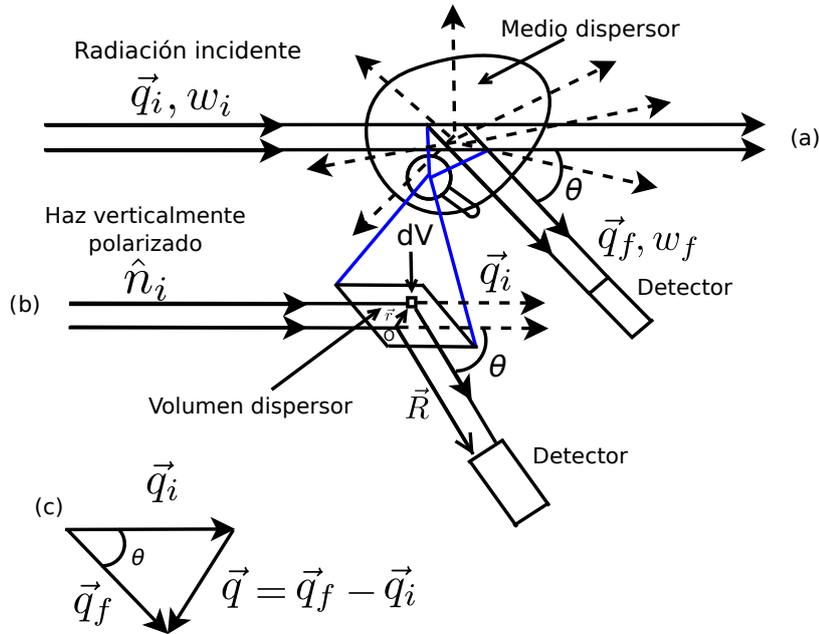


Figura 2.1: (a) Vista superior de un experimento típico de dispersión de luz. (b) Vista expandida del volumen dispersor, en él se muestra la dispersión de un elemento de volumen dV localizado en la posición \vec{r} (Adaptado de Lindner y Zemb en Neutrons, X- Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter).

En donde \hat{n}_i es un vector unitario en la dirección del campo eléctrico incidente, E_0 es la amplitud del campo \vec{q}_i es el vector de propagación de magnitud $|\vec{q}_i| = 2\pi/\lambda$ donde λ es la longitud de onda de la luz incidente y ω_i es la frecuencia angular. En el proceso de dispersión se asume que:

1. Pocos fotones son dispersados por el medio dispersor, y la probabilidad de dispersión múltiple es despreciable.
2. La aproximación de Rayleigh-Gans-Debye equivale a suponer que el haz incidente no es alterado significativamente por el medio dispersor.
3. Los cambios de frecuencias (o energías) durante el proceso de dispersión son despreciables (Dispersión cuasielástica)

Se considera al medio con una constante dieléctrica local dada por:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 I + \delta\varepsilon(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

En donde $\varepsilon(\vec{r}, t)$ es el tensor de fluctuación de la constante dieléctrica en la posición \vec{r} (respecto al origen O de la Figura (2.1) (b)) y al tiempo t , ε_0 es la constante dieléctrica promedio del medio e I es el tensor unitario de segundo rango. Los campos totales en un punto arbitrario dentro del medio dispersor están dados por:

$$\vec{E} = \vec{E}_i + \vec{E}_s \quad (2.3)$$

$$\vec{D} = \vec{D}_i + \vec{D}_s \quad (2.4)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_i + \vec{H}_s \quad (2.5)$$

Donde $(\vec{E}_i, \vec{D}_i, \vec{H}_i)$ y $(\vec{E}_s, \vec{D}_s, \vec{H}_s)$ son los campos iniciales y dispersados respectivamente. Dichos campos satisfacen las ecuaciones de Maxwell. Las ecuaciones de Maxwell para los campos dispersados por el medio descrito son:

$$\nabla \times \vec{E}_s = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}_s}{\partial t} \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \vec{H}_s = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}_s}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}_s = 0 \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}_s = 0 \quad (2.9)$$

Resolviendo las ecuaciones anteriores (14, 15) se obtiene la amplitud del campo de radiación dispersada $\vec{E}_s(\vec{R}, t)$ en la posición \vec{R} del detector al tiempo t .

$$dE_s(\vec{R}, t) = -\frac{k^2 E_0}{4\pi R} \exp(i(kR - wt)) \left(\frac{\varepsilon(\vec{r}, t) - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \right) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (2.10)$$

En donde ε_0 es la constante dieléctrica promedio del medio, V es el volumen dispersor o volumen iluminado y \vec{q} es el vector de onda de dispersión definido como la diferencia entre los vectores de propagación dispersado e incidente (Figura (2.1) (c)):

$$\vec{q} = \vec{q}_i - \vec{q}_f \quad (2.11)$$

Las magnitudes de \vec{q}_i y \vec{q}_f son $(2\pi n)/\lambda_i$ y $(2\pi n)/\lambda_f$ respectivamente, donde λ_i y λ_f son las longitudes de onda en el vacío de la radiación incidente y dispersada y n es el índice de refracción del medio

2. DESARROLLO TEÓRICO

dispersor. El ángulo entre los vectores de propagación \vec{q}_i y \vec{q}_f es el ángulo de dispersión θ . De la Figura (2.1) (c)) la magnitud del vector \vec{q} está dada por:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.12)$$

Dado que la dispersión es cuasielástica, la longitud de onda de la luz incidente λ_i cambia muy poco durante el proceso de dispersión por lo que:

$$|\vec{q}_i| \cong |\vec{q}_f| \Rightarrow \lambda_i = \lambda_f = \lambda \quad (2.13)$$

Luego la ecuación (2.12) queda como sigue:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.14)$$

El principio de superposición de la Electrodinámica Clásica permite comprender la Física que emana de la ecuación (2.10); esto es, esta última ecuación es vista como la suma de elementos diferenciales de amplitudes de campos dispersados $dE_s(\vec{R}, t)$ debido a cada elemento diferencial de volumen dV dentro del volumen dispersor V .

$$E_s(\vec{R}, t) = \int dE_s(\vec{R}, t) \quad (2.15)$$

Donde

$$dE_s(\vec{R}, t) = -\frac{k^2 E_0}{4\pi R} \exp(i(qR - wt)) \left(\frac{\varepsilon(\vec{r}, t) - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \right) dV \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (2.16)$$

La ecuación (2.16) es el campo radiado por un dipolo puntual oscilante. Esto es, el campo eléctrico incidente de magnitud E_0 y vector de propagación k , induce en cada elemento de volumen $dV(\vec{r})$ un momento dipolar cuyo campo de radiación oscila a una frecuencia angular w y es proporcional a $(E_0 (\varepsilon(\vec{r}, t) - \varepsilon_0) / \varepsilon_0) dV$. Si el medio dispersor es totalmente homogéneo: $\varepsilon(\vec{r}, t) = \varepsilon_0$ y no hay radiación. Así, el campo eléctrico de radiación dispersada es causado por las fluctuaciones en las propiedades dieléctricas de la muestra.

2.1.3. Dispersión de luz en sistemas coloidales discretos

Una suspensión coloidal está conformada por objetos dispersores discretos en un líquido. Consideremos a nuestro volumen dispersor V formado por N partículas. Sea $\vec{R}_j(t)$ el vector de posición del centro de masa de la partícula j , y $\vec{r}_j(t)$ el vector de posición del elemento de volumen $dV_j = d^3r_j$ dentro de la partícula j relativo a $\vec{R}_j(t)$. Entonces, el campo de radiación dado por la ecuación (2.16) queda expresado (13) por:

$$E_s(\vec{R}, t) = -\frac{E_0}{R} \text{Exp}(i(qR - wt)) \sum_{j=1}^N \iiint \Delta\rho(\vec{r}_j(t), t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)) d^3r_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)) \quad (2.17)$$

Donde:

$$\Delta\rho(\vec{r}_j, t) = \frac{k^2}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon_p(\vec{r}_j, t) - \varepsilon_L}{\varepsilon_0} \right) \quad (2.18)$$

y $\varepsilon_p(\vec{r}_j, t)$ es la constante dieléctrica local en la partícula j , ε_L es la constante dieléctrica del líquido y ε_0 es la constante dieléctrica de toda la suspensión. La cantidad $\Delta\rho(\vec{r}_j, t)$ es considerada como una medida de la densidad local del material dispersor. Se define la amplitud de dispersión $b_j(\vec{q}, t)$ de la partícula j como:

$$b_j(\vec{q}, t) = \int \int \int \Delta\rho(\vec{r}_j, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) d^3r_j \quad (2.19)$$

Por lo que la expresión para el campo de radiación por la dispersión queda:

$$E_s(\vec{R}, t) = -\frac{E_0}{R} \exp(i(qR - wt)) \sum_{j=1}^N b_j(\vec{q}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)) \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) muestra que el campo de radiación dispersado, es causado por la contribución de las longitudes de dispersión de las partículas dentro del medio. En un experimento de dispersión de luz, usualmente se mide la intensidad de luz dispersada: $I(\vec{q}, t) = |E(\vec{q}, t)|^2$. La expresión para intensidad dispersada instantánea se obtiene de la ecuación (2.20):

$$I_s(\vec{q}, t) = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\vec{q}, t) b_k^*(\vec{q}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t))) \quad (2.21)$$

Considerando que la dispersión es espacialmente isótropa en promedio, se puede obtener el promedio en el ensamble de la intensidad de luz dispersada como una función solamente del vector de dispersión \vec{q} .

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle_E = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left\langle b_j(\vec{q}, t) b_k^*(\vec{q}, t) \exp[-i\vec{q} \cdot \{\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t)\}] \right\rangle \quad (2.22)$$

2.1.4. Sistemas diluidos

En un sistema diluido las partículas están ampliamente separadas unas de otras, por lo que sus posiciones no están correlacionadas. La ecuación (2.22) puede separarse en dos términos, uno para

2. DESARROLLO TEÓRICO

$k = j$ y el segundo para $k \neq j$. Como no hay correlación, en el transcurso del tiempo la partícula j puede asumir cualquier posición sin ser afectada por la posición de las otras, se trata de eventos independientes por lo que el término para $k \neq j$ puede separarse como el producto de dos factores:

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle_E = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\vec{q}, t)|^2 \rangle + \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j \neq k}^N \langle b_j(\vec{q}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \rangle \sum_{k=1}^N \langle b_k^*(\vec{q}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k) \rangle \quad (2.23)$$

Debido a la independencia estadística sobre las posiciones de las partículas, los promedios que aparecen en el segundo término de la ecuación (2.23) se distribuyen aleatoriamente alrededor de cero, por lo que $\langle b_j(\vec{q}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \rangle = \langle b_k^*(\vec{q}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_k) \rangle = 0$. Luego la ecuación (2.23) expresa que el promedio de intensidad dispersada por un sistema diluido está dado por la suma de los promedios de intensidades dispersadas debido a cada partícula.

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle_E = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\vec{q}, t)|^2 \rangle \quad (2.24)$$

Para el caso de partículas con la misma forma geométrica: $b_j(\vec{q}, t) = b(\vec{q})$, y el promedio de intensidad dispersada es:

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle_E = \frac{E_0^2}{R^2} N |b(\vec{q})|^2 \quad (2.25)$$

Definiendo el factor de forma $P(q)$ de la partícula dispersora como una función tal que $P(q) \rightarrow 1$ cuando $q \rightarrow 0$:

$$P(q) = \frac{|b(\vec{q})|^2}{|b(0)|^2} \quad (2.26)$$

Se tiene que la ecuación (2.25) queda reescrita como:

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle_E = \frac{E_0^2}{R^2} N |b(0)|^2 P(q) \quad (2.27)$$

2.1.5. Sistemas concentrados

En una dispersión concentrada las posiciones de las partículas son cercanas unas con otras. Debido a esto, existe una correlación estadística posicional como consecuencia de las interacciones entre partículas. El promedio en el ensamble de la intensidad de luz dispersada debido al ensamble de partículas discretas es:

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle_E = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle b_j(\vec{q}, t) b_k^*(\vec{q}, t) \exp\left(-i\vec{q} \cdot \left(\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t)\right)\right) \rangle \quad (2.28)$$

Se define el factor estático de estructura $S(q)$ como sigue:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left\langle \exp \left(-i\vec{q} \cdot \{ \vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t) \} \right) \right\rangle \quad (2.29)$$

Si la forma geométrica de las partículas de nuestro ensamble es la misma entonces: $b_j(\vec{q}, t) = b(\vec{q})$ y podemos usar la ecuación (2.26) y la definición de $S(q)$ para reescribir la ecuación (2.28) como sigue:

$$\langle I_s(\vec{q}) \rangle_E = \frac{E_0^2}{R^2} N \langle |b(0)|^2 \rangle P(q) S(q) \quad (2.30)$$

En esta última ecuación, el factor de estructura representa la modificación al promedio de intensidad dispersada causada por la correlación espacial de las partículas en una dispersión concentrada. Para un sistema sin correlación espacial (sistema diluido), el factor de estructura $S(q) = 1$ y el promedio de intensidad de radiación dispersada se reduce a la ecuación (2.27).

En sistemas concentrados se define la función de distribución radial $g(R)$, la cual está asociada con la probabilidad de encontrar el centro de alguna partícula a una distancia R del centro de otra dada como referencia. La función de distribución radial es la transformada inversa de Fourier del factor estático de estructura menos uno:

$$g(R) = 1 + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty [S(q) - 1] q^2 \left(\frac{\sin(qR)}{R} \right) dq \quad (2.31)$$

Y resulta de desarrollar el factor estático de estructura dado por la ecuación (2.29):

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [g(R) - 1] R^2 \left(\frac{\sin(qR)}{qR} \right) dR \quad (2.32)$$

Para medir experimentalmente el factor de estructura de una dispersión primero se mide la intensidad de luz dispersada en un régimen diluido, después se mide la dispersión a régimen concentrado. Luego, combinando las ecuaciones (2.27) y (2.30) se obtiene $S(q)$:

$$S(q) \propto \frac{\langle I_s(q) \rangle_{E,conc} N_{dil}}{\langle I_s(q) \rangle_{E,dil} N_{conc}} \quad (2.33)$$

2.2. Dispersión Dinámica de Luz

2.2.1. Introducción

Consideramos un medio dispersor formado por una suspensión de partículas coloidales la cual es iluminada por luz coherente (Sección 1.1). Al ser iluminada la suspensión, una pantalla revela el patrón

2. DESARROLLO TEÓRICO

de difracción granular el cual fluctúa a medida que transcurre el tiempo (Figura (2.2) (a)). Dicho patrón fluctúa de una configuración a otra debido a que las posiciones de las partículas $\vec{R}_j(t)$ cambian como consecuencia del movimiento browniano. En contraste con este movimiento, las fases de las partículas ($\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)$) también cambian y la intensidad de luz dispersada se convierte en una señal aleatoria cambiante en el tiempo $I(\vec{q}, t)$ (Figura (2.2) (b)). En algunos puntos del campo lejano, las fases de luz dispersada por las partículas individuales interfieren constructivamente dando lugar a una mayor intensidad en la pantalla, en otros puntos las fases interfieren destructivamente y la intensidad es menor.

En dispersión dinámica de luz (DLS por sus siglas en inglés) la información referente al movimiento de las partículas esta codificada en la señal que proviene de las fluctuaciones de intensidad dispersada (13). Para ello se construye la función de autocorrelación temporal de intensidad dispersada:

$$\langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \quad (2.34)$$

La definición anterior compara la señal $I(\vec{q}, t)$ con una señal posterior $I(\vec{q}, t + \tau)$ para todos los tiempos de inicio t y un rango de tiempos de retardo τ . El comportamiento típico de la función de autocorrelación temporal de intensidad se muestra en la figura (2.2) (c). En el tiempo de retardo $\tau = 0$, la ecuación (2.32) se reduce a lo siguiente:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I^2(\vec{q}) \rangle \quad (2.35)$$

Para tiempos de retardo mucho mayores al tiempo típico de fluctuación de intensidad t_c , las intensidades $I(\vec{q}, t)$ y $I(\vec{q}, t + \tau)$ no están correlacionadas (son eventos independientes) y la función de autocorrelación temporal de intensidad dispersada puede separarse:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I(\vec{q}, 0) \rangle \langle I(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I(\vec{q}) \rangle^2 \quad (2.36)$$

De esta forma la función de autocorrelación temporal de una propiedad no periódica decae de $\langle I^2 \rangle$ a $\langle I \rangle^2$ como se muestra en la figura (2.2) (c).

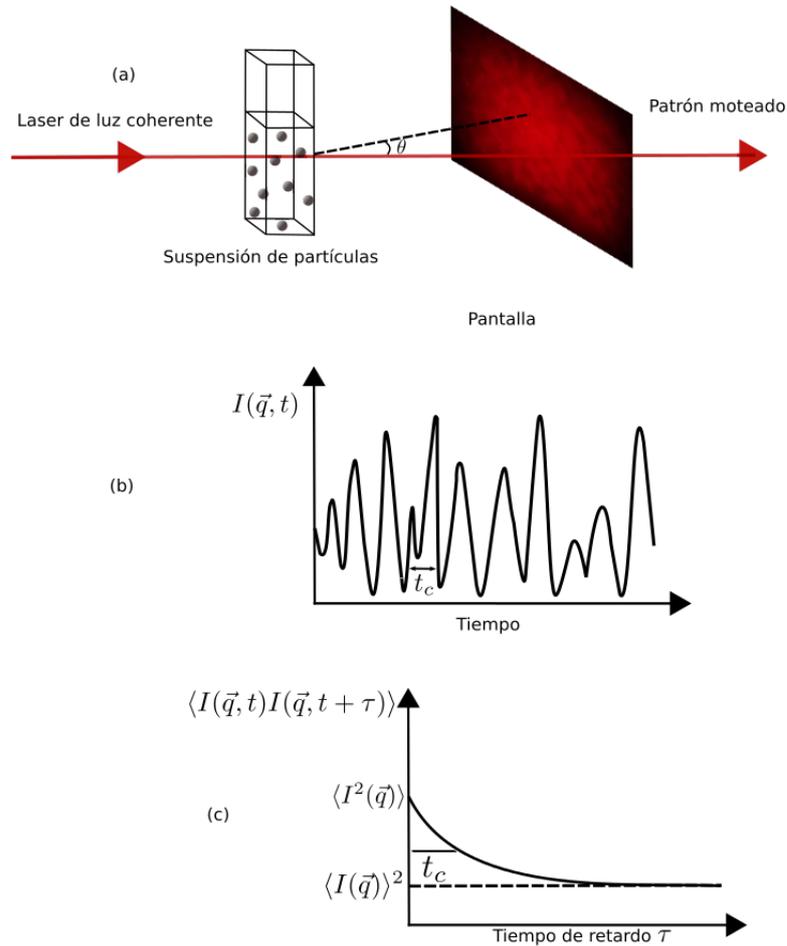


Figura 2.2: (a) Patrón de difracción de una suspensión de partículas coloidales al ser iluminada por una fuente de luz coherente. (b) Intensidad fluctuante observada por un pequeño detector. (c) La parte dependiente del tiempo de la función de correlación decae con una constante de tiempo t_c igual al tiempo de fluctuación típico de la luz dispersada. (Adaptado de Lindner y Zemb en *Neutrons, X- Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*).

2. DESARROLLO TEÓRICO

La función de autocorrelación es una medida de la similitud entre las señales $I(t)$ e $I(t + \tau)$, cuando $\tau = 0$ estas dos señales están completamente en fase una con la otra y $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ es grande, conforme τ crece $I(t)$ e $I(t+\tau)$ salen de fase una de la otra y la función de autocorrelación es pequeña. En virtud del movimiento térmico aleatorio las posiciones y momentos de las partículas cambian constantemente en el tiempo por lo que la intensidad de luz dispersada también lo hará. Al llegar el sistema al equilibrio la intensidad de luz dispersada fluctuará alrededor de su valor promedio siguiendo una trayectoria aleatoria. Una señal experimental de intensidad dispersada se muestra en la figura (2.2) (b). La correspondiente función de autocorrelación temporal (promediada en el tiempo) está dada en la figura (2.2) (c).

2.2.2. Funciones de correlación en dispersión dinámica de luz

Consideramos una suspensión diluida formada por partículas esféricas idénticas. El campo de radiación dispersada $E_s(\vec{R}, t)$ está dado por la ecuación (2.20) de la sección (2.1.3):

$$E_s(\vec{R}, t) = -\frac{E_0}{R} \exp(i(qR - wt)) \sum_{j=1}^N b_j(\vec{q}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)) \quad (2.37)$$

Donde \vec{q} es el vector de dispersión definido por la ecuación (2.11), $b_j(\vec{q}, t)$ es la amplitud de dispersión de la partícula j dada por la ecuación (2.19) y $\vec{R}_j(t)$ es la posición del centro de masa de la partícula j . Teniendo en cuenta que las amplitudes de dispersión son las mismas para partículas idénticas, el campo de radiación dispersada se convierte en:

$$E_s(\vec{R}, t) = -\frac{E_0}{R} b(\vec{q}) \exp(i(qR - wt)) \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)) \quad (2.38)$$

La función de autocorrelación temporal normalizada del campo eléctrico de radiación dispersada se define como:

$$\hat{g}_{(1)}(q, \tau) \equiv \frac{\langle E(\vec{q}, 0) E^*(\vec{q}, \tau) \rangle_E}{\langle I(\vec{q}) \rangle_E} \quad (2.39)$$

En donde el subíndice E en la ecuación (2.39) denota el promedio en el ensamble. Substituyendo el campo de radiación dispersada (ecuación 2.38) y el promedio de intensidad dispersada debido a la dispersión diluida de partículas idénticas (ecuación (2.27) Sección (2.1.4) se obtiene:

$$\begin{aligned}
 \hat{g}_{(1)}(q, \tau) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(0)) \sum_{k=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(\tau)) \right\rangle_E \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(\tau) - \vec{R}_j(0))) \right\rangle_E \\
 &= \left\langle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}(0) - \vec{R}(\tau))) \right\rangle_E
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Los dos últimos pasos de la ecuación anterior se siguen del hecho de que la suspensión es diluida (no hay correlación entre partículas distintas) y del hecho de que el promedio $\left\langle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(0) - \vec{R}_j(\tau))) \right\rangle$ será el mismo para cada partícula.

La función de correlación temporal normalizada de intensidad dispersada se define como sigue:

$$\hat{g}_{(2)}(q, \tau) \equiv \frac{\langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle_T}{\langle I(\vec{q}) \rangle_T^2} \tag{2.41}$$

En una suspensión diluida las partículas se difunden a través de toda la suspensión explorando todas las posibles configuraciones espaciales. Un medio ergódico (como se verá en la sección (2.7)) cumple con esta condición. Además, el promedio temporal de una variable física aleatoria $y(t)$ es equivalente a su promedio en el ensamble. Usando esta propiedad los promedios temporales que involucran a la función de correlación temporal normalizada de intensidad pueden remplazarse por sus correspondientes promedios en el ensamble. Así, sustituyendo el campo de radiación dispersada (ecuación (2.38)) y el promedio de intensidad dispersada debido a la dispersión diluida (ecuación (2.25) sección (2.1.4) se tiene:

$$\begin{aligned}
 \hat{g}_{(2)}(q, \tau) &= \frac{\langle |E(\vec{q}, 0)|^2 |E^*(\vec{q}, \tau)|^2 \rangle_E}{\langle I(q) \rangle_E^2} \\
 &= \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(0) - \vec{R}_k(0))) \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_l(\tau) - \vec{R}_m(\tau))) \right\rangle_E
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

La suma cuadrupolar anterior se realiza tomando en cuenta todos los casos posibles, para el caso en que algún índice j sea diferente de los demás, se puede factorizar el promedio referente a este índice: $\left\langle \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_k(0)) \right\rangle \langle \dots \rangle$, el cual es cero. Para el caso en el que $j = l, k = m$ la suma cuadrupolar da: $\sum_{l=1}^N \left\langle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_l(0) + \vec{R}_l(\tau))) \right\rangle_E \sum_{m=1}^N \left\langle \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m(0) + \vec{R}_m(\tau)) \right\rangle_E = 0$. Las únicas contribuciones a la suma cuadrupolar se dan cuando $j = k, l = m$ y cuando $j = m, k = l$ quedando:

$$\begin{aligned}\hat{g}_{(2)}(q, \tau) &= \frac{1}{N^2} \left(N^2 + N^2 \left| \left\langle \exp \left(-i\vec{q} \cdot \left(\vec{R}(0) - \vec{R}(\tau) \right) \right) \right\rangle_E \right|^2 \right) \\ &= 1 + \left| \left\langle \exp \left(-i\vec{q} \cdot \left(\vec{R}(0) - \vec{R}(\tau) \right) \right) \right\rangle_E \right|^2\end{aligned}\quad (2.43)$$

Luego usando la ecuación (2.40), se tiene que la función de correlación temporal normalizada de intensidad dispersada está dada por:

$$\hat{g}_{(2)}(q, \tau) = 1 + [\hat{g}_{(1)}(q, \tau)]^2 \quad (2.44)$$

La ecuación anterior es conocida como la relación de Siegert y también es válida para un sistema de partículas interactuantes no idénticas siempre que el campo de dispersión esté dado por la ecuación (2.38) y cuyo rango de correlaciones espaciales sea mucho menor que las dimensiones lineales del volumen dispersor (16). La función de autocorrelación temporal normalizada del campo eléctrico $\hat{g}_{(1)}(q, \tau)$ es comúnmente llamada *función intermedia de dispersión* $\hat{f}(q, \tau)$, luego la ecuación (2.44) queda de la siguiente forma:

$$\hat{f}(q, \tau) = \beta^{-1/2} \sqrt{\hat{g}_{(2)}(q, \tau) - 1} \quad (2.45)$$

En donde β es un factor de eficiencia menor que uno que depende de la geometría del equipo dispersor (13).

2.2.3. Dispersión dinámica de luz: partículas isótropas

Consideramos la función de autocorrelación temporal del campo eléctrico dispersado para un sistema monodisperso de partículas esféricas ópticamente isótropas (Sección (2.3)).

$$\hat{f}(q, \tau) = \left\langle \exp \left(-i\vec{q} \cdot \left(\vec{R}_j(0) - \vec{R}_j(\tau) \right) \right) \right\rangle_E \quad (2.46)$$

La función de van Hoove es la transformada inversa de Fourier de la función de correlación temporal normalizada del campo eléctrico dispersado (17)

$$G_s(\vec{R}, \tau) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \exp \left(i\vec{q} \cdot \vec{R} \right) \hat{f}(q, \tau) d^3q \quad (2.47)$$

Dada la condición inicial $G_s(\vec{R}, 0) = \langle \delta(\vec{R}) \rangle = 1$, la función de van Hoove es la solución a la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} G_s(\vec{R}, \tau) = D \nabla^2 G_s(\vec{R}, \tau) \quad (2.48)$$

en donde D es el coeficiente de difusión translacional:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2.49)$$

k_B es la constante de Boltzmann, η es la viscosidad, T es la temperatura del medio y a es el radio hidrodinámico de la partícula. La transformada de Fourier de la ecuación (2.48) da:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{f}(q, \tau) = -Dk^2 \hat{f}(q, \tau) \quad (2.50)$$

Resolviendo esta ecuación sujeta a la condición inicial $\hat{f}(q, \tau)(q, 0) = 1$ se obtiene como solución, que la función de correlación temporal normalizada del campo eléctrico está dada por:

$$\hat{f}(q, \tau) = e^{-q^2 D \tau} \quad (2.51)$$

De esta última ecuación se puede determinar experimentalmente el coeficiente de difusión translacional midiendo la función de correlación temporal del campo eléctrico $\hat{f}(q, \tau)$.

