



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CBI

✓ "SOBRE LA VISCOSIDAD DINAMICA DE CADENAS SEMI-RIGIDAS"

ASESOR: ROBERTO ALEXANDER-KATZ KAUFFMANN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

✓ MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

✓ J. ROGELIO RODRIGUEZ TALAVERA

MEXICO, D. F.

✓ JUNIO 1979.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa por las facilidades concedidas para la realización de este trabajo.

En especial al Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann por su paciencia en las discusiones y su valiosa guía en el desarrollo de esta tesis.

A la Sra. Rosa María Vélez Valadez por su gentileza al mecanografiar el manuscrito.

Rogelio

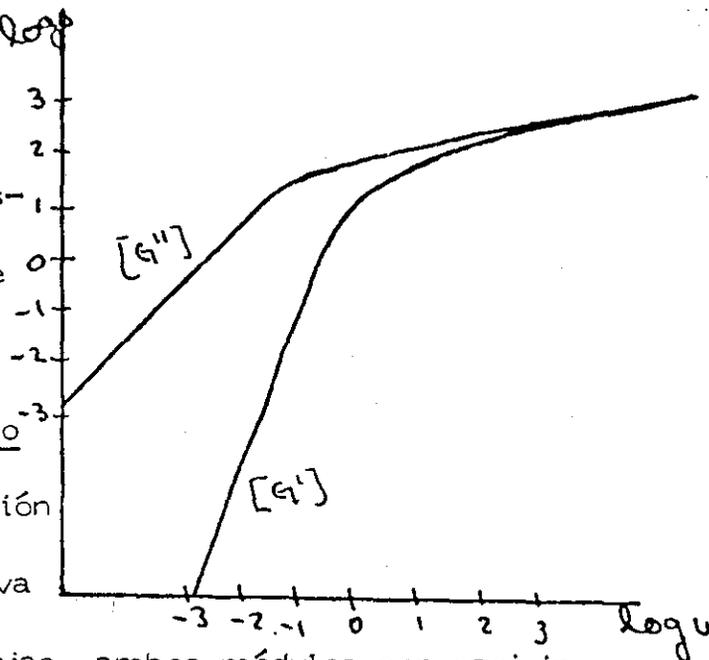
INDICE

CAPITULO I	PAG.
INTRODUCCION	1
CAPITULO II	
ESTADISTICA DE CADENAS SEMIRIGIDAS	6
CAPITULO III	
METODO DE EDWARDS Y FREED PARA EL CALCULO DE LA VISCOSIDAD DINAMICA	19
CAPITULO IV	
VISCOSIDAD DINAMICA DE CADENAS SEMIRIGIDAS	33
CONCLUSIONES	53
APENDICE I	56
APENDICE II	62
APENDICE III	64
APENDICE IV	66
BIBLIOGRAFIA	67

Introducción:

En este trabajo se analiza el comportamiento de la viscosidad -
dinámica de una solución diluída de cadenas poliméricas semi-rígidas, la
cual está sujeta a frecuencias de corte menores de 10^8 Hz. La teoría
que se usará fue desarrollada por Edwards y Freed (1) que incluye, ade-
más de la interacción hidrodinámica entre los segmentos de la cadena po-
limérica a la dinámica interna del polímero. Se ha hecho mucho traba-
jo sobre propiedades dinámicas de soluciones poliméricas para el caso de m-
oléculas flexibles con y sin interacción hidrodinámica (2, 3, 4, 5, 6) en
el régimen de frecuencias bajas: $\omega \tau_0 \ll 1$ (en donde τ_0 es el mayor
tiempo de relajación el cual corresponde a la difusión del polímero) y para
frecuencias intermedias $\omega \tau_0 \sim 1$. Los resultados son reportados en fun-
ción del módulo de relajación $[\epsilon] = [\epsilon'] + i [\epsilon'']$ el cual está rela-
cionado con la viscosidad dinámica $[\eta] = [\eta'] - i [\eta'']$ mediante $[\epsilon] = i\omega [\eta]$
; cabe aclarar que el módulo $[\epsilon']$ corresponde a un es-
fuerzo en fase con la deformación siendo una medida de la energía almace-
nada y recobrada por ciclo, mientras que el módulo $[\epsilon'']$ por el con-
trario, corresponde a un esfuerzo defosado 90° respecto a la deformación
siendo entonces la energía disipada o perdida en forma de calor por ciclo de
deformación.

Para el caso de frecuencias bajas, la gráfica muestra que $[G']$ y $[G'']$ son proporcionales a ω^2 y ω respectivamente; esta gráfica corresponde al caso en que el parámetro h que da la intensidad de la interacción hidrodinámica es cero, o sea, sin interacción hidrodinámica; sin embargo, se observa que en este régimen de frecuencias bajas, ambos módulos son casi insensibles al valor de h .



En el régimen de altas frecuencias, el comportamiento de $[G']$ y $[G'']$ sí depende del parámetro h : para $h \rightarrow 0$ los módulos van como ω^a con $a = 1/2$, y para $h \rightarrow \infty$ $a = 2/3$.