2.2.4. Dispersión dinámica depolarizada de luz: partículas anisótropas

En un experimento de dispersión de luz una fuente de luz monocromática coherente con una polarización dada incide sobre un medio dispersor, el haz induce momentos dipolares oscilantes en cada elemento de volumen dV_i del medio los cuales subsecuentemente radían. Las magnitudes y direcciones de los momentos dipolares inducidos dependen en general de las orientaciones de los objetos dispersores (si es que estos son anisótropos) con respecto a la dirección del campo eléctrico de la luz incidente. Debido a las fluctuaciones térmicas del medio, los objetos dispersores cambian constantemente de posición y como consecuencia sus momentos dipolares inducidos fluctúan en magnitud y dirección. Resultado de esto, es que las polarizaciones y amplitudes de los campos eléctricos dispersados también fluctúan en el tiempo.

Consideramos a nuestro sistema dispersor compuesto por un sistema de partículas anisótropas. Las componentes del momento dipolar inducido μ_i de un objeto anisótropo debido a un campo eléctrico externo están dadas por:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \alpha \vec{E} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (2.53)$$

2. DESARROLLO TEÓRICO

En donde las α_{ij} con $i, j = 1, 2, 3$ son las componentes del tensor de polarizabilidad α y E_x, E_y y E_z son las componentes del campo eléctrico incidente \vec{E} . Para el caso de partículas isótropas la polarizabilidad α es una cantidad escalar ($\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha$) y se tiene una matriz diagonal. En el caso de un sistema diluido de partículas idénticas ópticamente anisótropas se deben tomar en cuenta las componentes de polarizabilidad de las mismas, por lo que la función de autocorrelación del campo eléctrico es ahora (14)

$$f(q, \tau) = \left\langle \sum_{j=1}^N \alpha_{i,f}^j(0) \alpha_{i,f}^j \exp \left(i\vec{q} \cdot \left(\vec{R}_j(\tau) - \vec{R}_j(0) \right) \right) \right\rangle_E \quad (2.54)$$

En donde $\alpha_{i,f}^j(t)$ son las proyecciones del tensor de polarizabilidad sobre la partícula j en las direcciones de polarización inicial y final al tiempo t . Si se supone que hay independencia estadística entre las posiciones del centro de masa de las partículas y sus correspondientes orientaciones de ejes de simetría, la ecuación (2.54) queda como sigue:

$$f(q, \tau) = \sum_{j=1}^N \left\langle \alpha_{i,f}^j(0) \alpha_{i,f}^j(\tau) \exp \left(i\vec{q} \cdot \left(\vec{R}_j(\tau) - \vec{R}_j(0) \right) \right) \right\rangle_E \quad (2.55)$$

Ya que el producto resultante de funciones de correlaciones involucradas en la ecuación (2.55) son promedios en el ensamble de partículas idénticas, se tiene que:

$$f(q, \tau) = N \langle \alpha_{i,f}(0) \alpha_{i,f}(\tau) \rangle_E \left\langle \exp \left(i\vec{q} \cdot \left(\vec{R}_j(\tau) - \vec{R}_j(0) \right) \right) \right\rangle_E \quad (2.56)$$

Luego usando las ecuaciones (2.40) y (2.51) la ecuación (2.56) queda como sigue:

$$f(q, \tau) = N \langle \alpha_{i,f}(0) \alpha_{i,f}(\tau) \rangle_E e^{-q^2 D \tau} \quad (2.57)$$

La proyección del tensor de polarizabilidad cambia con el tiempo debido a la reorientación continua de las partículas y para calcular el promedio $\langle \alpha_{i,f}(0) \alpha_{i,f}(\tau) \rangle_E$ consideramos una partícula dispersora iluminada por un haz incidente sobre el plano xy de un marco de referencia montado sobre el centro de la partícula visto desde el laboratorio (Figura (2.3)). El haz se propaga en el plano xy e incide sobre el objeto dispersor a un ángulo θ con respecto al eje x , la luz dispersada se propaga en la dirección x . Un polarizador puesto entre la muestra y el haz incidente selecciona la dirección del vector de propagación \hat{n}_i del haz incidente paralelo al eje z , un segundo polarizador puesto entre la muestra y el sistema de detección permite seleccionar dos geometrías dependiendo de la dirección del vector de polarización \hat{n}_f del haz dispersado. En la geometría VV el vector de polarización \hat{n}_f es puesto en la dirección z y en la geometría VH el vector de polarización \hat{n}_f es puesto en la dirección y .

Usando la ecuación (2.57) las funciones de correlación de campos de luz depolarizada para estas geometrías son:

$$f(q, \tau)_{VV} = N \langle \alpha_{zz}(0) \alpha_{zz}(\tau) \rangle_E e^{-q^2 D \tau} \quad (2.58)$$

$$f(q, \tau)_{VH} = N \langle \alpha_{zy}(0) \alpha_{zy}(\tau) \rangle_E e^{-q^2 D \tau} \quad (2.59)$$

Consideramos a nuestro objeto dispersor con un solo eje de simetría coincidente con uno de los ejes de un sistema de referencia $x'y'z'$ puesto en el centro de masa del objeto dispersor. En coordenadas esféricas polares las proyecciones de los vectores unitarios \hat{z} y \hat{y} del sistema del laboratorio sobre las coordenadas x' y y' del sistema anclado al centro de masa son:

$$\hat{z} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ \text{sen}(\theta) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

$$\hat{y} = \begin{pmatrix} \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi) \\ -\cos(\theta) \text{sen}(\phi) \\ -\cos(\phi) \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

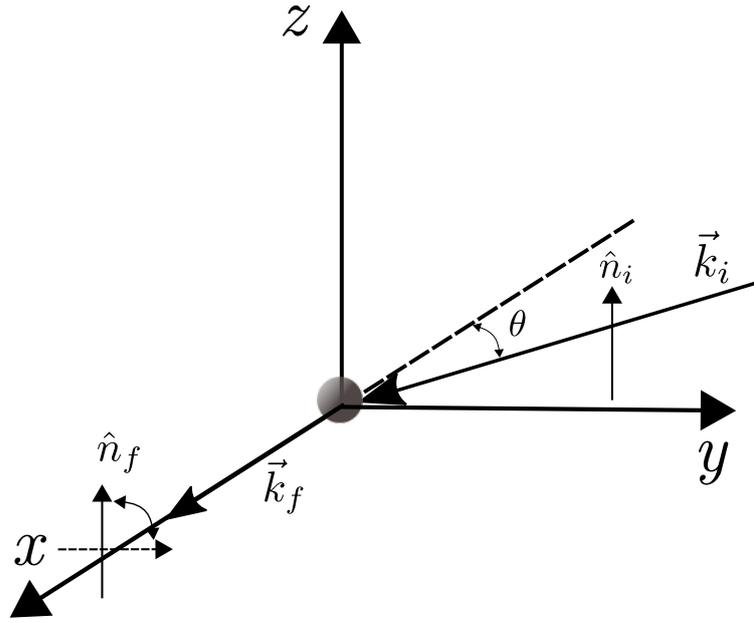


Figura 2.3: Geometrías VV y VH para los polarizadores lineales en el sistema de referencia del laboratorio.

Consideramos a nuestro objeto dispersor con dos componentes de polarizabilidad: una paralela a su eje de simetría α_{\parallel} y otra componente perpendicular α_{\perp} a ese mismo eje orientada en cualquier dirección. Con esto las componentes de polarizabilidad α_{zz} y α_{zy} son:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{zz} &= \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \\ 0 \end{pmatrix} \\
 &= \alpha_{\parallel} \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp} \sin^2(\theta)
 \end{aligned}
 \tag{2.62}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{zy} &= \begin{pmatrix} \sin(\theta) \sin(\phi) & -\cos(\theta) \sin(\phi) & -\cos(\phi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \\ 0 \end{pmatrix} \\
 &= (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos(\theta) \sin(\theta) \sin(\phi)
 \end{aligned}
 \tag{2.63}$$

Usando los armónicos esféricos de orden dos:

$$\begin{aligned}
 Y_{2,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1) \\
 Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{\pm i\phi}
 \end{aligned}
 \tag{2.64}$$

podemos escribir las componentes de polarizabilidad α_{zz} y α_{zy} como sigue:

$$\alpha_{zz} = \alpha + \left(\frac{16\pi}{45}\right)^{1/2} \beta Y_{2,0}(\theta, \phi)
 \tag{2.65}$$

$$\alpha_{zy} = i \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{1/2} \beta (Y_{2,1}(\theta, \phi) + Y_{2,-1}(\theta, \phi))
 \tag{2.66}$$

Donde α y β están dados por:

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{1}{3} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \\
 \beta &= \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}
 \end{aligned}
 \tag{2.67}$$

Los parámetros α y β se conocen como las partes isotrópica y anisotrópica del tensor de polarizabilidad α respectivamente.

Substituyendo las ecuaciones α_{zz} y α_{zy} en $f(q, \tau)_{VV}$ y $f(q, \tau)_{VH}$ se obtiene:

$$f(q, \tau)_{VV} = N \left(\alpha^2 + \frac{16\pi}{45} \beta^2 F_{00}^2(\tau) e^{-q^2 D \tau} \right)
 \tag{2.68}$$

$$f(q, \tau)_{VH} = N \frac{2\pi}{15} \beta^2 (F_{11}^2(\tau) + F_{1-1}^2(\tau) + F_{-11}^2(\tau) + F_{-1-1}^2(\tau)) e^{-q^2 D \tau} \quad (2.69)$$

En donde:

$$F_{mm}^l(\tau) = \langle Y_{lm}^*(\theta(0)\phi(0)) Y_{lm}(\theta(\tau)\phi(\tau)) \rangle_E \quad (2.70)$$

son las funciones de correlación orientacionales y reflejan como los ángulos $\theta(\tau)$ y $\phi(\tau)$ cambian en el tiempo. La orientación del objeto dispersor anisotrópico puede especificarse por medio de un vector unitario \hat{u} representado en coordenadas esféricas polares y dirigido a lo largo de su eje de simetría. Si se considera al vector \hat{u} dentro de una esfera unitaria, dicho vector marca un punto en cualquier instante de tiempo. Debido a las fluctuaciones de posición del objeto dispersor causadas por el movimiento browniano, el objeto dispersor se reorientará continuamente y el vector \hat{u} se moverá aleatoriamente sobre la esfera dejando marcado un camino aleatorio (Figura (2.4)).

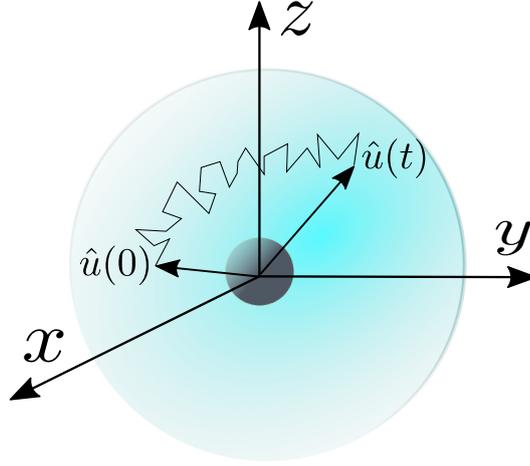


Figura 2.4: Los vectores unitarios al tiempo inicial $\hat{u}(0)$ y al tiempo posterior t : $\hat{u}(t)$ apuntan a lo largo del eje de simetría del objeto dispersor anisotrópico. La reorientación del objeto puede ser considerada como una trayectoria sobre la superficie de la esfera unitaria. (Adaptado de Bruce J. Berne y Robert Pecora, en “Dynamic Light Scattering”).

Debye en 1929 desarrolló un modelo que describe el proceso de reorientación en un ensamble de moléculas. Su modelo está basado en la suposición de que en un líquido las colisiones son tan frecuentes que una molécula solamente puede rotar a través de pequeños ángulos sufriendo así una reorientación debida a las colisiones (difusión de pequeños pasos). Debye consideró una nube de puntos sobre la esfera unitaria en la dirección $\hat{u}(\theta(0)\phi(0)) = \hat{u}_0$ debido a un ensamble de objetos orientados inicialmente en esta dirección. Al evolucionar el sistema en el tiempo cada objeto tendrá la tendencia a reorientarse

2. DESARROLLO TEÓRICO

siguiendo diferentes trayectorias sobre la superficie de la esfera y la nube de puntos se extenderá sobre la superficie de la esfera cubriéndola uniformemente. Esta idea es la suposición básica de Debye: La nube de puntos inicialmente orientados en $\hat{u}(\theta(0)\phi(0)) = \hat{u}_0$ se difundirá hasta cubrir totalmente la superficie de la esfera.

La ecuación que gobierna este movimiento es la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c(\hat{u}, \tau) = D \nabla^2 c(\hat{u}, \tau) \quad (2.71)$$

en donde $c(\hat{u}, \tau)$ es la concentración de objetos anisotrópicos en la dirección \hat{u} sobre la superficie de la esfera al tiempo τ y D es el coeficiente de difusión. Para resolver la ecuación (2.71) utilizamos coordenadas esféricas polares, el laplaciano en dichas coordenadas está dado por:

$$\nabla^2 = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Dado que r es constante las derivadas con respecto a r son cero, por lo que:

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sin^2(\theta)} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Operando este último operador en la ecuación de difusión se obtiene la ecuación de difusión rotacional o ecuación de Debye:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c(\hat{u}, \tau) = \Theta \frac{1}{\sin^2(\theta)} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] c(\hat{u}, \tau) \quad (2.72)$$

En donde Θ es el coeficiente de difusión rotacional. Para una esfera de radio a :

$$\Theta = \frac{k_B T}{8\pi\eta a^3} \quad (2.73)$$

El operador diferencial que aparece en la ecuación (2.72) es la parte angular del operador laplaciano $-\hat{I}^2$ en donde \hat{I} es el operador adimensional de momento angular orbital. Luego la ecuación (2.71) puede ser expresada como:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c(\hat{u}, \tau) = -\Theta \hat{I}^2 c(\hat{u}, \tau) \quad (2.74)$$

Los armónicos esféricos son eigenfunciones de \hat{I}^2 e I_z con eigenvalores $l(l+1)$ y m_l respectivamente:

$$\begin{aligned} \hat{I}^2 Y_{lm}(\hat{u}) &= l(l+1) Y_{lm}(\hat{u}) & I &= 0, 1, 2, \dots, \infty \\ \hat{I} Y_{lm}(\hat{u}) &= m_l Y_{lm}(\hat{u}) & I &= -l, \dots, 0, \dots, \infty \end{aligned} \quad (2.75)$$

Los armónicos esféricos forman un conjunto completo ortonormal de forma que:

$$\int Y_{lm}^*(\hat{u}) Y_{l'm'}(\hat{u}) d^2u = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.76)$$

Y cumplen la propiedad de cerradura:

$$\delta(\hat{u} - \hat{u}_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} l Y_{lm}(\hat{u}_0) Y_{lm}^*(\hat{u}) \quad (2.77)$$

La solución formal de la ecuación (2.74) sujeta a la condición inicial:

$$c(\hat{u}, 0) = \delta(\hat{u} - \hat{u}_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} l Y_{lm}(\hat{u}_0) Y_{lm}^*(\hat{u}) \quad (2.78)$$

es:

$$\begin{aligned} c(\hat{u}, \tau) &= \exp(-\tau \Theta I^2) c(\hat{u}, 0) \\ &= \exp(-\tau \Theta I^2) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\hat{u}_0) Y_{lm}^*(\hat{u}) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \exp(-\tau \Theta I^2) Y_{lm}(\hat{u}_0) Y_{lm}^*(\hat{u}) \end{aligned} \quad (2.79)$$

Usando la primera ecuación que aparece en (2.75) se obtiene:

$$c(\hat{u}, \tau) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\hat{u}_0) Y_{lm}^*(\hat{u}) \exp(-l(l+1)\Theta\tau) \quad (2.80)$$

Esta solución final a la ecuación de difusión puede ser interpretada como una probabilidad conjunta o de transición K_s : esto es, la densidad de probabilidad de que un objeto dispersor tenga una orientación \hat{u} al tiempo t dado que inicialmente tenía una orientación \hat{u}_0 .

$$K_s(\hat{u}(\tau), \tau | \hat{u}(0), 0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\hat{u}_0) Y_{lm}^*(\hat{u}) \exp(-l(l+1)\Theta\tau) \quad (2.81)$$

Para un tiempo muy grande se tiene que:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} K_s(\hat{u}, \tau | \hat{u}_0, 0) = Y_{00}(\hat{u}_0) Y_{00}^*(\hat{u}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{4\pi}$$

Esto último significa que los objetos dispersores se distribuirán eventualmente sobre la superficie de la esfera. Las funciones de correlación medidas en dispersión dinámica de luz (Ecuaciones 2.66 y

2. DESARROLLO TEÓRICO

2.67) involucran el promedio $\langle Y_{lm}^* (\theta(0) \phi(0)) Y_{lm} (\theta(\tau) \phi(\tau)) \rangle_E$. Usando la definición del vector unitario orientacional \hat{u} este promedio puede escribirse como:

$$\langle Y_{lm}^* (\hat{u}(0)) Y_{lm} (\hat{u}(\tau)) \rangle_E = \int \int Y_{lm} (\hat{u}(\tau)) G_s (\hat{u}, \tau | \hat{u}_0, 0) Y_{lm}^* (\hat{u}(0)) d^2 u d^2 u_0 \quad (2.82)$$

En donde $G_s(\hat{u}, \tau | \hat{u}_0, 0)$ es la probabilidad conjunta de encontrar al objeto dispersor con orientación \hat{u} en $d^2 u$ al tiempo τ dado que estaba inicialmente con orientación \hat{u}_0 en $d^2 u_0$. La probabilidad conjunta G_s puede ser expresada en términos de K_s y de la función de distribución de probabilidad de orientación inicial $P(\hat{u}_0)$:

$$G_s (\hat{u}, \tau | \hat{u}_0, 0) = K_s (\hat{u}(\tau), \tau | \hat{u}_0, 0) P (\hat{u}_0) \quad (2.83)$$

En un ensamble de objetos dispersores en equilibrio se espera una distribución uniforme de orientaciones de tal forma que $P(\hat{u}_0) = \frac{1}{4\pi}$.

Usando la propiedad (2.76) junto con las ecuaciones (2.81) y (2.83), la ecuación (2.82) queda como sigue:

$$\langle Y_{l'm'}^* (\hat{u}(0)) Y_{lm} (\hat{u}(\tau)) \rangle_E = F_l (\tau) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.84)$$

En donde:

$$F_l (\tau) = \frac{1}{4\pi} e^{-l(l+1)\Theta\tau}$$

Comparando la ecuación (2.70) con la (2.84) se obtiene que:

$$F_{mm'}^l = F_l (\tau) \delta_{ll'} \delta_{mm'} = F_l (\tau) \delta_{mm'} \quad (2.85)$$

Luego las funciones de correlación orientacionales requeridas son:

$$F_{mm'}^{l=2} = F_2 (\tau) \delta_{mm'} = \frac{1}{4\pi} e^{-6\Theta\tau} \delta_{mm'} \quad (2.86)$$

Finalmente usando la ecuación (2.86) las funciones de correlación (ecuaciones (2.68) y (2.69)) quedan de la siguiente manera:

$$f_{VV}(q, \tau) = N \left(\alpha^2 + \frac{4}{45} \beta^2 e^{-6\Theta\tau} \right) e^{-q^2 D\tau} \quad (2.87)$$

$$f_{VH}(q, \tau) = \frac{N}{15} \beta^2 e^{-6\Theta\tau} e^{-q^2 D\tau} \quad (2.88)$$

Al substituir la ecuación (2.88) en la (2.87) se obtiene la siguiente relación:

$$f_{VV}(q, \tau) = N \alpha^2 e^{-q^2 D\tau} + \frac{4}{3} f_{VH}(q, \tau) = \alpha^2 N \hat{f}(q, \tau) + \frac{4}{3} f_{VH}(q, \tau) \quad (2.89)$$

Al primer término del segundo miembro de la ecuación (2.89) se le conoce como término de dispersión isotrópica $f_{iso}(q, \tau)$, luego la ecuación (2.89) queda rescrita como sigue:

$$f_{VV}(q, \tau) = f_{iso}(q, \tau) + \frac{4}{3}f_{VH}(q, \tau) \quad (2.90)$$

La derivación de las ecuaciones mostradas en esta sección están basadas en las siguientes suposiciones:

1. Se considera una solución diluida.
2. Se supone que hay independencia estadística entre las rotaciones moleculares y las traslaciones.
3. Los movimientos traslacionales de los dispersores están gobernados por la ecuación de difusión.
4. Los movimientos rotacionales están descritos por la ecuación de difusión de Debye.

El tratamiento anterior ha sido considerando objetos dispersores esféricos, el enfoque para objetos dispersores con forma arbitraria conlleva a los mismos resultados para las funciones de correlación (2.87) y (2.88) (14). En dispersión dinámica de luz se trabaja con cantidades normalizadas, las funciones de correlación normalizadas de campos para dispersión dinámica depolarizada de luz (DDLDS por sus siglas en inglés) (ecuaciones (2.87) y (2.88)) son:

$$\hat{f}_{VV}(q, \tau) = \frac{f_{VV}(q, \tau)}{f_{VV}(q, 0)} = \frac{45\alpha^2 e^{-q^2 D\tau} + 4\beta^2 e^{-6\Theta\tau} e^{-q^2 D\tau}}{45\alpha^2 + 4\beta^2} \quad (2.91)$$

$$\hat{f}_{VH}(q, \tau) = \frac{f_{VH}(q, \tau)}{f_{VH}(q, 0)} = e^{-6\Theta\tau} e^{-q^2 D\tau} \quad (2.92)$$

2.2.5. Funciones intermedias de dispersión

En esta sección presentamos el método propuesto por Díaz-Leyva *et al* (18) para encontrar los coeficientes de difusión traslacional y orientacional de los trazadores coloidales anisótropos en términos de funciones de correlación de campos. Para ello usamos la función de correlación normalizada de campos en la geometría VH (ecuación 1.93), obtenemos las funciones de correlación $\hat{f}_{VH}(q, \tau)$ para dos vectores dispersores diferentes q_1 y q_2 :

$$\hat{f}_{VH}(q_1, \tau) = e^{-6\Theta\tau} e^{-q_1^2 D\tau} \quad (2.93)$$

$$\hat{f}_{VH}(q_2, \tau) = e^{-6\Theta\tau} e^{-q_2^2 D\tau} \quad (2.94)$$

Al dividir la ecuación (2.93) entre la (2.94) se obtiene la función de dispersión intermedia traslacional.

$$\frac{\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)}{\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)} = \frac{e^{-q_1^2 D \tau}}{e^{-q_2^2 D \tau}} = e^{(q_2^2 - q_1^2) D \tau} \quad (2.95)$$

Sacando el logaritmo natural de la ecuación (2.95) se tiene:

$$\ln \left| \frac{\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)}{\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)} \right| = (q_2^2 - q_1^2) D \tau \quad (2.96)$$

Definiendo a $\Gamma_t \equiv (q_1^2 - q_2^2) D$ la ecuación (2.96) queda como sigue:

$$\ln \left| \frac{\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)}{\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)} \right| = -\Gamma_t \tau \quad (2.97)$$

De esta última ecuación por medio de un ajuste lineal se puede obtener el coeficiente de difusión translacional de las partículas midiendo experimentalmente las funciones de correlación de campos a dos vectores dispersores diferentes. Si el comportamiento de la ecuación 2.97 no es lineal, se puede usar el método de cumulantes (19) extendido para DDLS (20).

Sacando el logaritmo natural a las ecuaciones (2.93) y (2.94) se obtiene lo siguiente:

$$\ln \left(\hat{f}_{VH}(q_1, \tau) \right) = -6\Theta\tau - q_1^2 D \tau \quad (2.98)$$

$$\ln \left(\hat{f}_{VH}(q_2, \tau) \right) = -6\Theta\tau - q_2^2 D \tau \quad (2.99)$$

Por otro lado al multiplicar la ecuación (2.99) por q_1^2 y restarle la ecuación (2.98) multiplicada a su vez por q_2^2 se obtiene:

$$q_1^2 \ln \left(\hat{f}_{VH}(q_2, \tau) \right) - q_2^2 \ln \left(\hat{f}_{VH}(q_1, \tau) \right) = -6q_1^2 \Theta \tau + 6q_2^2 \Theta \tau \quad (2.100)$$

Aplicando la propiedad para el logaritmo de una potencia y un cociente al miembro derecho de la ecuación (2.100) obtenemos la función de dispersión intermedia orientacional:

$$\ln \left| \frac{\left[\hat{f}_{VH}(q_2, \tau) \right]^{q_1^2}}{\left[\hat{f}_{VH}(q_1, \tau) \right]^{q_2^2}} \right| = 6 (q_2^2 - q_1^2) \Theta \tau \quad (2.101)$$

Definiendo la a $\Gamma_r \equiv 6(q_1^2 - q_2^2)\Theta$ la ecuación (2.101) queda como sigue:

$$\ln \left| \frac{\left[\hat{f}_{VH}(q_2, \tau) \right]^{q_1^2}}{\left[\hat{f}_{VH}(q_1, \tau) \right]^{q_2^2}} \right| = -\Gamma_r \tau \quad (2.102)$$

En la práctica experimental se obtienen las funciones de correlación de intensidad de luz depolarizada $\hat{g}_{VH}^{(2)}(q_1, \tau)$ y $\hat{g}_{VH}^{(2)}(q_2, \tau)$. Por medio de la relación de Siegert (válida solo para sistemas ergódicos) obtenemos las funciones de correlación de campos $\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)$ y $\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)$. Luego podemos graficar las ecuaciones (2.97) y (2.102) y a si obtener las constantes Γ_t y Γ_r que nos permitirán encontrar de manera experimental los coeficientes de difusión traslacional y rotacional respectivamente. Después combinando las ecuaciones de Stokes- Einstein traslacional (ecuación (2.49)) y rotacional (ecuación (2.73)) podemos calcular el radio hidrodinámico promedio de la suspensión coloidal:

$$\frac{D}{\Theta} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r} = \frac{\frac{K_B T}{6\pi\eta r}}{\frac{K_B T}{8\pi\eta r^3}} = \frac{4}{3}r^2 \quad (2.103)$$

Por lo que el radio hidrodinámico está dado por:

$$r = \sqrt{\frac{3D}{4\Theta}} \quad (2.104)$$

El análisis anterior es el utilizado para el caso de sistemas monodispersos. Para el caso de sistemas polidispersos se sigue el método de análisis de cumulantes para dispersión dinámica depolarizada de luz (20).

2.2.6. Sistemas no ergódicos

En Mecánica Clásica el estado instantáneo de un sistema aislado con f grados de libertad (en nuestro caso el ensamble de partículas) puede especificarse por el conjunto de coordenadas generalizadas (q_1, q_2, \dots, q_f) y momentos generalizados (p_1, p_2, \dots, p_f) . Un estado de tal sistema puede ser representado por un punto $\Gamma_t = (q_1(t), \dots, q_f(t), \dots, p_1(t), \dots, p_f(t))$ en un espacio cartesiano $2f$ -dimensional cuyos ejes coordenados ortogonales están dados por esas f posiciones y esos f momentos generalizados, a dicho espacio se le llama *espacio fase*. Dado el estado inicial del sistema $\Gamma_0 = (q_1(0), \dots, q_f(0), \dots, p_1(0), \dots, p_f(0))$ las ecuaciones canónicas de movimiento (o ecuaciones de Hamilton):

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= \frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (2.105)$$

con $i = 1, 2, \dots, f$

Tienen soluciones únicas de tal forma que todos los estados subsecuentes del sistema están ambiguamente especificados para todo tiempo. Es decir dado el Hamiltoniano del sistema (que para el caso de un sistema conservativo es posible expresarlo como $H = T(p_1, \dots, p_f) + V(q_1, \dots, q_f)$ donde T es la energía cinética y V la energía potencial del sistema) las posiciones y momentos en cualquier instante

2. DESARROLLO TEÓRICO

de tiempo t : $\Gamma_t = (q_1(t), \dots, q_f(t), \dots, p_1(t), \dots, p_f(t))$ están determinadas por el estado inicial del sistema y las ecuaciones canónicas de movimiento. La evolución del sistema se puede representar por una trayectoria en el espacio fase como se muestra en la Figura (2.5) (a).

Una propiedad mecánica del sistema es una función que depende del estado instantáneo Γ_t . Por ejemplo si y es una propiedad mecánica, entonces $y(t) = y(\Gamma_t)$ es una variable aleatoria que depende del estado instantáneo del sistema. Ejemplos de propiedades mecánicas de un sistema son la presión, temperatura, densidad o intensidad de luz dispersada. El comportamiento típico de una propiedad mecánica correspondiente a una trayectoria dada en el espacio fase se muestra en la Figura (2.5) (b).

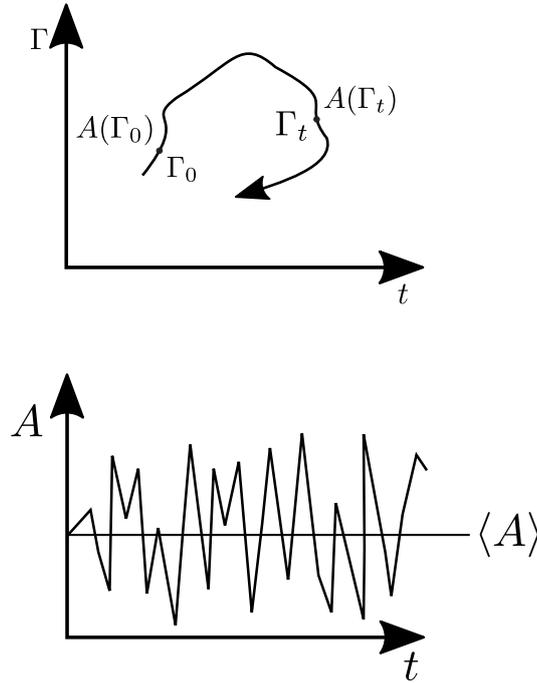


Figura 2.5: (a) Representación esquemática de una trayectoria en el espacio fase, Γ_0 representa el estado del sistema al tiempo cero y Γ_t el estado del sistema al tiempo t . (b) Variación de la propiedad mecánica correspondiente a la trayectoria en (a). (Adaptado de Bruce J. Berne y Robert Pecora, en “Dynamic Light Scattering”).

El promedio en el ensamble de una variable aleatoria y denotado por $\langle y \rangle$ a un tiempo dado, se realiza sobre todos los sistemas del ensamble (Figura (2.6) (a)) y está definido de la siguiente manera:

$$\langle y(t) \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y^k(t) \quad (2.106)$$

Donde $y^k(t)$ es el valor asumido por $y(t)$ en el k -ésimo sistema del ensamble y N es el número (muy grande) total de sistemas en el ensamble.

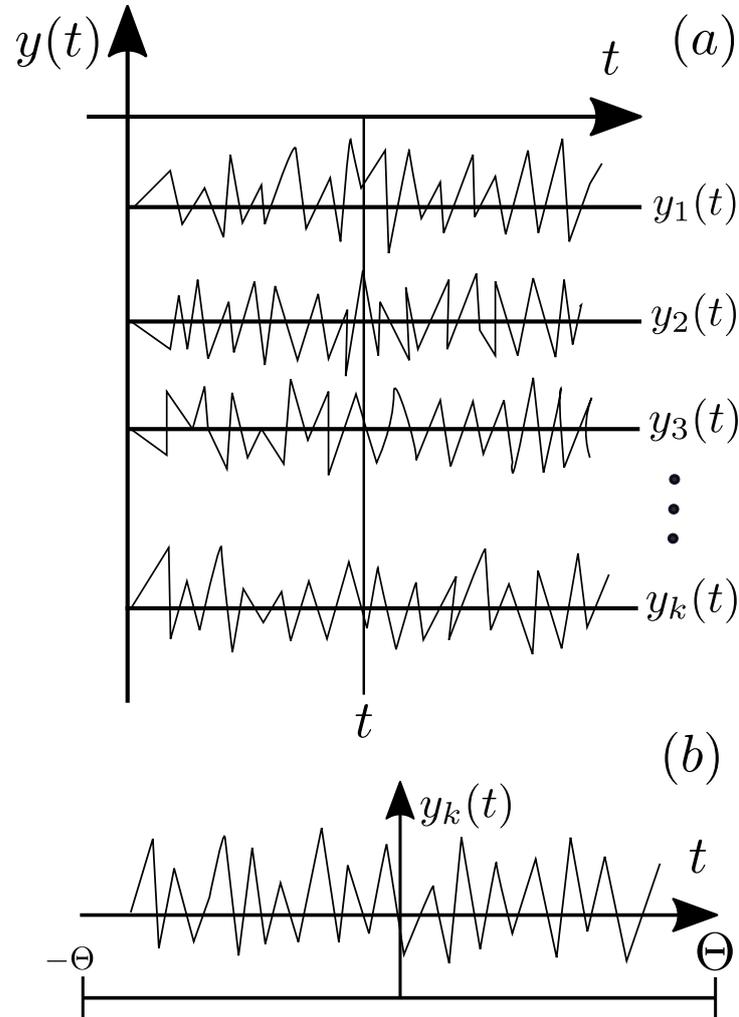


Figura 2.6: (a) Sistema de ensambles de la variable aleatoria y . (b) Promedio temporal en el k -ésimo ensamble de la variable aleatoria y .

El promedio temporal de una variable aleatoria y denotado por $\{y\}$ es el realizado por un sistema en particular y^k del ensamble (Figura (2.6) (b)) y se realiza sobre un intervalo de tiempo muy grande 2Θ (en donde $\Theta \rightarrow \infty$):

$$\{y^k(t)\} \equiv \frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} y^k(t+t') dt' \quad (2.107)$$

2. DESARROLLO TEÓRICO

El promedio de ensamble es tomado verticalmente para un tiempo t mientras que el promedio temporal es tomado horizontalmente para algún k .

Los promedios en el ensamble y en el tiempo conmutan ya que:

$$\begin{aligned}
 \langle (\{y^k(t)\}) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} y^k(t+t') dt' \right] \\
 &= \frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y^k(t+t') \right] dt' \\
 &= \frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} \langle y(t+t') \rangle dt' \\
 &= \{ \langle y^k(t) \rangle \}
 \end{aligned} \tag{2.108}$$

Si y es una propiedad estacionaria, entonces su promedio temporal no depende del origen elegido como referencia para su descripción estadística. Esto equivale a decir que el mismo ensamble se produce cuando todos los sistemas $y^k(t)$ del ensamble se desplazan por cantidades arbitrarias en el tiempo. Para un ensamble estacionario hay una relación entre los promedios temporales y de ensamble. Si se supone que (con la posible excepción de un número despreciable de sistemas en el ensamble) la variable $y^k(t)$ para cada sistema del ensamble pasa a través de todos los valores accesibles al ensamble (lo que es equivalente a decir que cada sistema recorre todas las posibles configuraciones espaciales del espacio fase) en el transcurso de un tiempo suficientemente largo (Suposición Ergódica) (21), entonces el promedio temporal de y debería ser el mismo para cada sistema del ensamble, esto es:

$$\{y^k(t)\} = \{y(t)\} \tag{2.109}$$

De igual forma el promedio en el ensamble de la variable aleatoria y debería ser independiente de en qué tiempo se realice, esto es:

$$\langle y(t) \rangle = \langle y \rangle \tag{2.110}$$

Tomando el promedio en el ensamble a la ecuación (2.109) se tiene:

$$\langle \{y^k(t)\} \rangle = \{y(t)\} \tag{2.111}$$

Tomando el promedio temporal a la ecuación (2.110) se tiene:

$$\{ \langle y^k(t) \rangle \} = \langle y \rangle \tag{2.112}$$

Luego comparando la ecuación (2.108) con las ecuaciones (2.111) y (2.112) se obtiene la siguiente conclusión: para un *sistema ergódico estacionario* el promedio temporal de una variable aleatoria y es igual a su promedio en el ensamble:

$$\{y(t)\} = \langle y \rangle \quad (2.113)$$

Un medio no ergódico es aquel en el que la ecuación (2.113) no es válida. Tal es el caso del sistema estudiado en este trabajo en el que las partículas trazadoras exploran solo una parte del espacio de configuraciones debido a que sus movimientos traslacionales y rotacionales están restringidos por el gel. Como consecuencia, los promedios temporales y de ensamble de las variables de estudio ya no son los mismos (la relación de Siegert ya no es válida). Peter Pusey y Van Megen (5) derivaron un procedimiento para el dinámica traslacional de partículas isótropas en un medio no ergódico. Ellos relacionaron la función de correlación de intensidad dispersada promediada en el tiempo (obtenida del experimento) con la función de correlación de campos promediada en el ensamble (relación de Siegert para sistemas no ergódicos). Pedro Díaz y colaboradores (11) basados en el método de Pusey y Van Megen incluyeron la rotación para un sistema compuesto de partículas ópticamente anisótropas dentro de un medio no ergódico. Los cálculos muestran que la relación de Siegert resultante es la misma que la encontrada por Pusey y Van Megen para el caso traslacional. En lo siguiente se esbozará el procedimiento para encontrar dicha relación.

Las componentes del campo eléctrico dispersado por partículas brownianas ópticamente anisótropas están dadas por (14) :

$$E_{VX}(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \alpha_{VX}^j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (2.114)$$

En donde el subíndice X se refiere a la proyección del tensor de polarizabilidad de la partícula j sobre las direcciones de polarización vertical u horizontal (V o H). Simplificando la notación nos referimos a cada componente como:

$$E(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \alpha^j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (2.115)$$

ya que la discusión que sigue se aplica a ambos. De la referencia [(5)] definimos:

$$\vec{r}_j = \vec{R}_j + \vec{\Delta}_j(t) \quad (2.116)$$

En donde

$$\vec{R}_j = \langle \vec{r}_j(t) \rangle_T \quad (2.117)$$

es la posición promedio fija de las partículas.

y

$$\langle \vec{\Delta}_j(t) \rangle_T = 0 \quad (2.118)$$

2. DESARROLLO TEÓRICO

el desplazamiento limitado alrededor de las posiciones promedio de la partículas.

La definición para \vec{r}_j dada por la ecuación (2.116) permite separar el campo eléctrico dispersado (ecuación (2.115)) por la suspensión de partículas anisótropas en dos términos, uno constante y uno fluctuante:

$$E(\vec{q}, t) = E_F(\vec{q}, t) + E_C(\vec{q}, t) \quad (2.119)$$

En donde el término fluctuante está dado por:

$$E_F(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} \left[\alpha_j(t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{\Delta}_j(t)} - W_j \right] \quad (2.120)$$

y el término constante por:

$$E_C(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N W_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} \quad (2.121)$$

Con la constante W_j dada por:

$$W_j = \left\langle \alpha_j(t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{\Delta}_j(t)} \right\rangle_T \quad (2.122)$$

Usando la definición de W_j obtenemos la siguiente propiedad:

$$\langle E_F(\vec{q}, t) \rangle_T = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} \left[\left\langle \alpha_j(t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{\Delta}_j(t)} \right\rangle_T - W_j \right] = 0 \quad (2.123)$$

Este desarrollo está bajo las siguientes suposiciones: (1) El número de partículas N dentro del volumen dispersor es muy grande, (2) La dimensión lineal $V^{1/3}$ es muy grande comparada con q^{-1} , (3) El rango de correlaciones espaciales entre las partículas es mucho menor que $V_s^{1/3}$ (4) En algún subensamble el rango de correlaciones espaciales entre los desplazamientos $\vec{\Delta}_j$ es mucho menor que $V^{1/3}$. El campo fluctuante $E_F(\vec{q}, t)$ es una función compleja gaussiana cuyo promedio temporal es cero (ecuación (2.123)) formada por una suma de muchos términos aleatorios independientes.

Usando la propiedad (2.123) el promedio temporal de la intensidad de luz dispersada está dada por:

$$\langle I(\vec{q}) \rangle_T = \langle |E(\vec{q}, t)|^2 \rangle_T = \langle |E_F(\vec{q}, t) + E_C(\vec{q}, t)|^2 \rangle_T = I_C(\vec{q}) + \langle I_F(\vec{q}, t) \rangle_T \quad (2.124)$$

El término de intensidad constante $I_C(\vec{q})$ define una región de luminosidad constante (zona de coherencia no fluctuante) la cual es característica de un sistema dispersor no ergódico. Este término es cero sólo en el caso en el que $\Delta_j(t)$ o $\alpha_j(t)$ muestrean todo el espacio de configuraciones espaciales. En este caso $W_j \rightarrow 0$ y $I_C(\vec{q}) \equiv |E_C(\vec{q})|^2 \rightarrow 0$. De esta manera W_j aparece como una medida de la no ergodicidad para los movimientos de translación y de rotación de partículas ópticamente anisótropas

dentro del medio.

La función de autocorrelación temporal para el campo eléctrico está dada por:

$$\langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left\langle \left(\alpha_j(0) e^{i\vec{q} \cdot \vec{\Delta}_j(0)} - W_j \right) \left(\alpha_k^*(\tau) e^{i\vec{q} \cdot \vec{\Delta}_k(\tau)} - W_k^* \right) \right\rangle_T \quad (2.125)$$

Usando la definición de W_j se tiene que:

$$\begin{aligned} - \left\langle \alpha_j(0) e^{i\vec{q} \cdot \vec{\Delta}_j(0)} \right\rangle_T W_k^* - W_j \left\langle \alpha_k^*(\tau) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\Delta}_k(\tau)} \right\rangle_T &= -W_j W_k^* - W_j W_k^* \\ &= -2W_j W_k^* \end{aligned} \quad (2.126)$$

Substituyendo esta última ecuación en la (2.125) se obtiene lo siguiente:

$$\langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left[\left\langle \alpha_j(0) \alpha_k^*(\tau) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\Delta}_j(0) - \vec{\Delta}_k(\tau))} \right\rangle_T - W_j W_k^* \right] \quad (2.127)$$

La ecuación (2.127) puede ser escrita de la siguiente manera usando usando las siguientes definiciones (ecuaciones: 2.129 y 2.130):

$$\langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T = N \{ f(q, \tau) - f(q, \infty) \} \quad (2.128)$$

En donde $f(k, \tau)$ es ahora la función de autocorrelación de campo eléctrico para un sistema de partículas ópticamente anisotrópicas en un medio no ergódico:

$$\begin{aligned} f(q, \tau) &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \alpha_j(0) \alpha_k^*(\tau) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(\tau))} \rangle_E \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left\langle \alpha_j(0) \alpha_k^*(\tau) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\Delta}_j(0) - \vec{\Delta}_k(\tau))} \right\rangle_E \end{aligned} \quad (2.129)$$

y $f^3(q, \infty)$ es $f^3(q, \tau)$ para grandes tiempos de retardo en donde $E_j(t=0)$ y $E_k(t=0+\tau)$ están sin correlación por lo que:

$$f(q, \infty) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} W_j W_k^* \quad (2.130)$$

De esta última ecuación se observa que el campo eléctrico fluctuante llega a descorrelacionarse a tiempos grandes, es decir:

2. DESARROLLO TEÓRICO

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T = 0 \quad (2.131)$$

De la ecuación (2.129) la relación entre la intensidad promediada en el ensamble y el factor dinámico de estructura a $t = 0$ es:

$$\langle I(\vec{q}, 0) \rangle_E = N f(q, 0) \quad (2.132)$$

Usando (2.128) y esta última ecuación se obtiene:

$$\langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T = \langle I(\vec{q}, 0) \rangle_E \left[\hat{f}(q, \tau) - \hat{f}(q, \infty) \right] \quad (2.133)$$

En donde $\hat{f}(q, \tau)$ es la función de correlación normalizada del campo eléctrico para partículas anisótropas en el medio no ergódico:

$$\hat{f}(q, \tau) = \frac{f(q, \tau)}{f(q, 0)} \quad (2.134)$$

En $t = 0$ la ecuación (2.133) se reduce a lo siguiente:

$$\langle I_F(\vec{q}, 0) \rangle_T = \langle I(\vec{q}) \rangle_E \left[1 - \hat{f}(q, \infty) \right] \quad (2.135)$$

En esta última ecuación se puede observar que $\langle I_F(\vec{q}) \rangle_T < \langle I(\vec{q}) \rangle_E$ puesto que $\hat{f}(q, \tau)$ está valuada entre 0 y 1. De esta manera la intensidad promediada en el tiempo y la promediada en el ensamble para un sistema no ergódico difieren, mientras que para un sistema ergódico tienen el mismo valor; $\hat{f}(q, \infty) = 0$.

Usando una situación heterodina (22) se tiene lo siguiente:

$$\langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle_T = \langle I_F(\vec{q}, 0) I_F(\vec{q}, \tau) \rangle_T + 2I_C \langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T + 2 \langle I_F(\vec{q}) \rangle_T I_C(k) + I_C^2 \quad (2.136)$$

Usando la propiedad de gaussianidad para el campo eléctrico fluctuante E_F , la ecuación anterior queda escrita como sigue:

$$\langle I_F(\vec{q}, 0) I_F(\vec{q}, \tau) \rangle_T = \langle I_F(\vec{q}) \rangle_T^2 + \langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T^2 \quad (2.137)$$

Haciendo uso de las ecuaciones (2.133) y (2.135) la ecuación anterior queda escrita como sigue:

$$\langle I_F(\vec{q}, 0) I_F(\vec{q}, \tau) \rangle_T = \langle I_F(\vec{q}) \rangle_T^2 \left\{ \left[1 - \hat{f}(q, \infty) \right]^2 + \left[\hat{f}(q, \tau) - \hat{f}(q, \infty) \right]^2 \right\} \quad (2.138)$$

Usando las ecuaciones (2.124), (2.133), (2.135) y (2.138) en la ecuación (2.137) se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} \langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle_T - \langle I_F(\vec{q}) \rangle_T^2 &= \langle I(\vec{q}) \rangle_E^2 \left[\hat{f}(q, \tau) - \hat{f}(q, \infty) \right]^2 \\ &+ 2I_C(\vec{q}) \langle I(\vec{q}) \rangle_E \left[\hat{f}(q, \tau) - \hat{f}(q, \infty) \right] \end{aligned} \quad (2.139)$$

De las ecuaciones (2.124) y (2.135) se tiene:

$$I_C(\vec{q}) = \langle I(\vec{q}) \rangle_T - \langle I(\vec{q}) \rangle_E \left[1 - \hat{f}(q, \infty) \right] \quad (2.140)$$

Finalmente usando las ecuaciones (2.139) y (2.140), la función de correlación normalizada de intensidad dispersada (ecuación (2.41)) por un sistema de partículas ópticamente anisotrópicas confinadas en un medio no ergódico, está dada por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \hat{g}_{(2)}(q, \tau) &\equiv \frac{\langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle_T}{\langle I(\vec{q}) \rangle_T^2} \\ &= 1 + Y^2 \left[\left(\hat{f}(q, \tau) \right)^2 - \left(\hat{f}(q, \infty) \right)^2 \right] + 2Y(1 - Y) \left[\hat{f}(q, \tau) - \hat{f}(q, \infty) \right] \end{aligned} \quad (2.141)$$

En donde el parámetro Y está dado por el siguiente cociente:

$$Y = \frac{\langle I(\vec{q}) \rangle_E}{\langle I(\vec{q}) \rangle_T} \quad (2.142)$$

En un experimento de dispersión dinámica de luz por partículas anisotrópicas dentro de un medio no ergódico, la función de correlación de intensidad (ecuación (2.41)) y el promedio de intensidad temporal $\langle I(\vec{q}) \rangle_T$ son obtenidos del correlador digital. El promedio de intensidad dispersada en el ensamble $\langle I(\vec{q}) \rangle_E$ se obtiene al medir la intensidad dispersada por varios elementos de volumen independientes de la muestra. Para esto, en la práctica la muestra se rota mientras el haz incide sobre ella iluminando así las diferentes regiones del volumen dispersor.

La ecuación cuadrática (2.141) puede ser resuelta para encontrar $\hat{f}(k, \tau)$ en términos de $\hat{g}_{(2)}(k, \tau)$ (10):

$$\hat{f}(q, \tau) = \frac{Y - 1}{Y} + \frac{1}{Y} \sqrt{\hat{g}_{(2)}(q, \tau) - \hat{g}_{(2)}(q, 0)} \quad (2.143)$$

Considerando la suposición (4) de esta sección la función de correlación $g^{(3)}(k, \tau)$ queda escrita de la siguiente manera:

$$f(q, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left\langle \alpha_j(0) \alpha_j^*(\tau) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\Delta}_j(0) - \vec{\Delta}_j(\tau))} \right\rangle_E \quad (2.144)$$

La ecuación (2.144) es idéntica a la función de correlación $f(q, \tau)$ dada por la ecuación (2.54) de la sección 2.5 salvo el factor $1/N$. Al realizar el mismo desarrollo de la sección 2.5 para la función de

2. DESARROLLO TEÓRICO

correlación $f(q, \tau)$ (ecuación (2.144)) se obtienen expresiones idénticas para las funciones de correlación normalizadas depolarizadas de campos (ecuaciones (2.91) y (2.92)). Así, aplicando el modelo de la sección 2.5 al tratamiento de dispersión dinámica de luz para partículas anisotrópicas en un medio no ergódico obtenemos lo siguiente:

$$\hat{f}_{VV}(q, \tau) = \frac{f_{VV}(q, \tau)}{f_{VV}(q, 0)} = \frac{45\alpha^2 e^{-q^2 D\tau} + 4\beta^2 e^{-6\Theta\tau} e^{-q^2 D\tau}}{45\alpha^2 + 4\beta^2} \quad (2.145)$$

$$\hat{f}_{VH}(q, \tau) = \frac{f_{VH}(q, \tau)}{f_{VH}(q, 0)} = e^{-6\Theta\tau} e^{-q^2 D\tau} \quad (2.146)$$

En donde:

$$f_{VV}(q, \tau) = \left(\alpha^2 + \frac{4}{45} \beta^2 e^{-6\Theta\tau} \right) e^{-q^2 D\tau} \quad (2.147)$$

$$f_{VH}(q, \tau) = \frac{1}{15} \beta^2 e^{-6\Theta\tau} e^{-q^2 D\tau} \quad (2.148)$$

En estas últimas ecuaciones el factor $1/N$ no aparece debido a la definición de $f(k, \tau)$ dada por la ecuación (2.144). Luego siguiendo el procedimiento de la sección (2.6) también tenemos las siguientes ecuaciones:

$$\ln \left| \left\{ \frac{\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)}{\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)} \right\} \right| = (q_2^2 - q_1^2) D\tau \quad (2.149)$$

$$\ln \left| \frac{[\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)]^{q_1^2}}{[\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)]^{q_2^2}} \right| = 6 (q_2^2 - q_1^2) \Theta\tau \quad (2.150)$$

En general el movimiento de partículas trazadoras dentro de un medio no ergódico tal como un gel es subdifusivo por lo que es necesario realizar los siguientes cambios de variables (23)

$$D\tau \rightarrow W(\tau) \quad (2.151)$$

$$\Theta\tau \rightarrow \Omega(\tau) \quad (2.152)$$

Luego las ecuaciones (2.149) y (2.150) quedan de la siguiente forma:

$$W(\tau) = \frac{1}{q_2^2 - q_1^2} \ln \left| \left\{ \frac{\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)}{\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)} \right\} \right| \quad (2.153)$$

$$\Omega(\tau) = \frac{1}{6(q_2^2 - q_1^2)} \ln \left| \frac{[\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)]^{q_1^2}}{[\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)]^{q_2^2}} \right| \quad (2.154)$$

En donde $W(t)$ y $\Omega(t)$ es el desplazamiento cuadrático medio translacional (TMSD por sus siglas en inglés) y rotacional (RMSD por sus siglas en inglés) respectivamente cuyas definiciones son las siguientes (24)

$$W(t) = \frac{\langle |\vec{r}(0) - \vec{r}(t)|^2 \rangle_E}{6} \quad (2.155)$$

$$\Omega(t) = \frac{\langle |\theta(0) - \theta(t)|^2 \rangle_E}{4} \quad (2.156)$$

Combinando la ecuación (2.153) con la (2.155) y la ecuación (2.154) con la (2.156) obtenemos el desplazamiento cuadrático medio translacional (RMSD por sus siglas en inglés) y rotacional (RMSD) de las partículas trazadoras anisótropas dentro del gel en términos de cantidades medidas por dispersión dinámica depolarizada de luz:

$$\langle |\vec{r}(0) - \vec{r}(\tau)|^2 \rangle_E = \frac{6}{q_2^2 - q_1^2} \ln \left| \left\{ \frac{\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)}{\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)} \right\} \right| \quad (2.157)$$

$$\langle |\theta(0) - \theta(\tau)|^2 \rangle_E = \frac{2}{3(q_2^2 - q_1^2)} \ln \left| \frac{[\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)]^{q_1^2}}{[\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)]^{q_2^2}} \right| \quad (2.158)$$

Por último dado que la ecuación (2.144) es un caso especial de la ecuación (2.129), la ecuación (2.143) también es válida para la función de correlación $f(k, \tau)$ dada por (2.144). Luego las funciones de correlación $\hat{f}_{VV}(k, \tau)$ y $\hat{f}_{VH}(k, \tau)$ dadas por las ecuaciones (2.145) y (2.146) respectivamente se calculan de la ecuación (2.143) al utilizar las correspondientes geometrías (VV o VH). Finalmente, las expresiones referentes al desplazamiento cuadrático medio translacional y rotacional son:

$$\langle |\vec{r}(0) - \vec{r}(\tau)|^2 \rangle_E = \frac{6}{q_2^2 - q_1^2} \ln \left| \left\{ \frac{(Y-1)/Y + (1/Y) \sqrt{\hat{g}_{(2)}(q_1, \tau) - \hat{g}_{(2)}(q_2, 0)}}{(Y-1)/Y + (1/Y) \sqrt{\hat{g}_{(2)}(q_2, \tau) - \hat{g}_{(2)}(q_2, 0)}} \right\} \right| \quad (2.159)$$

$$\langle |\theta(0) - \theta(\tau)|^2 \rangle_E = \frac{2}{3(q_2^2 - q_1^2)} \ln \left| \frac{[(Y-1)/Y + (1/Y) \sqrt{\hat{g}_{(2)}(q_2, \tau) - \hat{g}_{(2)}(q_2, 0)}]^{q_1^2}}{[(Y-1)/Y + (1/Y) \sqrt{\hat{g}_{(2)}(q_1, \tau) - \hat{g}_{(2)}(q_2, 0)}]^{q_2^2}} \right| \quad (2.160)$$

Con el parámetro Y y la función $\hat{g}_{(2)}(q, \tau)$ medidos para la geometría VH.

2.3. Micro-reología translacional y rotacional de trazadores coloidales

La Micro-reología es una técnica utilizada para medir las propiedades reológicas de un medio viscoelástico a través de la dinámica de partículas trazadoras inmersas dentro del mismo. Es una nueva forma de hacer reología la cual se realizaba tradicionalmente con un reómetro (reología mecánica). Mientras que en la reología mecánica se miden propiedades promedio de bulto, en micro-reología se hace una caracterización localizada sobre cierto lugar de la muestra. En reología mecánica se requieren cantidades apreciables de muestra (15-50 gr) sin embargo micro-reología puede usar pequeñas cantidades de muestra (1-5 g). Debido a limitaciones mecánicas, reología mecánica solo puede muestrear frecuencias de hasta unos pocos cientos de Hz mientras que en micro-reología se pueden acceder a frecuencias de corte de hasta MHz debido a que el movimiento browniano de las partículas alcanza frecuencias de corte muy altas dentro del medio.

Muchos materiales poseen estructuras complejas que almacenan y disipan energía mecánica cuando sufren una deformación de corte. A estos materiales se les conoce como medios viscoelásticos o fluidos complejos (6), las energías involucradas dependen de la frecuencia de corte impuesta sobre el medio. La capacidad para almacenar o disipar energía en un fluido complejo es medida por el módulo de corte complejo $G^*(\omega)$ (módulo viscoelástico o viscosidad compleja), el cual determina la deformación inducida en el material al realizar una deformación de corte oscilatoria a una frecuencia ω (25). La parte real del módulo complejo es la componente elástica de la deformación o el módulo elástico $G'(\omega)$ y está en fase con la deformación de corte impuesta. Dicho módulo está relacionado con la energía almacenada por el medio complejo como consecuencia de realizar una deformación sobre él. Por otra parte, la parte imaginaria del módulo complejo es la componente viscosa o módulo viscoso o de pérdida $G''(\omega)$ de la deformación y está fuera de fase con la deformación de corte impuesta. Este módulo está ligado a la energía disipada por el medio como resultado de hacer una deformación de corte sobre el mismo.

En lo que sigue se esbozará el método de T. G. Mason y colaboradores (26) para obtener el módulo complejo $G_T^*(s)$ de medios viscoelásticos a partir de la dinámica translacional (desplazamiento cuadrático medio translacional $\langle \delta r^2(s) \rangle$) de partículas trazadoras inmersas dentro del medio, asimismo se esbozará el método de Z. Cheng and Mason (8) para obtener el módulo complejo $G_R^*(s)$ a partir de la dinámica rotacional (desplazamiento cuadrático medio orientacional $\langle \delta \theta^2(s) \rangle$) de las partículas trazadoras. Ambos métodos consisten en generalizar la ecuación de Stokes-Einstein para cada dinámica a través de la ecuación de generalizada de Langevin. El resultado es la ecuación de Stokes-Einstein para ambas dinámicas dependiente de la frecuencia en el dominio de Fourier (ω).

El movimiento de una esfera flotante neutra inmersa dentro de un medio complejo puede ser descrito por medio de la ecuación generalizada de Langevin (27)

$$m\dot{v} = f_R(t) - \int_0^t \xi(t-\tau) v(\tau) d\tau \quad (2.161)$$

en donde m es la masa de la partícula y $\dot{v}(t)$ su aceleración. La ecuación (2.161) expresa las fuerzas que actúan sobre la partícula; la fuerza gaussiana f_R representa las fuerzas aleatorias sobre la partícula e incluye la contribución de fuerzas directas con otras partículas (o estructuras en el medio) y las fuerzas brownianas estocásticas. El término integral representa el amortiguamiento viscoso del fluido, e incorpora una función de memoria generalizada dependiente del tiempo $\xi(t)$ la cual describe la respuesta viscoelástica local del fluido. La energía almacenada en el medio viscoelástico como consecuencia de una deformación, produce cambios de importancia en las correlaciones temporales de las fuerzas estocásticas que actúan sobre la partícula en el equilibrio térmico. A saber, el teorema de fluctuación disipación es ahora:

$$\langle f_R(0) f_R(t) \rangle = k_B T \xi(t) \quad (2.162)$$

en donde k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura. La distribución de fuerzas aleatorias están enteramente desacopladas de la distribución pasada de velocidades:

$$\langle v(0) f_R(t) \rangle = 0 \quad (2.163)$$

en donde los corchetes angulares denotan promedio en el ensamble. La equipartición de la energía interna establece el valor instantáneo de la velocidad cuadrática media:

$$m \langle v(t) v(t) \rangle = k_B T \quad (2.164)$$

Para relacionar la velocidad de la esfera y la función de memoria local, resolvemos la ecuación (2.161) tomando la transformada unilateral de Fourier teniendo en cuenta que $\xi(t) = 0$ para $t < 0$ por lo que los límites de integración en el término de convolución pueden ser cambiados de $(0, t)$ a $(0, \infty)$:

$$v^*(\omega) = \frac{f_R^* + mv(0)}{\xi^*(\omega) + i\omega m} \quad (2.165)$$

en donde se han conservado las condiciones iniciales para la velocidad. Para calcular la transformada de la función de autocorrelación de velocidad, multiplicamos la ecuación (2.165) por $v(0)$ y promediamos en el ensamble:

$$\langle v(0) v^*(\omega) \rangle = \frac{k_B T}{\xi^*(\omega) + i\omega m} \quad (2.166)$$

La ecuación (2.166) ha sido simplificada usando la equipartición de la energía (ecuación (2.164)) y la ausencia de correlación entre la fuerza aleatoria y la velocidad inicial (ecuación (2.163)). El término $k_B T$ refleja la disipación de fluctuación térmica en el medio mientras que el término $i\omega m$ es debido a la inercia y es despreciable excepto para frecuencias muy altas. Resolviendo para la función de memoria local, tenemos:

$$\xi^*(\omega) = \frac{k_B T}{\langle v(0) v^*(\omega) \rangle} \quad (2.167)$$

Expresando la ecuación (2.167) en términos de la transformada de Fourier del desplazamiento cuadrático medio en tres dimensiones para $\omega > 0$, por medio de la relación ${}_u \{ \langle \Delta r^2(t) \rangle \} = [6/(i\omega)^2] {}_u \{ \langle v(0) v^*(\omega) \rangle \}$, tenemos:

$$\xi^*(\omega) = \frac{6k_B T}{[(i\omega)^2 {}_u \{ \langle \Delta r^2(t) \rangle \}]} \quad (2.168)$$

Para obtener el módulo complejo macroscópico, asumimos que el fluido puede ser tratado como un continuo alrededor de la esfera. Esto es estrictamente válido cuando las escalas de longitud de las estructuras que conforman al medio son mucho más pequeñas que el radio a de la esfera coloidal. Puesto que la solución exacta para el flujo de campo de un fluido complejo arbitrario circundante a una esfera en movimiento es conocido, nosotros suponemos que la relación de Stokes para el arrastre de un fluido puramente viscoso puede ser usado para determinar la viscosidad compleja: $\eta(\omega)$ sobre todas las frecuencias. De esta manera, suponemos que la función de memoria microscópica es proporcional a la frecuencia de bulo:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\xi^*(\omega)}{6\pi a} \quad (2.169)$$

en donde ω representa la frecuencia en el dominio de Fourier. Esta relación es exacta en el límite de un fluido puramente viscoso, aquí nosotros asumimos el mismo comportamiento para fluidos viscoelásticos en todas las frecuencias. De esto el módulo de corte complejo puede ser calculado usando la siguiente relación: $G^*(\omega) = i\omega \xi^*(\omega)$

$$G_T^*(\omega) = \frac{k_B T}{i\omega \pi a {}_u \{ \langle \Delta r^2(t) \rangle \}} \quad (2.170)$$

El subíndice T en esta última ecuación denota el módulo complejo obtenido a partir de la dinámica translacional de las partículas trazadoras. La difusión rotacional unidimensional del eje de simetría de una partícula en un medio viscoelástico, puede ser descrita usando una ecuación de torca de Langevin:

$$I \dot{v}(t) = \tau_R(t) - \int_0^t v(\tau) \xi(t-\tau) d\tau \quad (2.171)$$

en donde $\nu = d\theta/dt$ es la velocidad angular del eje de simetría, I es la inercia rotacional de la partícula alrededor de un eje central perpendicular al eje de simetría, τ_R es la torca térmica aleatoria y $\xi(t)$ es la función de memoria rotacional. La solución de la ecuación (2.171) es análoga a la solución de la ecuación de Langevin para el caso de difusión translacional. Tomando la transformada unilateral de Fourier de la ecuación (2.171) conservando las condiciones iniciales, multiplicando por la frecuencia angular inicial y promediando en el ensamble se obtiene:

$$\langle v(0) v^*(\omega) \rangle = \frac{k_B T}{\xi^*(\omega) + I_S} \quad (2.172)$$

Despreciando el término de inercia y usando la identidad $\langle v(0) v^*(\omega) \rangle = (i\omega)^2 \langle \Delta^2 \theta(\omega) \rangle / 2$, podemos relacionar la función de memoria rotacional con el desplazamiento cuadrático medio orientacional:

$$\xi^*(\omega) = \frac{2k_B T}{(i\omega)^2 \langle \Delta^2 \theta(\omega) \rangle} \quad (2.173)$$

Para esferas de radio a suponemos que la función de memoria rotacional es proporcional a la viscosidad dependiente de la frecuencia $\eta^*(\omega)$: $\zeta^*(\omega) = 8\pi a^3 \eta^*(\omega)$. Luego de esta relación y la ecuación (2.173) tenemos:

$$\eta^*(\omega) = \frac{2k_B T}{4\pi a^3 (i\omega)^2 \langle \Delta^2 \theta(\omega) \rangle} \quad (2.174)$$

Finalmente el módulo complejo obtenido de la dinámica rotacional es $G_R^*(\omega) = i\omega \eta^*(\omega)$:

$$G_R^*(\omega) = \frac{2k_B T}{4\pi a^3 (i\omega) \langle \Delta^2 \theta(\omega) \rangle} \quad (2.175)$$

2.3.1. Estimación del módulo viscoelástico de fluidos complejos

En esta sección describimos el método de Tomas G. Mason (28) y su contraparte extendida por D. Leyva y colaboradores (29) para rotación y obtenemos el módulo complejo $G^*(\omega)$ de medios viscoelásticos a través de la dinámica translacional y rotacional (TMSD y RMSD respectivamente) de las partículas que actúan como trazadoras dentro del medio. Los métodos consisten en desarrollar el TMSD junto con el RMSD en una serie de potencias y substituir estas transformaciones algebraicas en los correspondientes módulos complejos ($G_T^*(\omega)$ y $G_R^*(\omega)$ respectivamente). Este enfoque se hace con designio de corregir errores de truncamiento en los módulos cerca de los extremos de frecuencia, ya que el intervalo temporal de un experimento de dispersión de luz es finito y la transformada de Fourier del TMSD ($\langle \Delta r^2(t) \rangle$) como del RMSD ($\langle \Delta^2 \theta(\omega) \rangle$) toman en cuenta intervalos infinitos de frecuencias. Basados en este método, nosotros calculamos el cociente correspondiente a la parte elástica del módulo complejo bajo ambas dinámicas: $G_R'(\omega)/G_T'(\omega)$ y el correspondiente a la parte viscosa: $G_R''(\omega)/G_T''(\omega)$.

Consideremos un ensamble de partículas coloidales de radio a inmersas en un medio viscoelástico descrito por el módulo complejo $G^*(\omega)$. Si enfocamos nuestra atención en el movimiento translacional de las partículas exploradoras, tenemos que usar la Ecuación Generalizada de Stokes-Einstein Translacional (Ecuación (2.170) sección 2.8.):

$$G_T^*(\omega) = \frac{2k_B T}{\pi a i \omega \langle \delta r^2(t) \rangle} \quad (2.176)$$

2. DESARROLLO TEÓRICO

en donde $k_B T$ es la energía térmica que induce el movimiento de las partículas trazadoras y $F_u \{ \langle \delta r^2(t) \rangle \}$ es la transformada unilateral de Fourier del desplazamiento cuadrático medio translacional $\langle \delta r^2(t) \rangle$ el cual es medido en este trabajo por dispersión dinámica depolarizada de luz. La contraparte rotacional de la ecuación (2.176) está dada por la ecuación (2.175).

$$G_R^*(\omega) = \frac{2k_B T}{4\pi a^3 i \omega_u \{ \langle \delta \theta^2(t) \rangle \}} \quad (2.177)$$

en donde $F_u \{ \langle \delta \theta^2(t) \rangle \}$ es la transformada unilateral de Fourier del desplazamiento cuadrático medio orientacional $\langle \delta \theta^2(t) \rangle$ el cual también es medido en este trabajo por dispersión dinámica depolarizada de luz. En orden de realizar una comparación fiable entre los módulos elásticos, necesitamos expresar las transformadas unilaterales de Fourier de una manera más conveniente. Los desplazamientos cuadráticos $\langle \delta r^2(t) \rangle$ y $\langle \delta \theta^2(t) \rangle$ pueden ser expresadas por medio de un desarrollo en ley de potencias $y = ax^k$ alrededor de $t = 1/\omega$:

$$\langle \delta r^2(t) \rangle = \langle \delta r^2(1/\omega) \rangle (\omega(t))^{\alpha_T(\omega)} \quad (2.178)$$

$$\langle \delta \theta^2(t) \rangle = \langle \delta \theta^2(1/\omega) \rangle (\omega(t))^{\alpha_R(\omega)} \quad (2.179)$$

en donde $\alpha_T(\omega)$ y $\alpha_R(\omega)$ son las derivadas logarítmicas del TMSD y del RMSD respectivamente, evaluadas en $t = 1/\omega$:

$$\alpha_T(\omega) = \left. \frac{d \log \langle \delta r^2(t) \rangle}{d \log(t)} \right|_{t=1/\omega} \quad (2.180)$$

$$\alpha_R(\omega) = \left. \frac{d \log \langle \delta \theta^2(t) \rangle}{d \log(t)} \right|_{t=1/\omega} \quad (2.181)$$

En general consideramos que tenemos una variable dependiente del tiempo $A(t)$ (que puede ser $r(t)$ o $\theta(t)$). La figura (2.7) muestra la gráfica del logaritmo del tiempo contra el logaritmo del desplazamiento cuadrático medio de $A(t)$. El rango de $\alpha(\omega)$ está localizado entre 0 y 1, siendo 1 para el caso de movimiento libre (movimiento difusivo) y cero para el caso de movimiento sub-difusivo (arresto dinámico). Usando las ecuaciones (2.178) y (2.179), las transformadas unilaterales de Fourier del TMSD y del RMSD están dadas por:

$$F_u \{ \langle \delta r^2(t) \rangle \} = \frac{1}{i\omega} \langle \delta r^2(1/\omega) \rangle i^{\alpha_T(\omega)} \Gamma[1 + \alpha_T(\omega)] \quad (2.182)$$

$$F_u \{ \langle \delta \theta^2(t) \rangle \} = \frac{1}{i\omega} \langle \delta \theta^2(1/\omega) \rangle i^{\alpha_R(\omega)} \Gamma[1 + \alpha_R(\omega)] \quad (2.183)$$

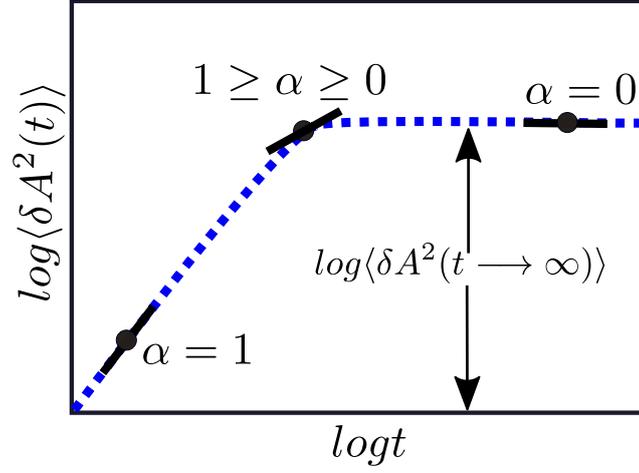


Figura 2.7: (a) Desplazamiento cuadrático medio de una variable dinámica $A(t)$. El parámetro $\alpha(\omega)$ se encuentra entre 0 y 1.

Sabiendo que $i^{-\alpha}$ puede ser reescrita como $e^{-(i\pi\alpha)/2}$, sustituimos las ecuaciones (2.182) y (2.183) en (2.176) y (2.177):

$$G_T^*(\omega) = \frac{k_B T e^{(i\pi\alpha_T(\omega))/2}}{\pi a \langle \delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_T(\omega)]} \quad (2.184)$$

$$G_R^*(\omega) = \frac{k_B T e^{(i\pi\alpha_R(\omega))/2}}{4\pi a^3 \langle \delta \theta^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_R(\omega)]} \quad (2.185)$$

en donde $\alpha_T(\omega)$ y $\alpha_R(\omega)$ están dados por las ecuaciones (2.180) y (2.181) respectivamente. Usando la ecuación de Euler sobre la ecuación (2.184), obtenemos:

$$G_T^*(\omega) = G_T'(\omega) + iG_T''(\omega) \quad (2.186)$$

En donde:

$$G_T'(\omega) = |G_T^*(\omega)| \cos\left(\frac{\pi\alpha_T(\omega)}{2}\right) \quad (2.187)$$

$$G_T''(\omega) = |G_T^*(\omega)| \sin\left(\frac{\pi\alpha_T(\omega)}{2}\right) \quad (2.188)$$

con:

$$|G_T^*(\omega)| = \frac{k_B T}{4\pi a \langle \delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_T(\omega)]} \quad (2.189)$$

2. DESARROLLO TEÓRICO

Similarmente, usando la ecuación de Euler sobre (2.185), obtenemos:

$$G_R^*(\omega) = G_R'(\omega) + iG_R''(\omega) \quad (2.190)$$

En donde:

$$G_R'(\omega) = |G_R^*(\omega)| \cos\left(\frac{\pi\alpha_R(\omega)}{2}\right) \quad (2.191)$$

$$G_R''(\omega) = |G_R^*(\omega)| \sin\left(\frac{\pi\alpha_R(\omega)}{2}\right) \quad (2.192)$$

con:

$$|G_R^*(\omega)| = \frac{k_B T}{4\pi a^3 \langle \delta\theta^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_R(\omega)]} \quad (2.193)$$

Los paréntesis angulares $\langle \rangle$ que aparecen aquí, denotan un promedio en el ensamble. En este trabajo tratamos una situación representada por un ensamble de trazadores coloidales confinados dentro de una red **visco-elástica** hecha de un gel polimérico entrecruzado. Nosotros queremos comparar los módulos viscoelásticos explorados por el movimiento translacional de los trazadores con el explorado por el movimiento rotacional de los mismos. En otras palabras, nosotros queremos saber cómo se comportan las razones: $G_R'(\omega)/G_T'(\omega)$ y $G_R''(\omega)/G_T''(\omega)$. Estamos interesados en estos cocientes para dos regímenes de tiempo: a) tiempos muy cortos, cuando el sistema se mueve casi libremente, y b) tiempos muy largos, cuando el sistema ha alcanzado la condición de arresto dinámico.

De las ecuaciones (2.187) y (2.191) tenemos:

$$\frac{G_R'(\omega)}{G_T'(\omega)} = \frac{\langle \delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_T(\omega)] \cos(\pi\alpha_R(\omega)/2)}{4a^2 \langle \delta\theta^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_R(\omega)] \cos(\pi\alpha_T(\omega)/2)} \quad (2.194)$$

Similarmente de las ecuaciones (2.188) y (2.192):

$$\frac{G_R''(\omega)}{G_T''(\omega)} = \frac{\langle \delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_T(\omega)] \sin(\pi\alpha_R(\omega)/2)}{4a^2 \langle \delta\theta^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_R(\omega)] \sin(\pi\alpha_T(\omega)/2)} \quad (2.195)$$

Como primer caso, de la figura (2.7), nosotros observamos que el parámetro $\alpha(\omega)$ tiende a 1 en el régimen $t \rightarrow 0$ (o similarmente cuando $\omega \rightarrow \infty$), en consecuencia $\alpha_R(\omega) = \alpha_T(\omega) = 1 \Rightarrow \Gamma[1 + \alpha_R(\omega)] = \Gamma[1 + \alpha_T(\omega)] = \Gamma[2] = 1 \Rightarrow G_T'(\omega \rightarrow \infty) = G_R'(\omega \rightarrow \infty) = 0$, por lo que:

$$\frac{G_R''(\omega \rightarrow \infty)}{G_T''(\omega \rightarrow \infty)} = \frac{1 \langle \delta r^2(t \rightarrow 0) \rangle}{4a \langle \delta\theta^2(t \rightarrow 0) \rangle} \quad (2.196)$$

Para el segundo caso, nosotros observamos que en la figura (2.7) el parámetro $\alpha(\omega)$ tiende a cero para el régimen de tiempo $t \rightarrow \infty$ (o similarmente cuando $\omega \rightarrow 0$), en consecuencia $\alpha_R(\omega) = \alpha_T(\omega) = 0$

$\Rightarrow \Gamma[1 + \alpha_R(\omega)] = \Gamma[1 + \alpha_T(\omega)] = \Gamma[1] = 1 \Rightarrow G''_T(\omega \rightarrow 0) = G''_R(\omega \rightarrow 0) = 0$ por lo que:

$$\frac{G''_R(\omega \rightarrow \infty)}{G''_T(\omega \rightarrow \infty)} = \frac{1}{4a} \frac{\langle \delta r^2(t \rightarrow 0) \rangle}{\langle \delta \theta^2(t \rightarrow 0) \rangle} \quad (2.197)$$

Si nosotros consideramos el movimiento de una sola partícula inmersa en el medio viscoelástico, podemos rescribir la ecuación (2.196) como sigue:

$$\frac{G''_R(\omega \rightarrow \infty)}{G''_T(\omega \rightarrow \infty)} = \frac{1}{4a^2} \frac{r_{min}^2}{\theta_{min}^2} \quad (2.198)$$

en donde θ_{min}^2 es el mínimo desplazamiento angular de una partícula para tiempos cortos, esto es $\theta_{min}^2 \approx \langle \delta \theta^2(t \rightarrow 0) \rangle$, mientras que r_{min}^2 es el mínimo desplazamiento lineal en el mismo régimen de tiempo; $r_{min}^2 \approx \langle \delta r^2(t \rightarrow 0) \rangle$. De la misma manera de la ecuación (2.197):

$$\frac{G'_R(\omega \rightarrow \infty)}{G'_T(\omega \rightarrow \infty)} = \frac{1}{4a^2} \frac{r_{min}^2}{\theta_{min}^2} \quad (2.199)$$

en donde θ_{max}^2 es el máximo desplazamiento angular de una partícula para tiempos largos, esto es $\theta_{max}^2 \approx \langle \delta \theta^2(t \rightarrow \infty) \rangle$, mientras que r_{max}^2 es el máximo desplazamiento lineal en el mismo régimen de tiempo; $r_{max}^2 \approx \langle \delta r^2(t \rightarrow \infty) \rangle$.

2.4. Modelo Isótropo

En esta sección proponemos un modelo isótropo (30) para describir el comportamiento dinámico de partículas coloidales confinadas dentro de los geles poliméricos entrecruzados. El modelo consiste en confinar a una partícula coloidal dentro de un medio homogéneo isótropo, el cual asumimos incompresible. Consideramos que nuestra partícula coloidal puede ser modelada por una esfera rígida mientras que el gel por el medio isótropo el cual responde al movimiento de la esfera de acuerdo con la condición de límite no deslizante (es decir la matriz polimérica se adhiere a la superficie de las partículas). Nuestra partícula de radio a se encuentra inmersa dentro del medio el cual es representado por una esfera más grande de radio $L \gg a$ (Figura (2.8)). En este modelo se describe la dinámica translacional y rotacional de la esfera bajo la constricción del medio y se calculan las energías mecánicas involucradas bajo dichas dinámicas, para ello primero se realiza una deformación lineal sobre la partícula por un desplazamiento translacional z y luego una deformación rotacional sobre la misma en un ángulo ϕ . Así mismo, se calcula el cociente de energías involucradas por ambas dinámicas.

2.4.1. El sólido hookeano

Un medio homogéneo isótropo es tal que sus propiedades materiales son independientes de las partículas trazadoras inmersas en él. Para un sólido isótropo puramente hookeano, la incompresibilidad fija la relación entre el módulo de Young Y y el módulo de corte G como: $Y = 3G$.

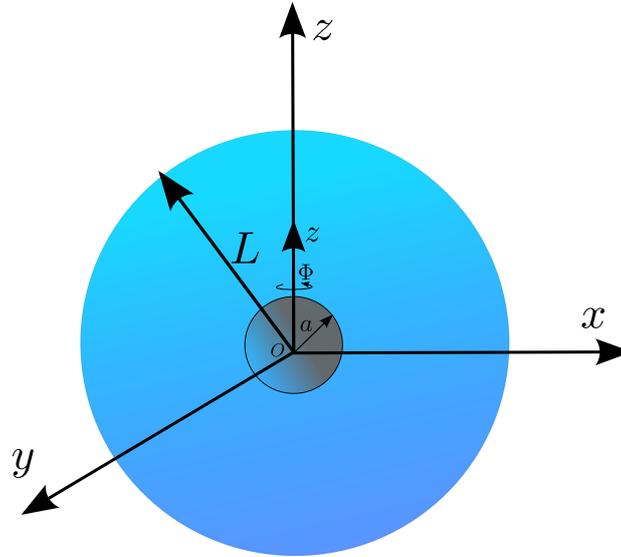


Figura 2.8: Representación del desplazamiento translacional sobre la partícula dentro del medio elástico en una distancia z a lo largo del eje z y desplazamiento rotacional por un ángulo Φ alrededor del eje z .

2.4.1.1. Desplazamiento translacional

Consideremos una deformación lineal sobre nuestra partícula por una distancia $z \lll L$ a lo largo del eje z sin rotación (Figura (2.8)). El desplazamiento de un elemento infinitesimal arbitrario de área dA del medio elástico es z , el cual produce tanto un corte como una deformación sobre el medio. Dado que tanto los esfuerzos cortantes como las deformaciones o tensiones normales son opuestos al desplazamiento, un elemento diferencial de trabajo realizado sobre cualquier elemento superficial de área es la magnitud de dicho diferencial multiplicado por dz . Así, el trabajo total hecho sobre el medio puede obtenerse al calcular la fuerza total sobre toda la superficie involucrada para luego integrar. En el régimen $L \ggg a$ la deformación es $\epsilon = z \cos(\theta/L)$ y el corte es $\gamma = z \sin(\theta/L)$. Luego, la fuerza neta sobre un elemento diferencial de área es: $\sqrt{\tau^2 + \sigma^2}dA$ con los esfuerzos dados por $\tau = G\gamma, \sigma = \epsilon Y$ por lo que $dF_z = \sqrt{G_T^2 \sin^2 \theta + Y^2 \cos^2 \theta} (z/L) dA$, donde $dA = a^2 \sin \theta d\theta d\phi$ es el elemento diferencial de área en coordenadas esféricas polares y G_T es el módulo de corte medido por dicho desplazamiento translacional. La fuerza neta es entonces:

$$F_z = \int dF_z \frac{z}{L} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sqrt{G_T^2 \sin^2 \theta + Y^2 \cos^2 \theta} a^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.200)$$

Al factorizar las constantes, usar el hecho de que las cantidades son independientes de ϕ y utilizar la suposición de incompresibilidad para eliminar Y :

$$\begin{aligned}
F_z &= 2\pi a^2 G_T \frac{z}{L} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sqrt{\sin^2 \theta + 9 \cos^2 \theta} \sin \theta d\theta \\
&= 2\pi a^2 G_T \frac{z}{L} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sqrt{1 + 8 \cos^2 \theta} \sin \theta d\theta,
\end{aligned} \tag{2.201}$$

Usando el cambio de variable $u = \cos \theta$, $du = -\sin \theta d\theta$, (2.201) queda como sigue:

$$\begin{aligned}
F_z &= -2\pi a^2 G_T \frac{z}{L} \int_{u=1}^{u=-1} \sqrt{1 + 8u^2} du \\
&= 2\pi a^2 G_T \frac{dz}{L} \int_{u=-1}^{u=1} \sqrt{1 + 8u^2} du = 4\pi a^2 G_T \frac{z}{L} \int_{u=0}^{u=1} \sqrt{1 + 8u^2} du,
\end{aligned} \tag{2.202}$$

Integrando:

$$F_z = 4\pi G_T a^2 \frac{z}{L} \left[2\sqrt{2} \left(\frac{u\sqrt{u^2 + 1/8}}{2} + \frac{1}{16} \ln(u + \sqrt{u^2 + 1/8}) \right) \right]_0^1, \tag{2.203}$$

Al evaluar los límites de integración:

$$\begin{aligned}
F_z &= 4\pi G_T a^2 \frac{z}{L} \left[2\sqrt{2} \left(\frac{3/2\sqrt{2}}{2} + \frac{1}{16} \ln(1 + 3/2\sqrt{2}) - \frac{1}{16} \ln(1/2\sqrt{2}) \right) \right] \\
&= 4\pi G_T a^2 \frac{z}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right)
\end{aligned} \tag{2.204}$$

Por lo que el trabajo hecho es entonces:

$$\begin{aligned}
W_z &= G_T \frac{4\pi a^2}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \int_0^z z' dz' \\
&= G_T \frac{2\pi a^2 z^2}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right),
\end{aligned} \tag{2.205}$$

El cual puede simplificarse como:

$$W_z = G_T \frac{\pi a^2 z^2}{L} \left(3 + \frac{\sqrt{2}}{4} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \tag{2.206}$$

2.4.1.2. Desplazamiento rotacional

Consideremos una rotación sobre la partícula en un ángulo Φ alrededor del eje z (Figura (2.8)). Como consecuencia de este movimiento, el material no experimenta deformación pero si corte. Un elemento

2. DESARROLLO TEÓRICO

infinitesimal de superficie arbitrario experimenta un desplazamiento lineal de magnitud: $s = \Phi a \sin \theta$ cortando al medio por: $\gamma = \Phi a \sin \theta / L$. Luego, el elemento infinitesimal de superficie experimenta un diferencial de fuerza dado por:

$$dF_{\Phi} = \tau dA = G_R \gamma dA = G_R \frac{\Phi a \sin \theta}{L} a^2 \sin \theta d\theta d\phi = G_R \frac{\Phi}{L} a^3 \sin^2 \theta d\theta d\phi \quad (2.207)$$

En donde G_R es el módulo de corte medido por dicho desplazamiento rotacional. El diferencial de trabajo hecho es:

$$\begin{aligned} dW_{\Phi} &= \int_{s=0}^{s=a\Phi \sin \theta} dF_{\Phi} ds = \int_{\Phi'=0}^{\Phi'=\Phi} dF_{\Phi} a \sin \theta d\Phi' \\ &= G_R \frac{a^3 \sin^2 \theta d\theta d\phi a \sin \theta}{L} \int_{\Phi'=0}^{\Phi'=\Phi} \{\Phi'\} d\Phi' = G_R \frac{\Phi^2}{2L} a^4 \sin^3 \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (2.208)$$

La cantidad total de trabajo es:

$$\begin{aligned} W_{\Phi} &= \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} G_R \frac{\Phi^2}{2L} a^4 \sin^3 \theta d\theta d\phi \\ &= G_R \frac{\Phi^2 a^4}{2L} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \sin^3 \theta d\theta d\phi = G_R \frac{\pi \Phi^2 a^4}{L} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sin^3 \theta d\theta, \end{aligned} \quad (2.209)$$

Usando el cambio de variable $u = \cos \theta$, $d \cos \theta = -\sin \theta d\theta$:

$$\begin{aligned} W_{\Phi} &= -G_R \frac{\pi \Phi^2 a^4}{L} \int_{u=1}^{u=-1} (1 - u^2) du \\ &= G_R \frac{\pi \Phi^2 a^4}{L} \int_{u=-1}^{u=1} (1 - u^2) du = G_R \frac{2\pi \Phi^2 a^4}{L} \int_{u=0}^{u=1} (1 - u^2) du, \end{aligned} \quad (2.210)$$

Integrando:

$$W_{\Phi} = G_R \frac{2\pi \Phi^2 a^4}{L} \frac{2}{3} = G_R \frac{4\pi \Phi^2 a^4}{3L} \quad (2.211)$$

2.4.1.3. Proporción de trabajo

Usando los trabajos dados por las ecuaciones (2.206) y (2.211), encontramos el cociente de trabajos:

$$\frac{W_z}{W_{\Phi}} = \frac{G_T \frac{2\pi a^2 z^2}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right)}{G_R \frac{4\pi \Phi^2 a^4}{3L}} = \frac{3z^2 G_T}{2a^2 \Phi^2 G_R} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \quad (2.212)$$

Simplificando:

$$\frac{W_z}{W_\Phi} = \frac{3z^2 G_T}{4a^2 \Phi^2 G_R} \left(3 + \frac{\sqrt{2}}{4} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) = \frac{3G_T}{4G_R} \left(\frac{z}{a\Phi} \right)^2 \left(3 + \frac{\sqrt{2}}{4} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \quad (2.213)$$

2.4.2. El medio de Kelvin-Voigt

El análisis anterior asume que el trabajo realizado por la partícula trazadora sobre el medio es solamente debido a la elasticidad del medio, es decir, tratamos al medio como puramente sólido. Esta suposición es razonable para geles altamente entrecruzados en donde su comportamiento como un sólido predomina más, en general la mayoría de materiales tienen estructuras moleculares complejas que disipan energía como consecuencia de una deformación. Un modelo más general debe tratar al medio como un material viscoelástico para ello nosotros usamos el modelo de Kelvin-Voigt, en el cual las tensiones son la suma de una tensión hookeana proporcional a la deformación o corte, y una tensión newtoniana proporcional a las velocidades de deformación o de corte. En esta extensión, analizamos la dinámica de translación y rotación del trazador dentro del medio viscoelástico y calculamos al igual que en apartado anterior las energías involucradas como consecuencia de ambas dinámicas. Para ello suponemos que la velocidad lineal y angular, v_z y w respectivamente, son constantes durante ambos movimientos.

2.4.2.1. Movimiento translacional

Siguiendo un análisis análogo al del medio hookeano, consideramos una deformación lineal hecha por un desplazamiento translacional en una distancia z (Figura (2.9)), la razón de deformación en un punto arbitrario sobre la superficie del trazador es $\dot{\epsilon} = v_z \cos \theta / L$ y la razón de corte es $\dot{\gamma} = v_z \sin \theta / L$. Entonces, la contribución viscosa a la tensión normal es $\sigma = 3\eta_0 \dot{\epsilon} = 3\eta_0 v_z \cos \theta / L$ y la contribución viscosa al esfuerzo de corte es $\tau = \eta_0 \dot{\gamma} = \eta_0 v_z \sin \theta / L$. Luego tomando en cuenta la componente elástica del movimiento (sección 2.9.1), el diferencial de fuerza en un elemento diferencial de área dA es:

$$dF_z = \left[G_T \frac{z}{L} \sqrt{\sin^2 \theta + 9 \cos^2 \theta} + \sqrt{9 (\eta_0 v_z \cos \theta / L)^2 + (\eta_0 v_z \sin \theta / L)^2} \right] a^2 \sin \theta d\theta d\phi, \quad (2.214)$$

El cual puede simplificarse como:

$$dF_z = \left[G_T \frac{z}{L} \sqrt{1 + 8 \cos^2 \theta} + \frac{\eta_0 v_z}{L} \sqrt{1 + 8 (\cos^2 \theta)} \right] a^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.215)$$

Entonces tenemos:

$$F_z = \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} dF_z = 4\pi G_T a^2 \frac{z}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) + 4\pi \eta_0 a^2 \frac{v_z}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \quad (2.216)$$

Luego el trabajo realizado es:

$$W_z = G_T \frac{4\pi a^2}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \int_0^z z' dz' + 4\pi \eta_0 a^2 \frac{v_z}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \int_0^z dz' \quad (2.217)$$

El cual conduce a:

$$W_z = G_T \frac{2\pi a^2 z^2}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) + \eta_0 \frac{4\pi a^2 v_z z}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \quad (2.218)$$

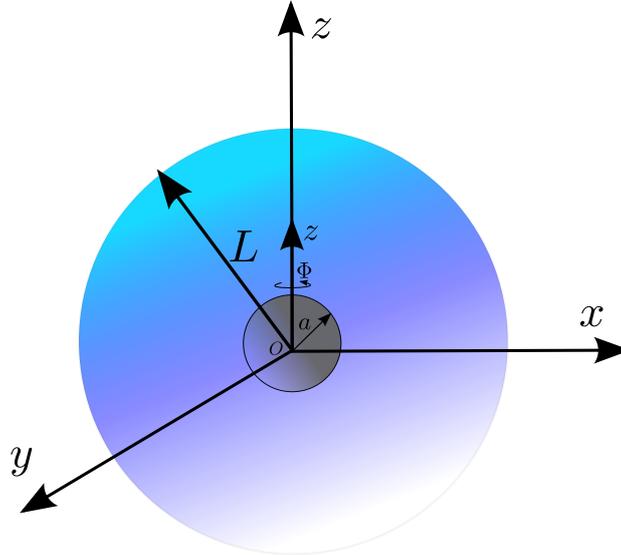


Figura 2.9: Representación del desplazamiento translacional sobre la partícula dentro del medio viscoelástico en una distancia z a lo largo del eje z y desplazamiento rotacional por un ángulo Φ alrededor del eje z .

2.4.2.2. Movimiento rotacional

Consideramos una deformación angular hecha por una rotación sobre la esfera en un ángulo $d\phi$ (Figura (2.9)). Para este movimiento, la velocidad lineal de un punto arbitrario sobre la superficie de la esfera es: $v_\phi = \omega a \sin \theta$. Solo hay esfuerzo pero no deformación. La razón de corte es $\dot{\gamma} = \omega a \sin \theta / L$. Por lo que la contribución viscosa al esfuerzo es: $\tau = \eta_0 \dot{\gamma} = \eta_0 \omega a \sin \theta / L$. Luego tomando en cuenta la contribución elástica (sección 2.9.1), un elemento infinitesimal de área experimenta una diferencial de fuerza total dado por:

$$dF_\Phi = \left[G_R \frac{a\Phi \sin \theta}{L} + \eta_0 \frac{\omega a \sin \theta}{L} \right] a^2 \sin \theta d\theta d\phi = \frac{G_R \Phi + \eta_0 \omega}{L} a^3 \sin^2 \theta d\theta d\phi \quad (2.219)$$

y un diferencial de trabajo dado por:

$$dW_\Phi = \int_{s=0}^{s=a\Phi \sin \theta} dF_\Phi ds = \int_{\Phi'=0}^{\Phi'=\Phi} dF_\Phi a \sin \theta d\Phi', \quad (2.220)$$

el cual usando la ecuación (2.219) da:

$$\begin{aligned} dW_\Phi &= G_R \frac{a^4 \sin^3 \theta d\theta d\phi}{L} \int_0^\Phi \Phi' d\Phi' + \eta_0 \omega \frac{a^4 \sin^3 \theta d\theta d\phi}{L} \int_0^\Phi d\Phi' \\ &= G_R \frac{a^4 \sin^3 \theta d\theta d\phi}{L} \frac{\Phi^2}{2} + \eta_0 \omega \frac{a^4 \sin^3 \theta d\theta d\phi}{L} \Phi \end{aligned} \quad (2.221)$$

La cantidad total de trabajo es:

$$\begin{aligned} W_\Phi &= \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \left[G_R \frac{\Phi^2}{2L} + \eta_0 \omega \frac{\Phi}{L} \right] a^4 \sin^3 \theta d\theta d\phi \\ &= \left[G_R \frac{\Phi^2}{2L} + \eta_0 \omega \frac{\Phi}{L} \right] a^4 \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \sin^3 \theta d\theta d\phi, \end{aligned} \quad (2.222)$$

realizando la integración en $d\phi$:

$$W_\Phi = 2\pi a^4 \left[G_R \frac{\Phi^2}{2L} + \eta_0 \omega \frac{\Phi}{L} \right] \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sin^3 \theta d\theta \quad (2.223)$$

Luego:

$$\begin{aligned} W_\Phi &= -2\pi a^4 \left[G_R \frac{\Phi^2}{2L} + \eta_0 \omega \frac{\Phi}{L} \right] \int_{u=1}^{u=-1} (1 - u^2) du \\ &= 4\pi a^4 \left[G_R \frac{\Phi^2}{2L} + \eta_0 \omega \frac{\Phi}{L} \right] \int_{u=0}^{u=1} (1 - u^2) du = 4\pi a^4 \left[G_R \frac{\Phi^2}{2L} + \eta_0 \omega \frac{\Phi}{L} \right] \frac{2}{3} \end{aligned} \quad (2.224)$$

Por lo que:

$$W_{\Phi} = G_R \frac{4\pi a^4 \Phi^2}{3L} + \eta_0 \omega \frac{8\pi a^4 \Phi}{3L} \quad (2.225)$$

2.4.2.3. Razón de trabajo

El cociente de trabajos es:

$$\frac{W_z}{W_{\Phi}} = \frac{G_T \frac{2\pi a^2 z^2}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) + \eta_0 \frac{4\pi a^2 v_z z}{L} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right)}{G_R \frac{4\pi a^4 \Phi^2}{3L} + \eta_0 \omega \frac{8\pi a^4 \Phi}{3L}}, \quad (2.226)$$

El cual se convierte en:

$$\frac{W_z}{W_{\Phi}} = \frac{2\pi a^2 z^2 G_T + 4\pi a^2 v_z z \eta_0 \left(\frac{9}{2} + \frac{3\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right)}{4\pi a^4 \Phi^2 G_R + 8\pi a^4 \omega \Phi \eta_0} \left(\frac{9}{2} + \frac{3\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right), \quad (2.227)$$

Simplificando:

$$\begin{aligned} \frac{W_z}{W_{\Phi}} &= \frac{zG_T + 2v_z \eta_0}{2\Phi G_R + 4\omega \eta_0} \frac{z}{\Phi a^2} \left(\frac{9}{2} + \frac{3\sqrt{2}}{8} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \\ &= \frac{zG_T + 2v_z \eta_0}{4\Phi G_R + 8\omega \eta_0} \frac{z}{\Phi a^2} \left(9 + \frac{3\sqrt{2}}{4} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \end{aligned} \quad (2.228)$$

Para el modelo de Kelvin-Voigt, los módulos de almacenamiento y pérdida son: $G' = G$ and $G'' = \eta_0 \omega$ respectivamente. Luego, en términos de esos módulos la ecuación (2.228) queda como sigue:

$$\frac{W_z}{W_{\Phi}} = \frac{3zG'_T + 6v_z (G''_T/\omega)}{4\Phi G'_R + 8G''_R} \frac{z}{\Phi a^2} \left(3 + \frac{\sqrt{2}}{4} \ln(2\sqrt{2} + 3) \right) \quad (2.229)$$

De esta última ecuación vemos que si no consideramos los módulos de viscosidad, esta reduce al caso del sólido hookeano.

Procedimiento experimental

En este capítulo se describe el desarrollo experimental para la realización de este trabajo. En la primera parte se describe la limpieza del material utilizado. En la segunda parte se aborda el protocolo de síntesis de partículas de cristal líquido hecha por Torre Valenzuela y Kozina (1). En la tercera parte se muestra la preparación de geles de poliacrilamida a través del método de polimerización entrecruzada, así como la manera de confinar las partículas de cristal líquido dentro de las mismas. Finalmente se expone la manera de medir la intensidad de luz dispersada de los sistemas preparados por medio de la técnica de dispersión dinámica depolarizada de luz (DDLDS).

3.1. Limpieza del material

Los materiales utilizados para este trabajo son tubos cilíndricos (*Borosilicate glass, Kibble chace, U.S.A*) con una capacidad de 3 ml. Estos tubos son utilizados para medir dispersión de luz y en ellos estarán confinadas las partículas de cristal líquido por medio de las geles de poliacrilamida. Para realizar la tercera parte del procedimiento experimental se usaron tubos cilíndricos (*Borosilicate glass vial, ESS, Oakland, California, U.S.A*) con una capacidad de 40 ml. Toda la cristalería utilizada en el presente trabajo es lavada inicialmente con agua entubada del servicio público y jabón suave (*Alconox, Inc. New York, U.S.A*). Después el material es enjuagado con alcohol (*Alcohol propílico, Baker S.A de C.V, Xalostoc, Ecatepec, Edo. de México, México*), acetona (*Acetona, Merck - México S.A de C.V, Naucalpan, Edo. de México, México*) y agua tridestilada (*Water Reactivo Meyer, Química Suastes, S.A de C.V, Tláhuac, México D.F*) para remover cualquier impureza. Posteriormente el material se deja secar en un horno a una temperatura de 50°C por un periodo de 30 min..

3.2. Síntesis de partículas coloidales de cristal líquido

Las partículas de cristal líquido (LCP por sus siglas en inglés) han sido elaboradas por el método de emulsificación y polimerización. Para realizar la emulsión se usan dos soluciones, la primer solución (fase dispersa) está formada por 5 g de etanol (*Etanol, Sigma - Aldrich, Misuri, U.S.A*), 20 mg de Darocur 1173 (*Darocur 1173, Sigma - Aldrich, Misuri, U.S.A*) y 40 mg de moléculas de cristal líquido Reactive Mesogen 257 (*Reactive Mesogen 257, Sigma - Aldrich, Misuri, U.S.A*). Dichas moléculas son termotrópicas e insolubles en agua pero solubles en etanol. Su temperatura de fase nemática estable se encuentra entre los 70 y 126°C y poseen la propiedad de polimerizar bajo ciertas condiciones. Su peso molecular es de 588.6 g/mol y su estructura química se muestra en la figura (3.1). El Darocur es un fotoiniciador que junto con el cristal líquido RM 257 polimeriza bajo radiación ultravioleta. Es un líquido insoluble en agua pero soluble en etanol. Su peso molecular es de 164.2 g/mol.

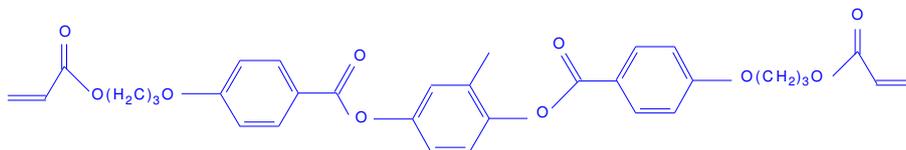


Figura 3.1: Representación esquemática de la estructura química de la molécula de cristal líquido RM 2587.

La segunda solución (fase continua) está formada por 200 ml de H_2O MQ (agua destilada y desionizada) y 0.46 g de dodecilsulfato sódico (SDS) (*dodecilsulfato sódico, Sigma - Aldrich, Misuri, U.S.A*). Este surfactante tiene un peso molecular de 288.4 g/mol. El método de preparación se describe a continuación:

Se pone la primer solución en un vaso de precipitado de 100 ml y posteriormente se coloca sobre una plancha de agitación magnética. La segunda solución se pone en un vaso de precipitado de 300 ml y se calienta a una temperatura de 70°C . Posteriormente la segunda solución se inserta en un baño de ultrasonido y se mantiene a una temperatura constante de 70°C . Después la primer solución se calienta a una temperatura de 70°C con el objetivo de solubilizar las partículas de cristal líquido. Al alcanzar los 70°C se calienta la primer solución por unos segundos más y posteriormente se transvasa a una jeringa de vidrio para hacer la adición en la segunda solución. Tanto el cristal líquido como el fotoiniciador son insolubles en agua y al ser dispersados en la segunda solución, se forma la emulsión en donde la fase continua es $H_2O + \text{SDS}$ y la fase discreta son pequeñas gotitas formadas por la primer solución. El etanol en la mezcla actúa como un surfactante, una pequeña cantidad se coloca en la superficie de las gotitas solubilizandolas en agua y el resto se evapora. La adición debe realizarse en menos de 1 min para luego dejar la mezcla resultante en el baño de ultrasonido por una hora a una temperatura constante de 70°C .

Subsecuentemente en una plancha con agitación magnética se calienta un baño de aceite a 70°C . Luego, después de haber estado la mezcla en el baño de ultrasonido por una hora esta se coloca en el baño de aceite, se le pone un frijol magnético y se agita por 3 hrs bajo radiación de luz ultravioleta. Con este último proceso las gotitas son solidificadas obteniendo así nuestras partículas coloidales con las moléculas de cristal líquido atrapadas en su interior, el fotoiniciador Darocur 1173 es usado ya que este polimeriza con el cristal líquido RM 257 al ser irradiados con luz ultravioleta. El siguiente paso es lavar las partículas de cristal líquido, con esto se retira la segunda solución ($\text{H}_2\text{O} + \text{SDS}$) para así dejar limpias las partículas coloidales. Para ello se centrifuga la mezcla resultante por un periodo de 1 hr a 4000 revoluciones por minuto. Una vez pasado este periodo se retira el sobrenadante y se completa el volumen con H_2O MQ. Se repite este último proceso de 5 a 10 veces hasta que ya no se observe turbidez. Una vez que las partículas quedan limpias se retira todo el sobrenadante y se tapa el tubo que las contiene con papel parafilm, finalmente este se introduce en un desecador conectado a una línea de vacío por un periodo de 3 a 5 días.

3.3. Confinamiento de partículas de cristal líquido en geles poliméricos entrecruzados

Los geles de poliacrilamida son elaboradas a partir del monómero acrilamida (Figura (3.2)) (*Acrylamide, Sigma-Aldrich, Misuri, U.S.A*), el entrecruzador n-n-metil- bis- acrilamida (Figura (3.3)) (*N,N'-Methylenebisacrylamide, Sigma-Aldrich, Misuri, U.S.A*), una sal iónica como iniciador de reacción: persulfato de amonio (*Ammonium persulfate, Sigma-Aldrich, Misuri, U.S.A*) y un catalizador: n,n,n,n-tetrametil-etilen-diamina (TEMED) (*N,N,N',N'-Tetramethylethylene-diamine, for electrophoresis, approx. - 99%, Sigma-Aldrich, Misuri, U.S.A*). La molécula acrilamida tiene dos puntos de enlace mientras que la molécula bis acrilamida es tetrafuncional. El persulfato de amonio crea un intercambio iónico en las moléculas de acrilamida dando lugar a la polimerización de las mismas y a su subsecuente entrecruzamiento.

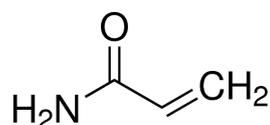


Figura 3.2: Representación esquemática de la estructura química del monómero acrilamida.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

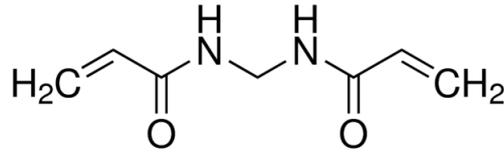


Figura 3.3: Representación esquemática de la estructura química de la molécula entrecruzadora bis acrilamida.

Para la preparación de las gels de poliacrilamida se sigue el método estándar usado en Biología para hacer electroforesis de proteínas (31). Las partículas de cristal líquido son confinadas dentro del gel al polimerizar ésta. Las gels de poliacrilamida se han preparado al 2.5 % de polímero en agua MQ para 40 g de gel, antes de proceder al protocolo de preparación de gels se definen las siguientes cantidades:

$$AA = \text{masa en gramos de monómero acrilamida} \quad (3.1)$$

$$bis = \text{masa en gramos de entrecruzador bisacrilamida} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \phi_{pol} = \text{fracción polimérica} &= \frac{\text{cantidad total del polímero}}{\text{peso total}} \\ &= \frac{bis + AA}{bis + AA + (H_2O + LCP)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} f_{bis} = \text{fracción de entrecruzamiento} &= \frac{\text{cantidad de entrecruzador}}{\text{cantidad total de polímero}} \\ &= \frac{bis}{bis + AA} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Determinamos la cantidad total de polímero para 40 g de gel

$$\phi_{pol} = 0.025 = \frac{bis + AA}{bis + AA + (H_2O + LCP)} = \frac{x}{40g} = \frac{1g}{40g} \quad (3.5)$$

Conociendo la cantidad total de polímero calculamos la cantidad máxima de entrecruzamiento para una fracción de entrecruzamiento máxima de 5%.

$$f_{bis} = 0.05 = \frac{bis}{bis + AA} = \frac{y}{1g} = \frac{0.05g}{1g} \quad (3.6)$$

Las cantidades de TEMED y PSA a poner son las siguientes: 64 μL del catalizador TEMED por cada 40 g de gel y 16 mg de PSA por cada 40 g de gel. Estos valores han sido tomados de la referencia (31) (en donde usan 160 μL de TEMED / cada 100 g de agua y 40 mg de PSA / cada 100 g de agua)

para 40 g de gel . De la ecuación (3.5) la cantidad de suspensión coloidal ($H_2O + LCP$) a utilizar es de 39g, y de la ecuación (3.6) el máximo entrecruzamiento es de 0.5 que corresponde a la máxima rigidez de la gel. Las cantidades a utilizar de bisacrilamida son tomadas de la ecuación (3.4):

$$bis = [bis + AA]f_{bis} = 1gf_{bis} \quad (3.7)$$

En donde el grado de entrecruzamiento f_{bis} se ha variado en intervalos de 0.005. Finalmente la cantidad de acrilamida a usar en cada muestra está dada por:

$$AA = [bis + AA] - bis = 1g - bis \quad (3.8)$$

Teniendo en consideración las cantidades calculadas con anterioridad, el protocolo de preparación de muestras es el que se muestra a continuación.

Se prepara una suspensión de partículas de cristal líquido en agua a una fracción en volumen de 10^{-6} . Una vez preparada la suspensión, ésta se pone por un periodo de 1 hr en un baño de ultrasonido con la finalidad de degasar el agua y dispersar enteramente a las partículas. La solución es guardada para sus uso posterior. Se toman 7 tubos (*Borosilicate glass vial, ESS, Oakland, California, U.S.A*) con una capacidad de 40 mL (viales) y 8 para dispersión de luz (*Borosilicate glass, Kibble chase, U.S.A*) con capacidad de 3 mL previamente lavados siguiendo el tratamiento de limpieza presentado en la sección (3.1), en el primer tubo de dispersión se ponen 2 ml de suspensión coloidal con ayuda de una jeringa dosificadora de 5 mL y subsecuentemente se sella con un tapón hermético. Los tubos de dispersión restantes y sus respectivos tapones se almacenan en un contenedor cerrado con el propósito de resguardarlos del polvo. En los 7 viales de 40 mL se ponen las siguientes cantidades de bisacrilamida y acrilamida pesadas con una balanza digital (Mettler HK 160, Mettler Instrumente AG, Zurich, Germany). Estas cantidades se muestran en la siguiente en la tabla (3.1) y han sido calculadas con las ecuaciones (3.7) y (3.8).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

f_{bis}	[AA]g	[bis]g
0.000	1	0.000
0.005	0.995	0.005
0.010	0.990	0.010
0.015	0.985	0.015
0.020	0.980	0.020
0.025	0.975	0.025
0.030	0.970	0.030

Tabla 3.1: Cantidades de acrilamida y bisacrilamida puestas en los viales de 40 ml para la preparación de geles de poliacrilamida .

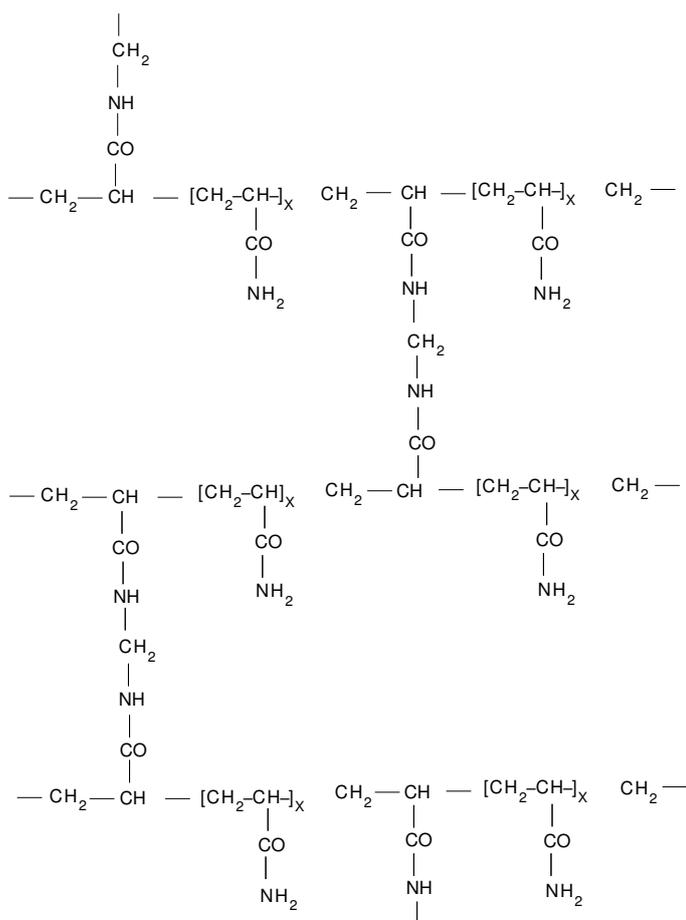


Figura 3.4: Representación esquemática de la estructura química del gel poliacrilamida.

El siguiente paso es confinar las partículas coloidales de cristal líquido para ello se agregan 39 ml de suspensión coloidal, 64 μl de TEMED y 16 mg de PSA en cada uno de los 7 viales. En el momento de agregar el PSA inicia la reacción de polimerización y las partículas coloidales quedan atrapadas dentro de la red polimérica, es por eso que una vez agregado el PSA se transvasa inmediatamente una cantidad de 2 mL de cada vial en un correspondiente tubo de dispersión. Se observa que cada tubo de dispersión haya polimerizado, de no ser así se vuelve a realizar el protocolo de preparación. Todo el proceso de confinamiento citado con anterioridad se realizó utilizando una cámara de guantes (*Portable glove box system with gas ports, SP Scienceware, New Jersey, U.S.A*) con la finalidad de evitar cualquier tipo de contaminación durante el proceso de confinamiento. Una vez que han quedado preparadas las muestras se guardan y se dejan reposar por 48 hrs antes de ser medidas por dispersión dinámica depolarizada de luz.

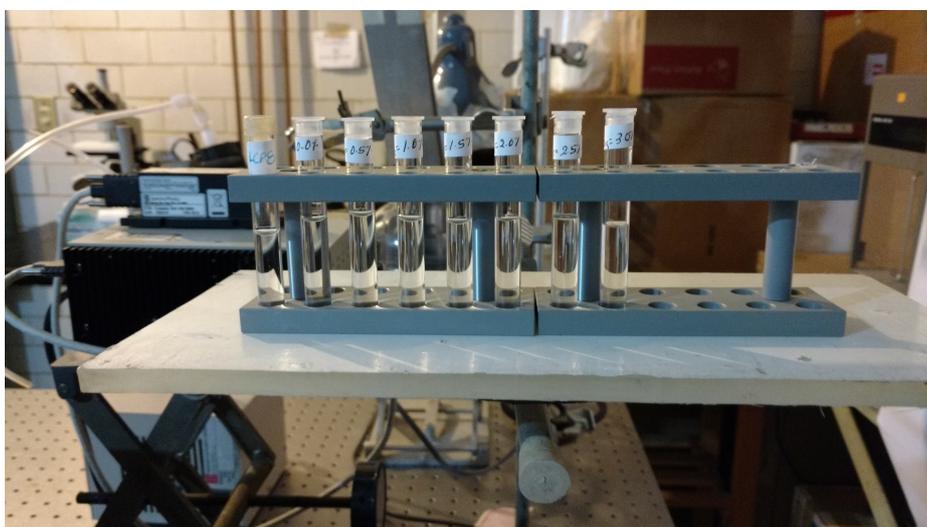


Figura 3.5: Geles de poliacrilamida.

3.4. Experimento de dispersión dinámica depolarizada de luz

En un experimento de dispersión dinámica depolarizada de luz un haz proveniente de una fuente de luz monocromática coherente es polarizado antes de incidir sobre el medio a estudiar, la luz dispersada por la muestra es polarizada nuevamente para luego ser recolectada por un sistema de detección. En este trabajo utilizamos la geometría VH; un polarizador vertical se pone entre el haz incidente y la muestra, y un polarizador horizontal se pone entre la muestra y sistema de detección. Un filtro de densidad neutral está ubicado entre el haz incidente y el polarizador vertical y su objetivo es regular la intensidad de luz que incide en la muestra. Entre el polarizador vertical y la muestra está puesto un lente bifocal cuyo objetivo principal es colimar y enfocar el haz polarizado verticalmente en la muestra. Entre

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

la muestra y el polarizador horizontal se pone una segunda lente bifocal con el objetivo de enfocar la luz dispersada por la muestra hacia un sistema de fibras ópticas las cuales recolectan la luz dispersada, la coliman y la transfieren al detector principal. El detector consta de dos fotomultiplicadores los cuales convierten la luz dispersada por la muestra en corriente eléctrica y a su vez la amplifican para luego ser analizada por un correlador digital, un cubo divisor de haces se encarga de dirigir la luz dispersada a ambos fotomultiplicadores. Finalmente los datos (función de correlación de intensidad dispersada e intensidad de luz dispersada) obtenidos del experimento por medio del correlador son guardados en una computadora para su análisis posterior. En la figura (3.6) se muestra la geometría del experimento de dispersión dinámica depolarizada de luz.

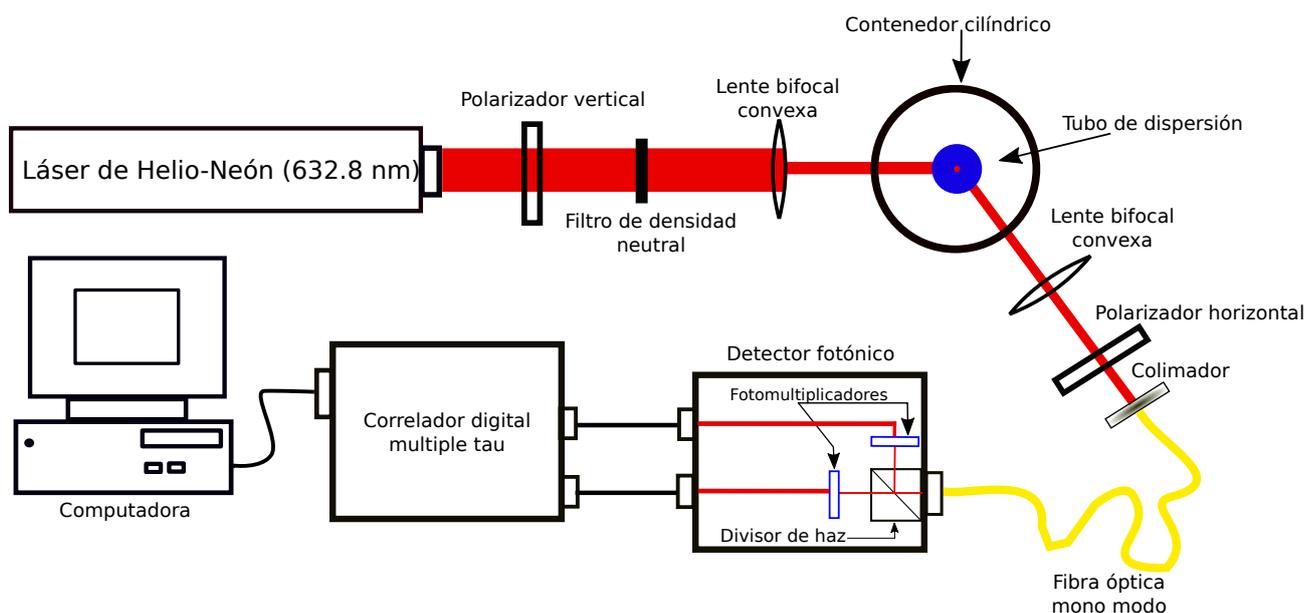


Figura 3.6: Representación esquemática del montaje experimental

A continuación se detallan los puntos del procedimiento experimental.

- Todo el equipo ha sido montado sobre una mesa óptica con la finalidad de aislarlo de vibraciones mecánicas externas. La mesa óptica está soportada por cuatro cilindros neumáticos de aire y ha sido alineada siguiendo las especificaciones del fabricante.
- El equipo utilizado es un espectrómetro de dispersión de luz (*3D LS Spectrometer, LS instruments AG, Fribourg, Suiza*) y es alineado antes de realizar los experimentos sobre las muestras, la alineación consta de tres etapas: alineación de la fuente de luz, alineación mecánica y alineación de fibras ópticas. La alineación del equipo es un punto de suma importancia y se ha llevado a cabo siguiendo las especificaciones de alineación del fabricante.

- La fuente de luz utilizada es un láser de helio-neón (*Laser radiation, JDSU, California, U.S.A*) con una longitud de onda de 632.8 nm , una potencia máxima de salida de 35 mW y plano de polarización vertical (Cap. 2, sección 2.5). Antes de realizar cualquier medición se deja en funcionamiento el láser por un periodo de 30 min para estabilizar su emisión y así evitar fluctuaciones de intensidad. Todos los experimentos han sido realizados con la máxima intensidad de la fuente de luz.
- Los polarizadores usados son del tipo Glan-Thompson hechos a base de calcita óptica con una razón de extinción menor a 10^{-5} .
- Las lentes bifocales tienen una distancia focal de 25 cm y una vez que son alineados quedan fijos asegurados por candados.
- Las muestras a estudiar se encuentran sobre el centro geométrico de un contenedor cilíndrico el cual está montado sobre un goniómetro cuyo intervalo angular controlado por software es de 0° a 180° . El contenedor cilíndrico es de vidrio óptico hellma y es llenado con Decalin (*Decahydronaphthalene, mixture of cis + trans, Sigma- Aldrich, Misuri, U.S.A*) con la finalidad de empatar el índice de refracción del contenedor y así evitar luz extraviada durante el experimento.
- La temperatura a la que se realizan los experimentos se controla a través de un baño térmico (*Refrigerated and Heating Circulator F 12, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach, Germany*) el cual circula agua alrededor del contenedor cilíndrico manteniendo una temperatura constante. Todos los experimentos realizados en este trabajo se han hecho a una temperatura de 293.3 K (20.3°C). Antes de realizar las cesiones de medición sobre las muestras, el baño térmico se dejó en funcionamiento por un periodo de 30 min con el propósito de estabilizar la temperatura.
- El equipo de dispersión cuenta con tres fibras ópticas las cuales están diseñadas para trabajar en el modo mono-modo a 632.8 nm, cada una con un área de detección de $100 \mu\text{m}^2$ de diámetro. Dependiendo de los propósitos del experimento se usarán una o dos fibras ópticas, en el caso de realizar experimentos de correlación cruzada se usan dos fibras ópticas, en este trabajo solo usamos una fibra óptica para captar la luz dispersada.
- El detector LS Instruments cuenta con dos fotomultiplicadores, cada uno puede detectar una cantidad máxima de señal de 100 nW que corresponde a una señal de 3 millones de fotones por segundo (3 GHz). Es importante no exceder este límite de señal ya que de hacerlo podría quemarse el detector.
- El correlador digital Flex02-12D puede ser operado en modo sencillo y modo rápido. En modo sencillo el correlador opera a un tiempo de retardo de 125 ns, en el caso de ser operado en modo rápido el tiempo de retardo es de 12.5 ns. En este trabajo el correlador es operado en modo sencillo debido a que la dinámica de las partículas coloidales dentro de los geles poliméricos es lenta. Los datos arrojados por el correlador son guardados en formato ASCII para su análisis posterior.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- Los tubos de dispersión están contenidos dentro de un rotor que ha sido diseñado con el propósito de permitir girar la muestra alrededor de su eje de simetría a la hora de realizar mediciones.
- Para reducir efectos de contaminación debida al polvo, durante el experimento se ha usado un purificador de aire (Maircare 3000, Equipar S.A de C. V., Mexico D.F.) el cual se mantiene encendido durante todas las mediciones.
- Al realizar cualquier medición se limpian las partes ópticas del equipo (lentes, polarizadores y parte frontal del contenedor cilíndrico. Primero con aire comprimido y luego con papel óptico (*Lens paper, Clay Adams, New Jersey, U.S.A*) y acetona para remover cualquier impureza.
- Antes se realizar cualquier medición sobre una muestra, el tubo dispersor que la contiene se limpia con papel óptico y acetona para remover cualquier impureza.
- Una vez que se han tomado en cuenta todos los parámetros mostrados con anterioridad, todas las muestras se miden como se describe a continuación: Se inserta cada tubo de dispersión dentro de la pieza rotatoria para luego ser introducida dentro del contenedor cilíndrico del aparato y se mide a cuatro ángulos de dispersores (en nuestro caso hemos elegido medir de 35° a 50° variando el ángulo de 5 en 5 grados) por un periodo de 1 hr. Una vez que ha sido medida cada muestra a estos cuatro ángulos, esta se vuelve a medir a los mismos ángulos de dispersión pero ahora la muestra se rota manualmente por un periodo de 100 s. Esto último se hace para tomar en cuenta la naturaleza no ergódica de las muestras y hacer la corrección propuesta por Peter Pusey (ver capítulo 2 sección 2.7).

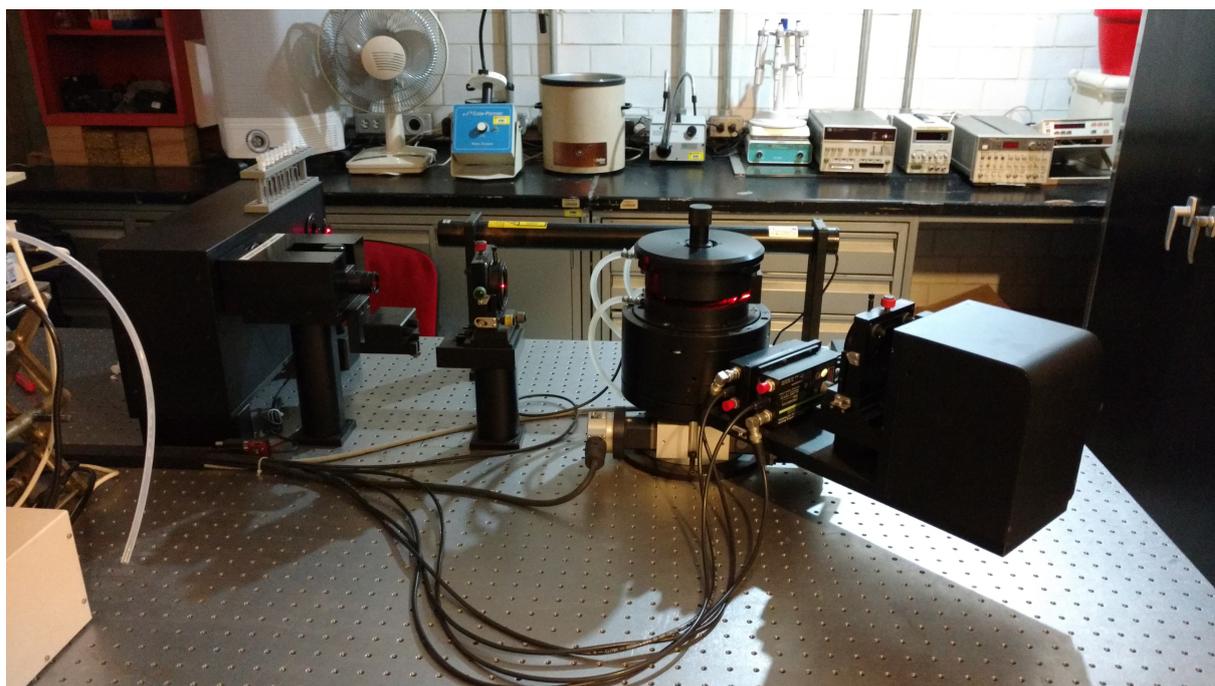


Figura 3.7: Equipo de dispersión de luz 3D-DLS (LS Instruments).

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y se trata su discusión. En la primera parte se muestran fotografías de los geles de poliacrilamida elaborados para los distintos grados de entrecruzamiento. También se muestran fotografías del experimento de dispersión de luz y fotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) de la síntesis de partículas de cristal líquido RM 257 hecha por Torre Valenzuela y Kózina (1). En la segunda parte se muestran las funciones de correlación de campos ($\hat{f}(k, \tau)$) obtenidas a partir de los promedios temporales y de ensamble de la intensidad de luz dispersada por las partículas coloidales, también se muestran los desplazamientos cuadráticos medios translacional $\langle \delta^2 \vec{r}(\tau) \rangle$ y orientacional $\langle \delta^2 \vec{\theta}(\tau) \rangle$ para los diferentes grados de rigidez de los geles. En la tercera parte se muestran los módulos viscoelásticos obtenidos por ambas dinámicas (TMSD y RMSD). Finalmente, en la cuarta parte se compara el modelo propuesto en el capítulo 2 sección 2.9.2 (Kelvin-Voigt) con los módulos viscoelásticos obtenidos experimentalmente en este trabajo.

4.0.1. Partículas coloidales de cristal líquido RM-257 y geles poliméricos

Las partículas coloidales de cristal líquido RM 257 se muestran en las figuras (4.1), (4.2) y (4.3). Cada fotografía corresponde a un lugar diferente de la muestra observada por SEM.

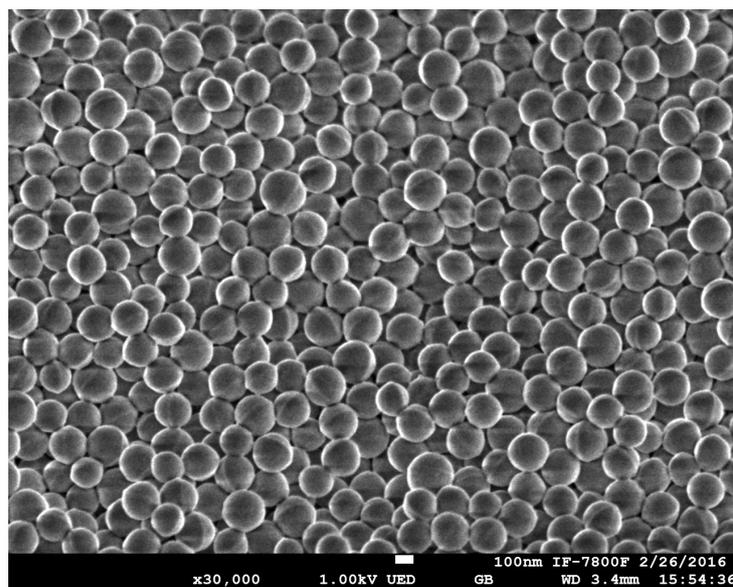


Figura 4.1: Partículas RM 257. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).

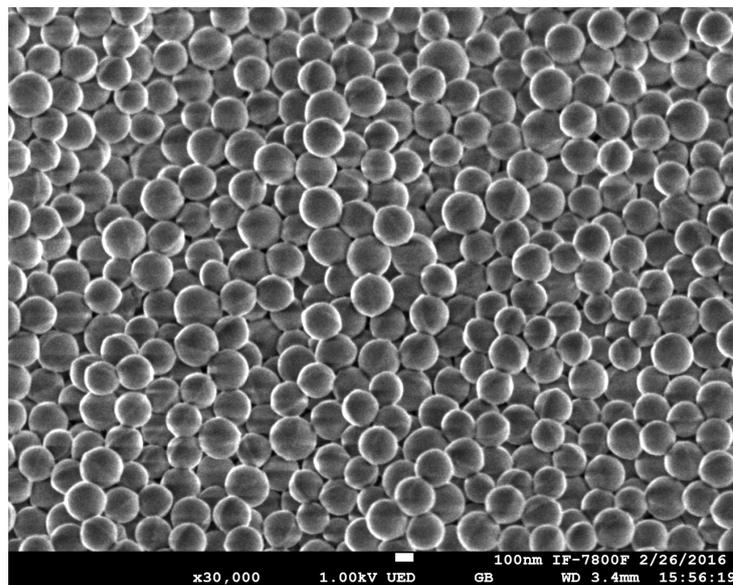


Figura 4.2: Partículas RM 257. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).

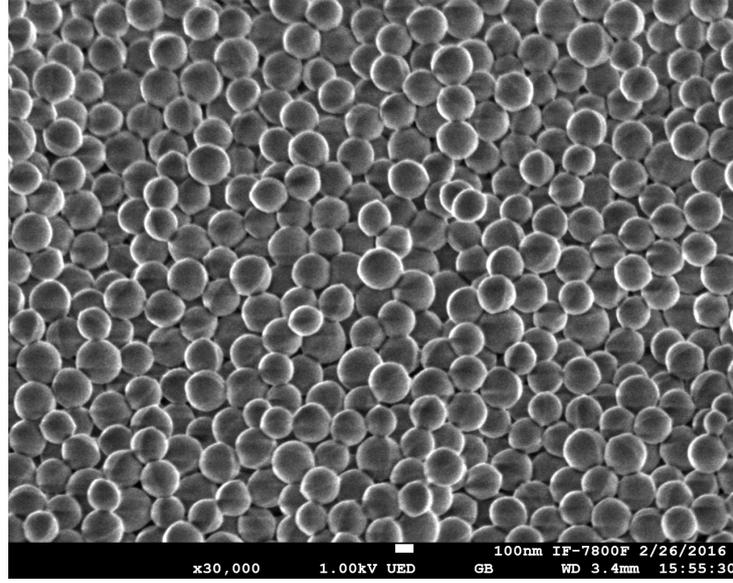


Figura 4.3: Partículas RM 257. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).

El tamaño de las LCP ha sido caracterizado por dispersión dinámica depolarizada de luz y microscopía electrónica de barrido. Por DDLS, se preparó una suspensión diluida de LCP en agua a una fracción en volumen aproximada (volumen de LCP/ volumen de solvente + volumen de LCP) de 10^{-6} . Para ello fue necesario estimar la densidad de las LCP encontrándose un valor de 1.173 g/ml. Posteriormente se midió la solución a dos ángulos de dispersión diferentes (35 y 45 grados) manteniendo una temperatura de 293K. Se obtuvieron las funciones de correlación de campos $\hat{f}_{VH}(q_1, \tau)$ y $\hat{f}_{VH}(q_2, \tau)$ y se usó el método de cumulantes extendido para DDLS (20).

$D(m^2/s)$	$r(10^{-9}m)$
$(1.71 \pm 0.188) \times 10^{-12}$	125.16 ± 14.35

Tabla 4.1: Radio hidrodinámico obtenido por DDLS

La caracterización por SEM se llevó a cabo por medio del análisis de las fotografías 4.1 - 4.3 utilizando el programa ImageJ. La distribución de tamaños y el radio promedio de las partículas obtenido por esta táctica se muestra a continuación.

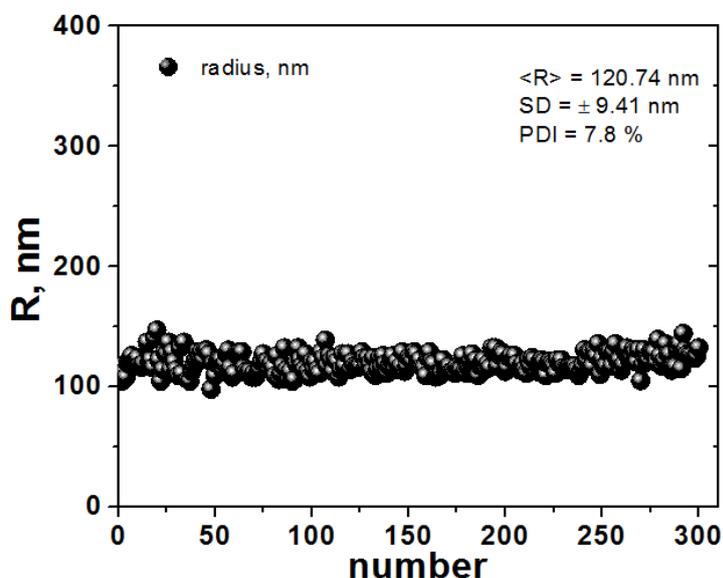


Figura 4.4: Distribución de tamaños de las LCP RM 257. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).

$r(nm)$	Polidispersidad
120.74 ± 9.41	7.8 %

Tabla 4.2: Radio promedio de las partículas e índice de polidispersidad obtenidos por SEM. Cortesía de Torre Valenzuela y Kózina (1).

La anisotropía óptica de las LCP ha sido observada en trabajos anteriores por medio de un microscopio óptico entre polarizadores cruzados. A causa de su movimiento rotacional las LCP aparentemente prenden y se apagan cuando son vistas por esta técnica (10). Esto debido a que su movimiento rotacional depolariza (ver sección 2.5) el vector de polarización de la luz incidente. Este comportamiento es una prueba de que debe existir en el interior de las partículas coloidales cierto arreglo de las moléculas de cristal líquido RM 257, el cual produce la anisotropía óptica que permite caracterizar su movimiento rotacional (12). Suponemos que el arreglo de las moléculas LCP 257 dentro de la esfera coloidal es de tipo radial (32), (33). Las geles de poliacrilamida fueron elaboradas siguiendo en procedimiento mostrado en el capítulo 3 sección 3, se observó que a medida que el grado de entrecruzamiento aumenta la gel

se va haciendo más rígida. Cabe mencionar que en Micro-reología las propiedades medidas son locales y estas están determinadas por la homogeneidad del sistema en cuestión. Nosotros creemos que el proceso de polimerización no es totalmente homogéneo ya que pensamos que debe haber cadenas sin polimerizar.

De acuerdo a Reina y colaboradores (34), existe absorción de polímero sobre la superficie de los trazadores durante el proceso de polimerización de la gel. En este trabajo estudiaron partículas isotrópicas en geles poliméricos, separaron trazadores de la matriz polimérica y al ser estudiados en agua no pudieron reproducir el coeficiente de difusión libre.

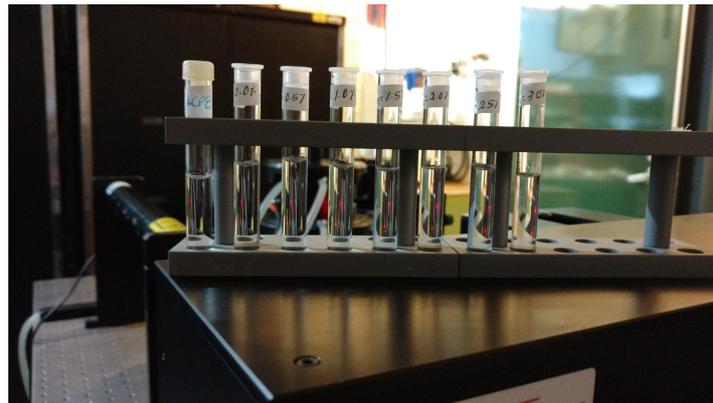


Figura 4.5: Geles de poliacrilamida.

4.0.2. Funciones de correlación de campos y desplazamientos cuadráticos medios translacional y orientacional

Los experimentos de dispersión de luz de este trabajo han sido realizados a cuatro ángulos de dispersión diferentes (de 35 a 50 grados) variando el ángulo de 5 en 5 grados. Se midió la intensidad de luz dispersada en el tiempo (1 hora) y en el ensamble (100 segundos rotando la muestra) en cada ángulo, se realizaron los promedios temporales y de ensamble y se calcularon las funciones de correlación de campos $\hat{f}(k, \tau)$ (ecuación (2.143)) correspondientes a cada ángulo. Posteriormente se calcularon los desplazamientos cuadráticos medios translacional y orientacional por medio de las ecuaciones (2.159) y (2.160) para cada una de las combinaciones de funciones de correlación de campos $\hat{f}(k, \tau)$ resultantes. Finalmente se tomaron las mejores curvas experimentales para los TMSD y RMSD.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

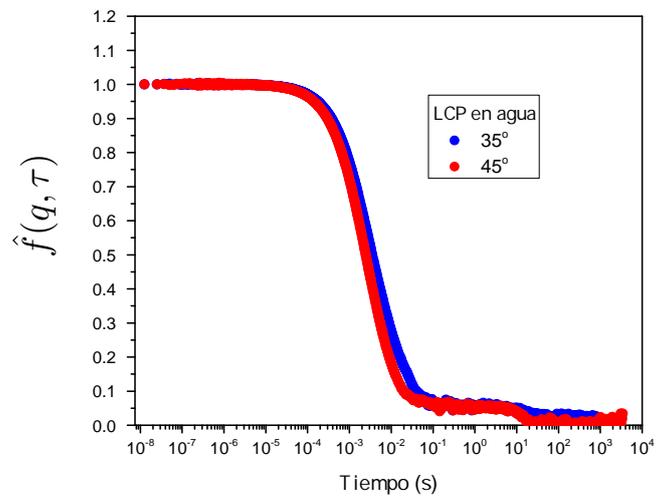


Figura 4.6: Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en agua medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.

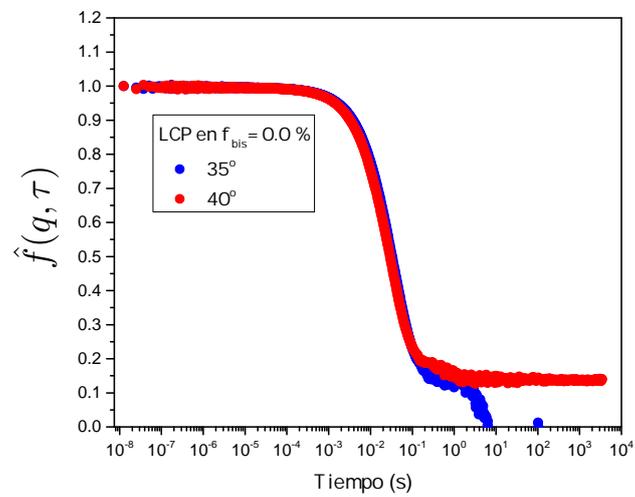


Figura 4.7: Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 0.0\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.

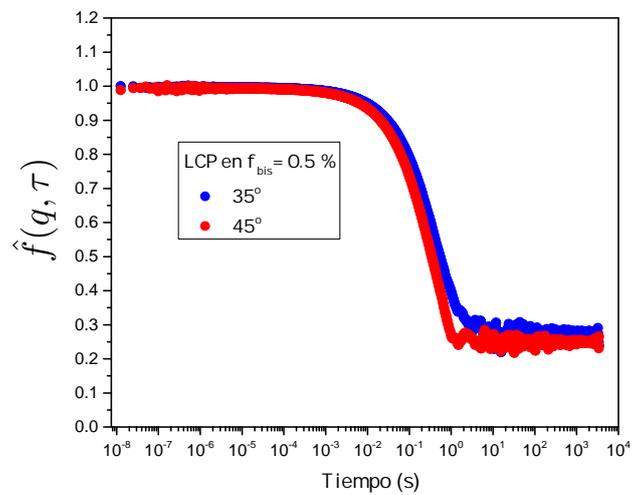


Figura 4.8: Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 0.5\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.

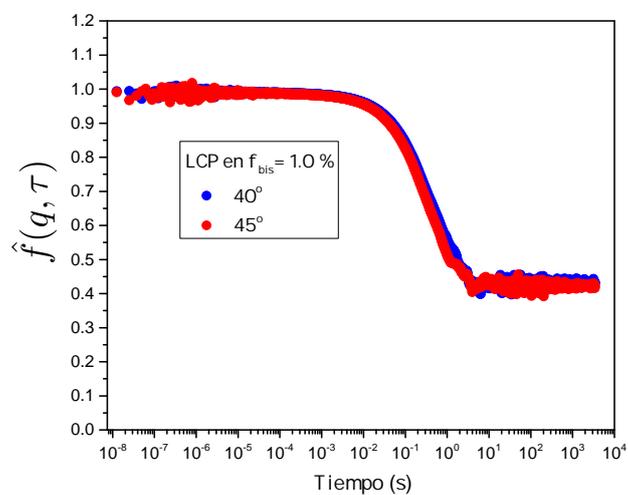


Figura 4.9: Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 1.0\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

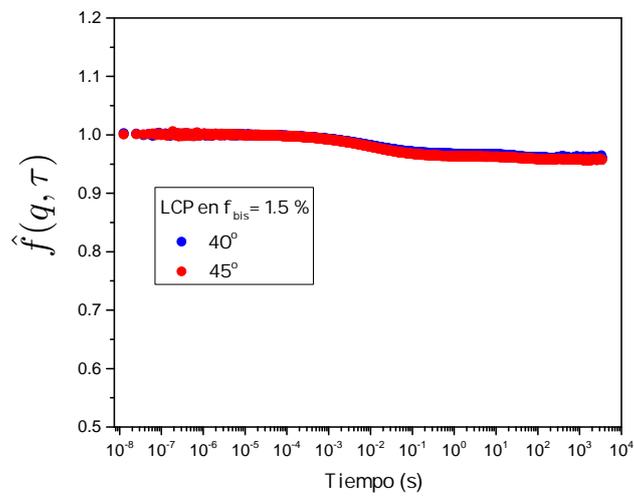


Figura 4.10: Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 1.5 \%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.

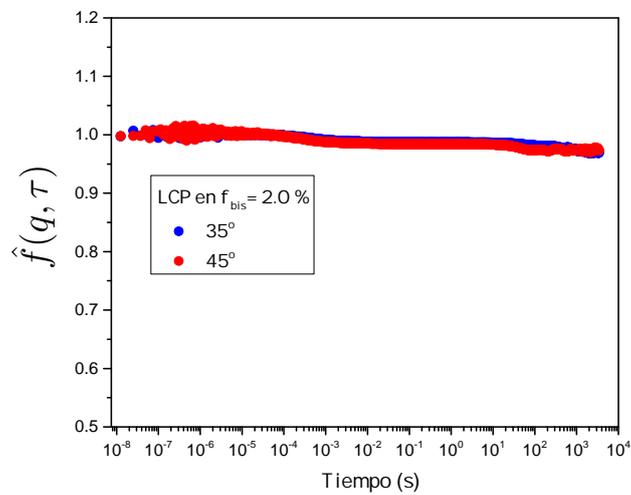


Figura 4.11: Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 2.0 \%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.

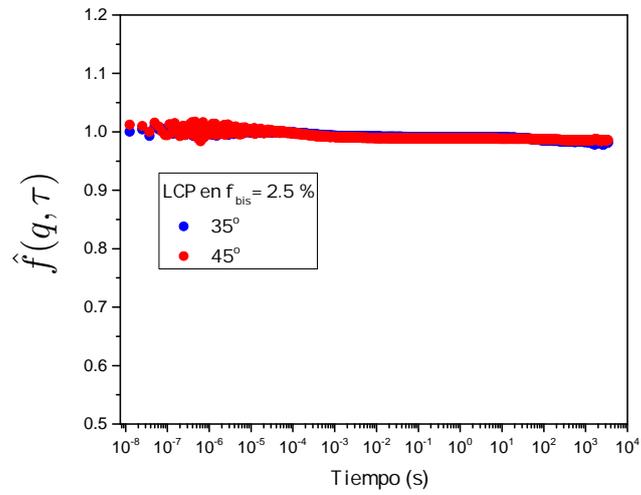


Figura 4.12: Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 2.5\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.

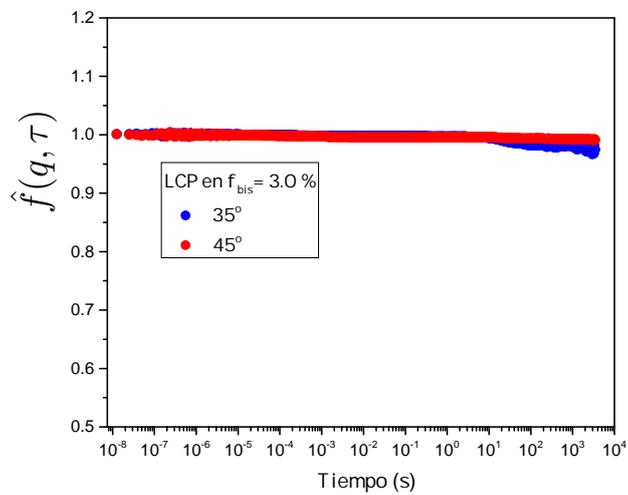


Figura 4.13: Función de correlación del campo eléctrico dispersado por las LCP en gel polimérico entrecruzado a $f_{bis} = 3.0\%$ medida en la geometría VH para dos ángulos de dispersión diferentes.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

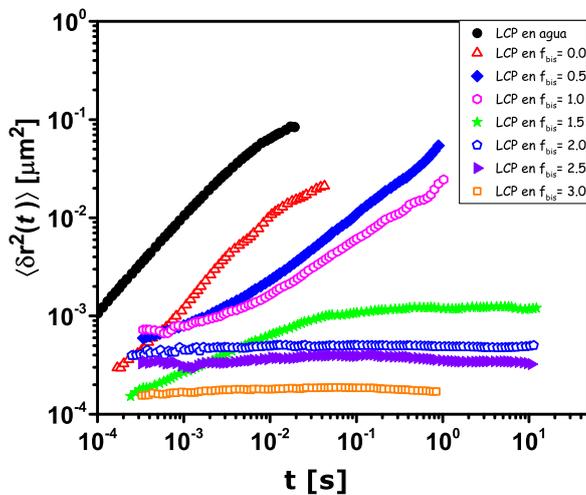


Figura 4.14: Desplazamiento cuadrático medio translacional de LCP confinadas dentro de los diferentes sistemas.

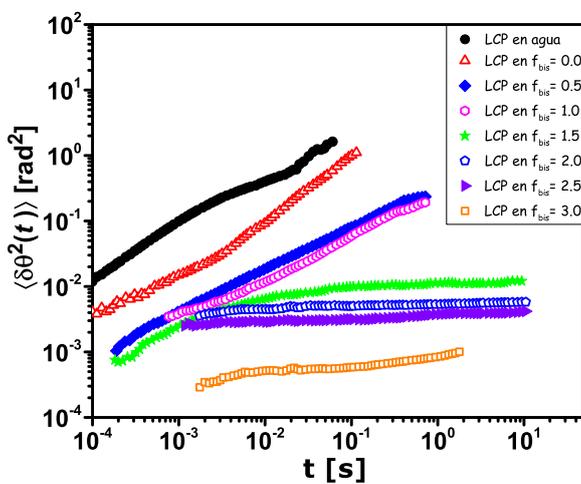


Figura 4.15: Desplazamiento cuadrático medio orientacional de LCP confinadas dentro de los diferentes sistemas.

Observamos que las funciones de correlación de campo eléctrico caen más cerca de uno conforme

el entrecruzamiento aumenta, esto como consecuencia del arresto dinámico (5) (10). En el caso de los TMSD y RMSD, estos se achatan a medida que el entrecruzamiento crece. Cabe mencionar que la normalización de las funciones de autocorrelación de campos $\hat{f}_{VH}(q, \tau)$ para los sistemas viscosos *Agua* – $f_{bis} = 1.0\%$ se hizo tomando el primer punto experimental $\hat{g}_{(2)}(q, 0)$. Para los sistemas elásticos $f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$ se tomó inicialmente el primer punto experimental para la normalización, sin embargo, las funciones de desplazamiento cuadrático medio (translacional e orientacional) así como los módulos de elasticidad resultaron tener pocos datos experimentales, esto debido al ruido estadístico a tiempos cortos en las funciones de correlación de campos. Atendiendo a esto, se optó por elegir un punto experimental diferente de cero en la normalización para lograr tener un mayor número de puntos experimentales en los desplazamientos cuadráticos medios (tanto translacionales como orientacionales) así como en los módulos de elasticidad. Teniendo en cuenta que ambas funciones ($\hat{f}(q_1, \tau)$ y $\hat{f}(q_2, \tau)$) deben de coincidir a tiempos cortos como en el caso de los sistemas viscosos.

4.0.3. Módulos viscoelásticos

En esta sección se presentan los módulos viscoelásticos medidos para cada sistema en base a la dinámica de translación y rotación de las LCP, se han obtenido a partir de las ecuaciones (2.170) y (2.175) y haciendo uso de los desplazamientos cuadráticos medios translacional e orientacional mostrados en la sección anterior. Mostramos los módulos que se definen mejor para cada sistema. Para las LCP en agua, LCP en $f_{bis} = 0.0\%$, LCP en $f_{Bis} = 0.5\%$ y LCP en $f_{Bis} = 1.0\%$ los módulos de viscosidad se definen mejor que los de elasticidad. Para los sistemas restantes (LCP en $f_{bis} = 1.5\%$, LCP en $f_{bis} = 2.0\%$, LCP en $f_{bis} = 2.5\%$ y LCP en $f_{bis} = 3.0\%$) los módulos de elasticidad se definieron mejor que los de viscosidad.

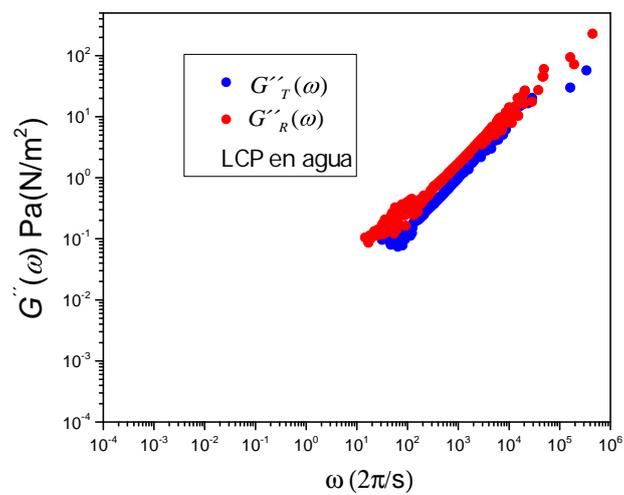


Figura 4.16: Módulos de viscosidad del agua medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

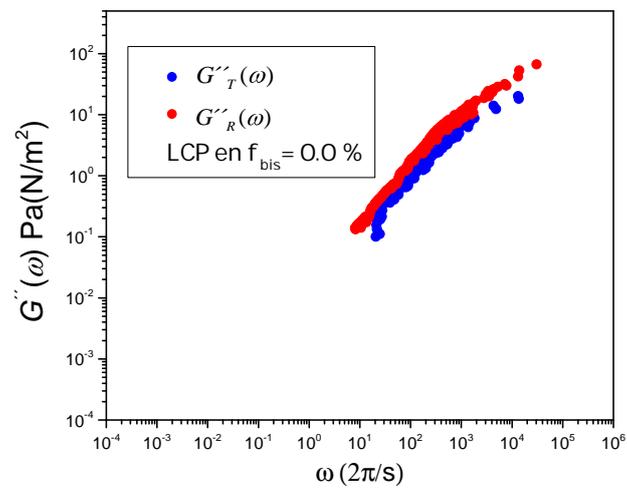


Figura 4.17: Módulos de viscosidad para la solución polimérica de acrilamida $f_{bis} = 0.0\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

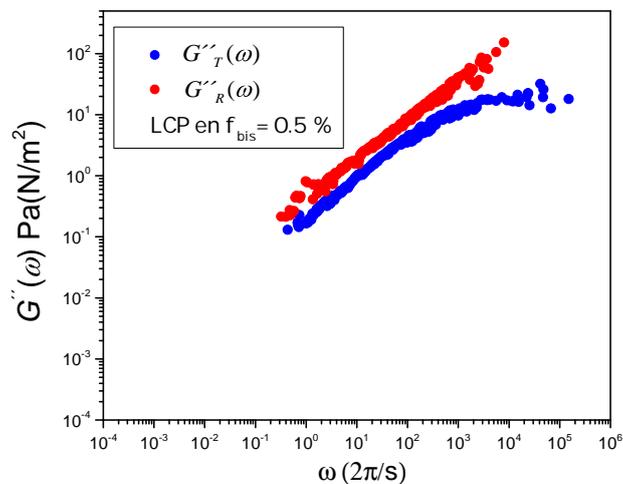


Figura 4.18: Módulos de viscosidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 0.5\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

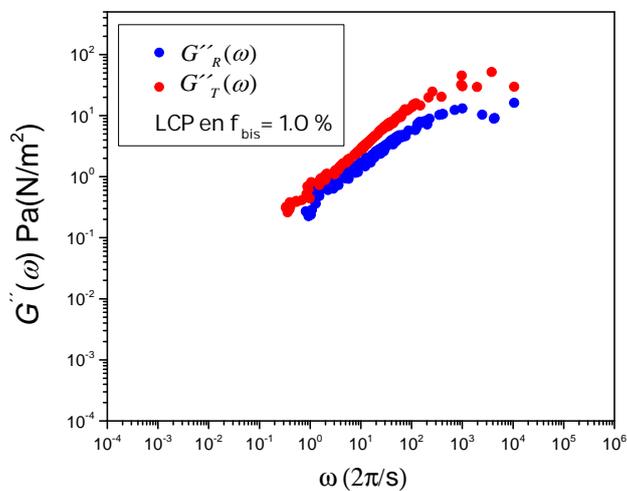


Figura 4.19: Módulos de viscosidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 1.0\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

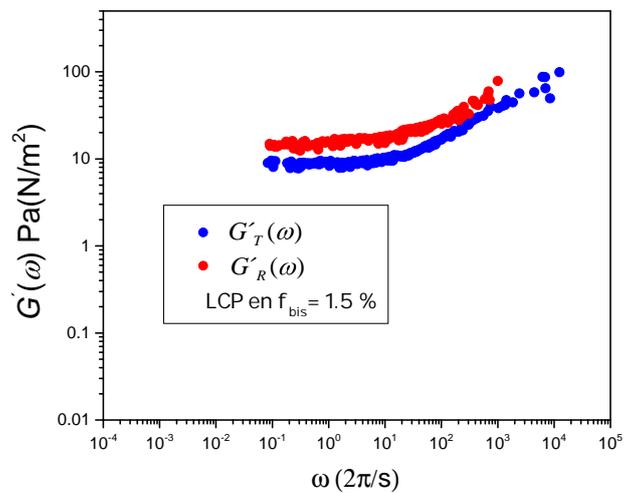


Figura 4.20: Módulos de elasticidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 1.5\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

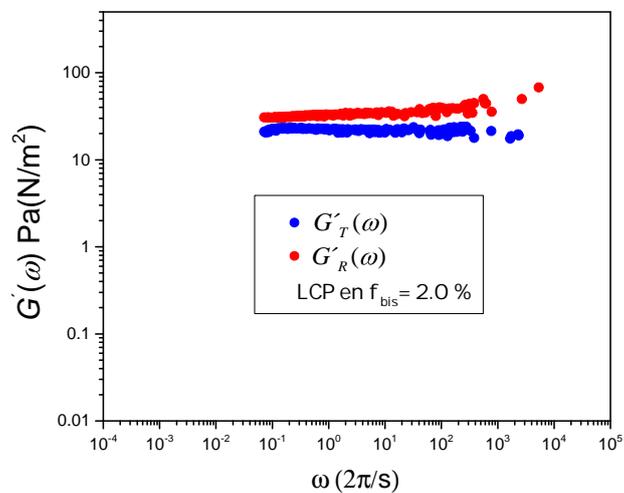


Figura 4.21: Módulos de elasticidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 2.0\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

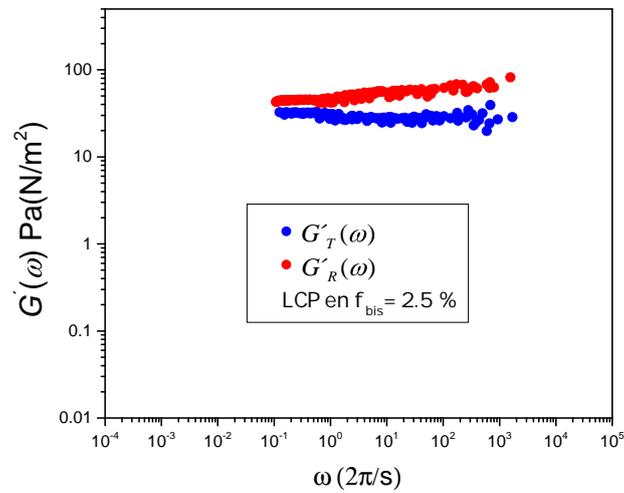


Figura 4.22: Módulos de elasticidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 2.5\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

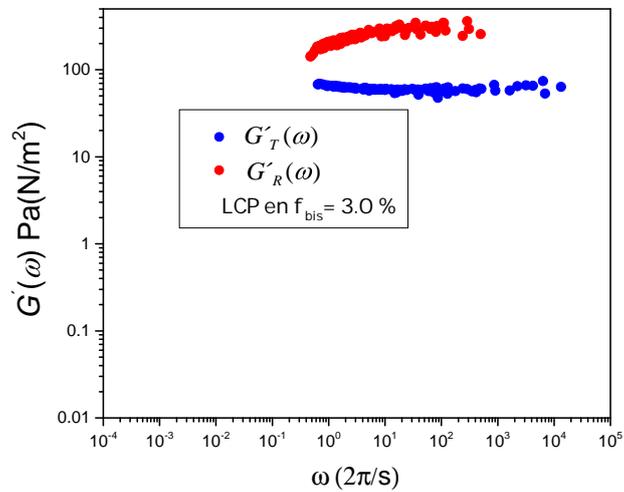


Figura 4.23: Módulos de elasticidad para el gel de poliacrilamida a $f_{bis} = 3.0\%$ medidos por dinámica translacional y orientacional de las LCP. Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

Observamos que los módulos de viscosidad medidos por ambas dinámicas coinciden dentro del margen experimental para la solución de LCP en agua y que se van separando a medida que el sistema empieza a tener entrecruzamiento ($f_{bis} = 0.0\%$ a $f_{bis} = 1.0\%$). La transición del sistema como un medio elástico se presenta en el grado de entrecruzamiento $f_{bis} = 1.5\%$. Observamos que tanto los módulos de viscosidad como de elasticidad medidos ambos por ambas dinámicas (para grados de entrecruzamiento mayores o iguales a $f_{bis} = 0.5\%$) presentan una peculiaridad importante: los módulos correspondientes a cada sistema medidos por la dinámica de rotación de las LCP son mayores que los medidos por la dinámica de translación. En las gráficas siguientes se comparan estos módulos y su comportamiento tomando frecuencias arbitrarias de referencia (ω_{ref}).

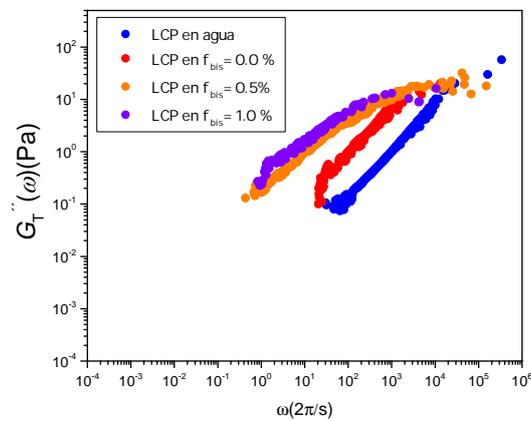


Figura 4.24: Módulos de viscosidad medidos por la dinámica translacional de las LCP para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$). Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

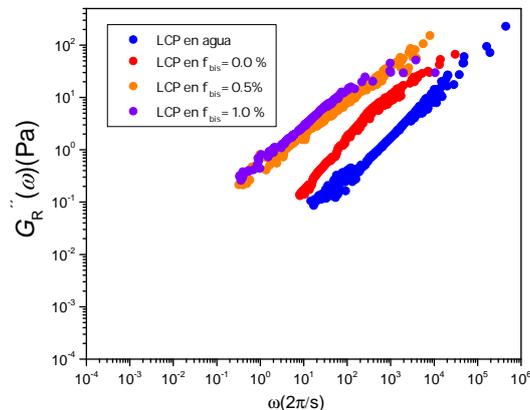


Figura 4.25: Módulos de viscosidad medidos por la dinámica orientacional de las LCP para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$). Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

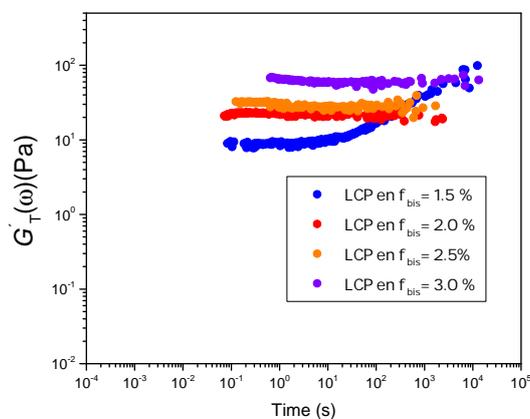


Figura 4.26: Módulos de elasticidad medidos por la dinámica translacional de las LCP para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$). Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

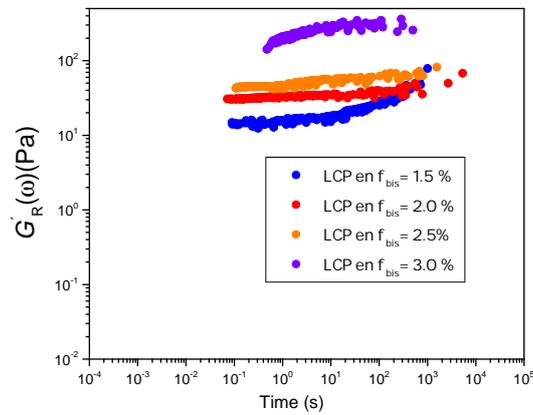


Figura 4.27: Módulos de elasticidad medidos por la dinámica orientacional de las LCP para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$). Símbolos: puntos experimentales, líneas: ajustes polinomiales.

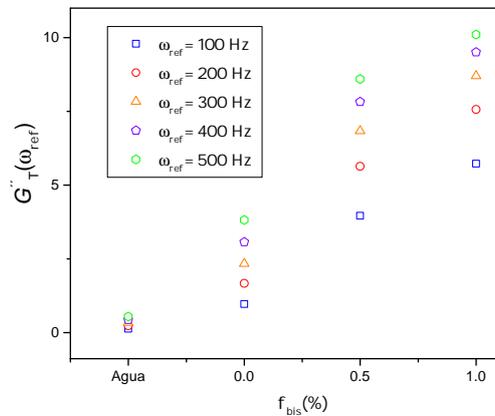


Figura 4.28: Módulos de viscosidad medidos por la dinámica translacional de las LCP para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref} .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

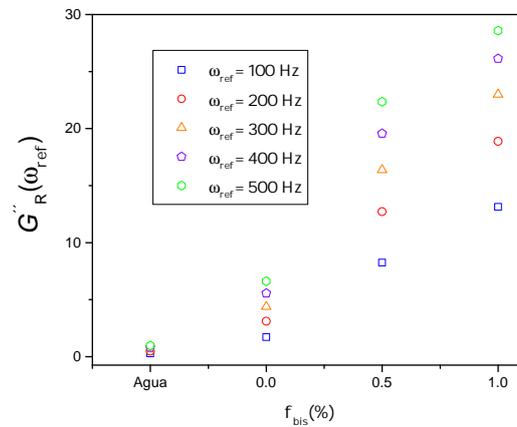


Figura 4.29: Módulos de viscosidad medidos por la dinámica orientacional de las LCP para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref} .

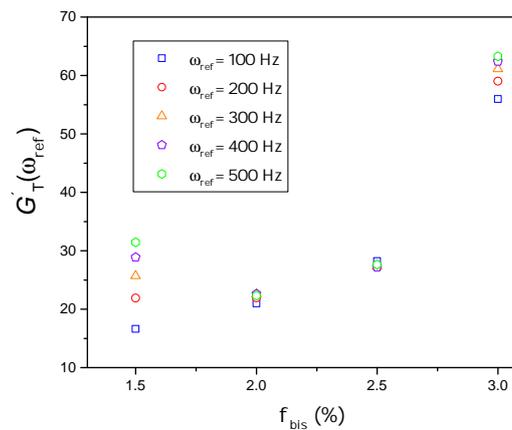


Figura 4.30: Módulos de elasticidad medidos por la dinámica translacional de las LCP para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref} .

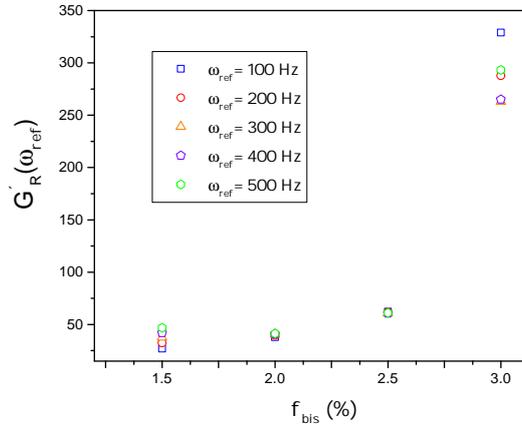


Figura 4.31: Módulos de elasticidad medidos por la dinámica orientacional de las LCP para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\%$ – $f_{bis} = 3.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref} .

Las gráficas anteriores muestran que tanto los módulos de viscosidad como los de elasticidad medidos por ambas dinámicas aumentan conforme el grado de entrecruzamiento va aumentando. Interpretamos esto como cambios en las propiedades estructurales de nuestros sistemas, de tal manera que tanto la viscosidad como la elasticidad van incrementando conforme el sistema se va haciendo más rígido. En las siguientes gráficas mostramos una medida cuantitativa de las diferencias entre los módulos medidos por ambas dinámicas para cada sistema. Para ello nosotros tomamos una frecuencia de referencia ω_{ref} y calculamos $G''_R(\omega_{ref})/G''_T(\omega_{ref})$ para los sistemas con comportamiento viscoso, y $G'_R(\omega_{ref})/G'_T(\omega_{ref})$ para los sistemas elásticos. Los resultados se muestran a continuación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

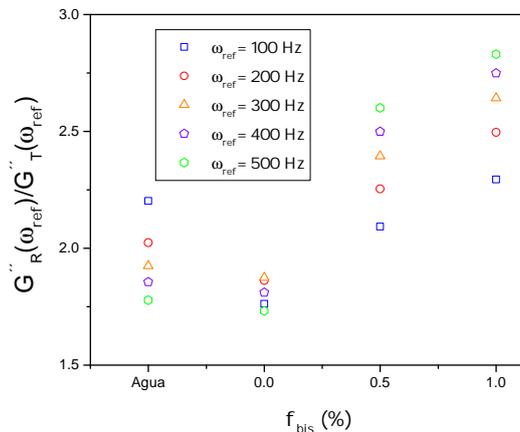


Figura 4.32: Cociente de los módulos de viscosidad medidos por ambas dinámicas para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref} .

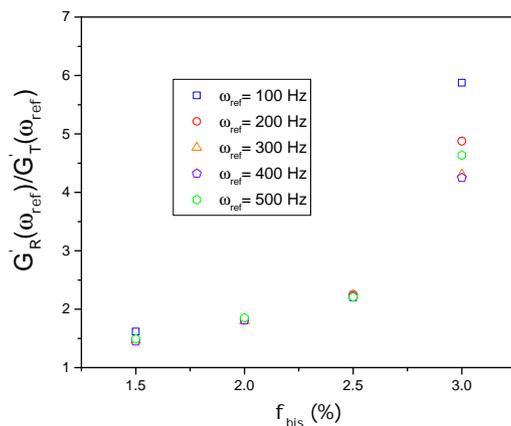


Figura 4.33: Cociente de los módulos de elasticidad medidos por ambas dinámicas para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref} .

Las gráficas anteriores muestran un comportamiento creciente para el caso de los sistemas elásticos (f_{bis} vs $G'_R(\omega_{ref})/G'_T(\omega_{ref})$) como para los sistemas viscosos (f_{bis} vs $G''_R(\omega_{ref})/G''_T(\omega_{ref})$). De esto podemos ver que las diferencias en los módulos viscoelásticos aumentan con forme el grado de entre-

cruzamiento crece. Nosotros comparamos este comportamiento con el modelo que hemos propuesto, los resultados se muestran a continuación.

4.0.4. Modelo

Nosotros hemos usado los datos experimentales obtenidos en la sección anterior (módulos de viscosidad y de elasticidad medidos por ambas dinámicas, TMSD, RMSD y radio hidrodinámico) para ver el comportamiento de los modelos aquí propuestos. Para el modelo de Kelvin-Voigt nosotros hemos descartado los módulos de elasticidad para el caso de sistemas viscosos (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) y los módulos de viscosidad para el caso de los sistemas elásticos ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$). Esto debido a que los resultados experimentales para ambos casos resultaron tener mucho ruido. Con esto, la ecuación (2.229) para los sistemas viscosos (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) queda como sigue.

$$\frac{W_Z}{W_\Phi} = \frac{6v_z z}{8\Phi a^2 \omega} \frac{G_T''(\omega)}{G_R''(\omega)} \quad (3.6232) \quad (4.1)$$

Mientras que para el caso de sistemas elásticos la ecuación (2.229) queda de la siguiente manera.

$$\frac{W_Z}{W_\Phi} = \frac{3z^2}{4\Phi^2 a^2} \frac{G_T'(\omega)}{G_R'(\omega)} \quad (3.6232) \quad (4.2)$$

Nosotros hemos usado la velocidad v_z que aparece en la ecuación (4.1) como la magnitud de la velocidad promedio de cada trazador proveniente de derivar la raíz cuadrada del TMSD. También hemos usado el radio hidrodinámico medido por DDLS y al $6W(t) \equiv z^2$ y a $4\Omega(t) \equiv \Phi^2$ para graficar el cociente de energías *vs* f_{bis} . Esto para las frecuencias de referencia tomadas en la sección anterior ($\omega_{ref} = 100 - \omega_{ref} = 500$). Los resultados se muestran a continuación.

Para los sistemas viscosos (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) obtuvimos lo siguiente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

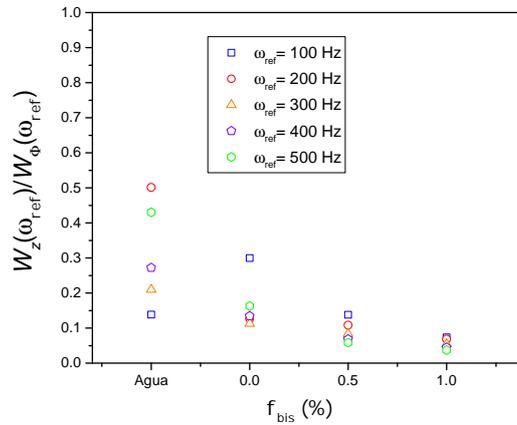


Figura 4.34: Cociente de energías usando el modelo de Kelvin-Voigt para los sistemas con comportamiento viscoso (LCP en agua - $f_{bis} = 1.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref} .

Y para los sistemas elásticos ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) lo siguiente.

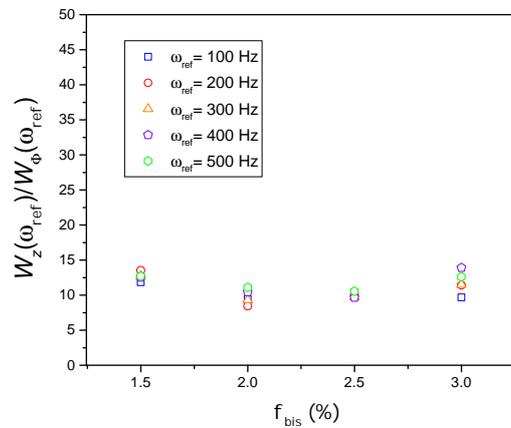


Figura 4.35: Cociente de energías usando el modelo de Kelvin-Voigt para los sistemas con comportamiento elástico ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) tomando algunas frecuencias de referencia ω_{ref} .

Vemos que para los sistemas viscosos el cociente de energías mecánicas se acerca a 1 dentro del margen experimental mientras que para el caso de los sistemas elásticos el cociente oscila aproximadamente al rededor de 10. Nosotros interpretamos esto como una medida de equilibrio. En el caso de los

sistemas viscosos el cociente de energías sugiere el equilibrio termodinámico obedeciendo la equipartición de la energía. Para el caso de los sistemas elásticos el cociente de energías predice el estado fuera de equilibrio al que están sometidos los mismos. Esto como consecuencia de que nuestros sistemas se encuentran en arresto dinámico. También con el cociente de energías mecánicas, nosotros damos una interpretación cualitativa del cociente de módulos de viscosidad y de elasticidad (Figuras 4.33 y 4.34). Esto lo mostramos a continuación.

De las ecuaciones (2.194) y (2.195) tenemos lo siguiente:

$$\frac{G'_R}{G'_T} \approx \frac{\langle \delta r^2(1/\omega) \rangle}{\langle \delta \theta^2(1/\omega) \rangle} > 1 \quad (4.3)$$

$$\frac{G''_R}{G''_T} \approx \frac{\langle \delta r^2(1/\omega) \rangle}{\langle \delta \theta^2(1/\omega) \rangle} > 1 \quad (4.4)$$

Los cuales resultan ser mayores a uno experimentalmente (Figuras 4.31 y 4.32). Por otro lado, del modelo tanto la energía mecánica translacional como la energía mecánica rotacional son proporcionales al desplazamiento cuadrático medio translacional y rotacional respectivamente (Ecuaciones (4.1) y (4.2)), es decir:

$$W_Z \approx z \equiv \sqrt{\langle \delta r^2(1/\omega) \rangle} \quad (4.5)$$

$$W_R \approx \phi \equiv \sqrt{\langle \delta \theta^2(1/\omega) \rangle} \quad (4.6)$$

Para el caso de la viscosidad y:

$$W_Z \approx z^2 \equiv \langle \delta r^2(1/\omega) \rangle \quad (4.7)$$

$$W_R \approx \phi^2 \equiv \langle \delta \theta^2(1/\omega) \rangle \quad (4.8)$$

Para el caso de la elasticidad.

Luego combinando la ecuación (4.3) con las ecuaciones (4.7) y (4.8) y la ecuación (4.4) con las ecuaciones (4.5) y (4.6) se tiene lo siguiente:

$$\frac{G'_R}{G'_T} \approx \frac{W_T}{W_R} \quad (4.9)$$

$$\frac{G''_R}{G''_T} \approx \frac{W_T^2}{W_R^2} \quad (4.10)$$

La ecuación (4.9) se cumple ya que ambos cocientes son mayores a uno (4.35), sin embargo la ecuación (4.10) no se cumple ya que los cocientes de energías para el caso de los sistemas viscosos resultaron ser menores que uno (4.34).

Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo hemos estudiado los módulos de viscosidad y elasticidad de geles de poliacrilamida variando el grado de entrecruzamiento, a través de la técnica de dispersión dinámica depolarizada de luz. Como trazadores coloidales usamos partículas de cristal líquido RM-257 las cuales debido a su anisotropía óptica permitieron caracterizar su movimiento rotacional. Por medio de la intensidad de luz dispersada en el tiempo y en el ensamble obtuvimos la función de autocorrelación normalizada de campo eléctrico en la geometría VH a dos ángulos dispersores diferentes, usando la teoría de Robert Pecora (14) y Petter Pusey (5) extendida para autocorrelación de luz depolarizada (11) en medios no ergódicos. Medir a dos ángulos dispersores diferentes nos permitió separar la dinámica translacional y rotacional de los trazadores y obtener así el desplazamiento cuadrático medio translacional y rotacional en términos de la función $\hat{f}_{V,H}(q, \tau)$, la cual está en función de la $\hat{g}_{(2)V,H}(q, \tau)$ y de promedios temporales y de ensamble de luz dispersada (ecuación (2.143)).

Los módulos viscoelásticos se obtuvieron usando el método de T.G. Masson (28) para la dinámica translacional y el método de Andablo-Reyes *et al* (35) para la dinámica rotacional. Las partículas coloidales de cristal líquido RM-257 fueron sintetizadas por el método de emulsificación y polimerización (1) obteniendo una polidispersidad menor al 8% lo que permitió realizar los experimentos sin necesidad de someterlas a algún método de fraccionamiento de tamaños. Para poder cumplir con la teoría de una sola dispersión (Primera aproximación de Born) usamos una fracción en volumen de partículas de 10^{-6} . Los geles poliméricos fueron preparados siguiendo el procedimiento estándar usado en Biología Molecular para hacer electroforesis de proteínas (31).

Los resultados experimentales para las funciones de autocorrelación de campos $\hat{f}_{V,H}(q, \tau)$ y para los TMSD y RMSD reflejaron el comportamiento de difusión libre para el caso del Agua y para $f_{bis} = 0.0\%$, y el comportamiento subdifusivo para los sistemas con entrecruzamiento. Para el caso de las $\hat{f}_{V,H}(q, \tau)$ estas caen más cerca de uno conforme la rigidez aumenta y en el caso de los TMSD y RMSD estos tienden a aplastarse en la misma tendencia. Los módulos de viscosidad medidos por ambas dinámicas para el caso de los sistemas Agua- $f_{bis} = 1.0\%$ aumentan a medida que el entrecruzamiento crece (Figuras (4.28) y (4.29)), al igual que los módulos de elasticidad de los sistemas $f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

(Figuras (4.30) y (4.31)). Sin embargo encontramos nuevamente diferencias en los módulos medidos por ambas dinámicas para cada sistema como ya se habían observado en trabajos anteriores (12).

Las diferencias fueron medidas cuantitativamente a través del cociente G''_R/G''_T para los sistemas viscosos ($f_{bis} = 1.0\%$) y por medio del cociente G'_R/G'_T para los sistemas elásticos ($f_{bis} = 1.5\% - f_{bis} = 3.0\%$) encontrándose un comportamiento creciente en ambos casos (Figuras (4.32) y (4.33)).

El modelo de Kelvin-Voigt que se ha propuesto en este trabajo explica de manera cualitativa el origen de las diferencias en los módulos viscoelásticos en términos de energía mecánica cedida por el medio sobre los trazadores. Es decir, el medio le proporciona diferentes cantidades de energía a los trazadores para realizar ambas dinámicas. Ciertamente nosotros hemos calculado el trabajo hecho por el trazador sobre el medio pero es el medio que por medio de las fluctuaciones térmicas mueve al trazador. En el caso de los sistemas elásticos la energía mecánica translacional es mayor que la rotacional, siendo un indicativo de que estamos fuera de equilibrio como consecuencia del arresto dinámico. Por otra parte, para los sistemas viscosos esperábamos que ambas energías fueran aproximadamente iguales siendo su cociente cercano a uno, esto como consecuencia del equilibrio termodinámico y del Teorema de Equipartición. Sin embargo, dicho cociente resulto ser muy cercano a uno lo cual consideramos viable dentro del margen de error experimental.

Resumiendo mostramos a continuación las conclusiones de este trabajo teórico-experimental.

1. Usando Micro-reología translacional y rotacional por la técnica DDLs hemos encontrado nuevamente diferencias en los módulos de viscosidad y elasticidad de geles de poliacrilamida. En ambos casos los módulos medidos por la dinámica rotacional son mayores que los medidos por la dinámica translacional, y las diferencias aumentan a medida que el grado de entrecruzamiento aumenta (Figuras (4.32) y (4.33)). Las diferencias las atribuimos a la Física del medio viscolástico explorado por los trazadores (Sección 2.9).
2. El modelo Isotrópico de Kelvin-Voigt basado en la suposición de no resbalamiento, explica de manera cualitativa el origen de las diferencias en términos de energía mecánica cedida por el medio sobre los trazadores al realizar ambas dinámicas: translación y rotación.
3. Para el caso de los sistemas elásticos el medio le permite a los trazadores ocupar una cantidad de energía mayor para trasladarse que para rotar. Por lo que los trazadores miden "aparentemente" un módulo de elasticidad explorado por dinámica rotacional mayor que el muestreado por dinámica translacional (Ecuación 4.9).
4. Para el caso de los sistemas viscosos el medio le permite a los trazadores ocupar aproximadamente la misma cantidad de energía para trasladarse que para rotar. Sin embargo creemos que la energía

mecánica translacional es ligeramente mayor que la rotacional lo cual explica también el origen de las discrepancias (Ecuación 4.10).

Como trabajo a futuro se desea incorporar el Modelo de Maxwell al Modelo Isotrópico aquí expuesto y obtener el cociente de energías para la dinámica translacional y orientacional de los trazadores usando los datos experimentales.

Asímismo se desea desarrollar a futuro el modelo de telaraña tridimensional considerando el modelo de Kelvin-Voigh y el modelo de Maxwell.

También se desean estudiar sistemas biológicos tales como tejidos y fluidos sinoviales en donde por medio de la Micro-reología por DDLS podamos obtener las propiedades reológicas del medio en cuestión usando Micro-reología pasiva y activa. Esto nos dará la Física del medio viscoelástico pero también pensamos que puede tener utilidad práctica dentro del área de la Medicina ya que tener un mejor entendimiento de estos sistemas permitirá conocer por ejemplo el estado de salud de un tejido. Pensamos que si se encuentra saludable nos arrojará una reología diferente al de uno degradable.

Bibliografía

- [1] Kozina and Torre Valenzuela. *Trabajo no publicado*. [XII](#), [XII](#), [XII](#), [XII](#), [XV](#), [55](#), [67](#), [68](#), [69](#), [70](#), [93](#)
- [2] R. J. Hunter. *Foundations of colloid science, volume I*. New York, 1989. [2](#)
- [3] W. J. Moore. *Physical chemistry*. New Jersey, 1972. [2](#)
- [4] R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. New York, 1985. [4](#)
- [5] P. N. Pusey & W. van Meegen. Dynamic light scattering by non-ergodic media. *Physica A*, *157*, 705-741, (1989). [6](#), [33](#), [77](#), [93](#)
- [6] T. G. Mason & D. A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, *74*, (7), 1250-1253, (1995). [6](#), [40](#)
- [7] Frédéric Cardinaux, L Cipelletti, F Scheffold, and Peter Schurtenberger. Microrheology of giant-micelle solutions. *EPL (Europhysics Letters)*, 57(5):738, 2002. [6](#)
- [8] Z. Cheng & T. G. Mason. Rotational diffusion microrheology. *Phys. Rev. Lett.*, *90*, (1), 018304 1-4, 2003. [6](#), [40](#)
- [9] Bivash R. Dasgupta and D. A. Weitz. Microrheology of cross-linked polyacrylamide networks. *Physical Review E* *71*, 021504, 2005. [6](#)
- [10] Jacques G. H. Joosten, Erik T. F. Geladé, and Peter N. Pusey. Dynamic light scattering by nonergodic media: Brownian particles trapped in polyacrylamide gels. *Physical Review a volumen 42, number 4*, 1990. [6](#), [37](#), [70](#), [77](#)
- [11] Pedro Díaz Leyva, Elías Pérez, and José Luis Arauz Lara. Dynamic light scattering by optically anisotropic colloidal particles in polyacrylamide gels. *The Journal of Chemical Physics* *121*, 9103, 2004. [6](#), [33](#), [93](#)
- [12] Pedro Díaz Leyva. *Difusión translacional y rotacional de trazadores coloidales en geles poliméricas*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, 2004. [6](#), [70](#), [94](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [13] P. Pusey in: *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (Linder, P. and Zemb, Th., eds). Elsevier, 2002. 7, 10, 14, 18
- [14] Bruce J Berne and Robert Pecora. *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. Courier Corporation, 2000. 9, 20, 27, 33, 93
- [15] Wyn Brown. *Light scattering: principles and development*, volume 53. Oxford University Press, 1996. 9
- [16] P. Pusey in: *Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry* (Cummins, H.Z and Pike, E.R., eds). Plenum Press, New York, 1977. 18
- [17] León Van Hove. Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. *Institute for Advanced Study , Princeton , New Jersey*, 1954. 18
- [18] Díaz Leyva et al. Por publicar. 27
- [19] Dennis E. Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants. *The Journal of Chemical Physics* 57, 4814, 1972. 28
- [20] Díaz Leyva et al. Por publicar. 28, 29, 69
- [21] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill, 1965. 32
- [22] E. Jakeman in: *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy* (H.Z. Cummins and E.R. Pike, eds.). Plenum, New York, 1974. 36
- [23] Pedro Díaz Leyva, E. Pérez, and J.L. Arauz Lara. Brownian motion of optically anisotropic particles in weak polymer gels. *Revista Mexicana de Física* 50 (6) 633-638, 2004. 38
- [24] J.K.G. Dhont. *An Introduction to Dynamic of Colloids*. Elsevier Science, Amsterdam, 1996. 39
- [25] J.D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, New York, 1980. 40
- [26] T. G. Mason, Hu Gang, and D. A. Weitz. Diffusing-wave-spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids. *J. Opt. Soc. Am. A, Vol. 14, No. 1*, 1997. 40
- [27] J. P. Hansen & I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, New York, 1986. 40
- [28] Thomas G. Mason. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized stokes-einstein equation. *Springer-Verlag, 39: 371-378*, 2000. 43, 93
- [29] Díaz Leyva et al. Por publicar. 43
- [30] Gutiérrez Sosa, Díaz Leyva, Sánchez García, Kozina, and Merino. Por publicar. 47
- [31] H. R. Maurer. *Disk gel electrophoresis*. de Gruyter, Berlin, 1971. 58, 93

- [32] Renate Ondris Crawford, Evan P. Boyko, Brian G. Wagner, John H. Erdmann, Slobodan Zumer, and J. William Doane. Microscope textures of nematic droplets in polymer dispersed liquid crystals. *Journal of Applied Physics* 69, 6380, 1991. [70](#)
- [33] O. O. Prishchepa, V. Ya. Zyryanov, A. P. Gardymova, and V. F. Shabanov. Optical textures and orientational structures of nematic and cholesteric droplets with heterogeneous boundary conditions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 489, pp. 84/[410]–93/[419], 2008. [70](#)
- [34] & R. Bansil I. Nishio, J. C. Reina. Quasielastic light-scattering study of the movement of particles in gels. *Phys. Rev. Lett.*, 59, (6), 684-687, 1987. [71](#)
- [35] E. Andablo-Reyes, Pedro Díaz-Leyva, and José Luis Arauz Lara. Microrheology from rotational diffusion of colloidal particles. *Physical Review Letters*, 2005. [93](#)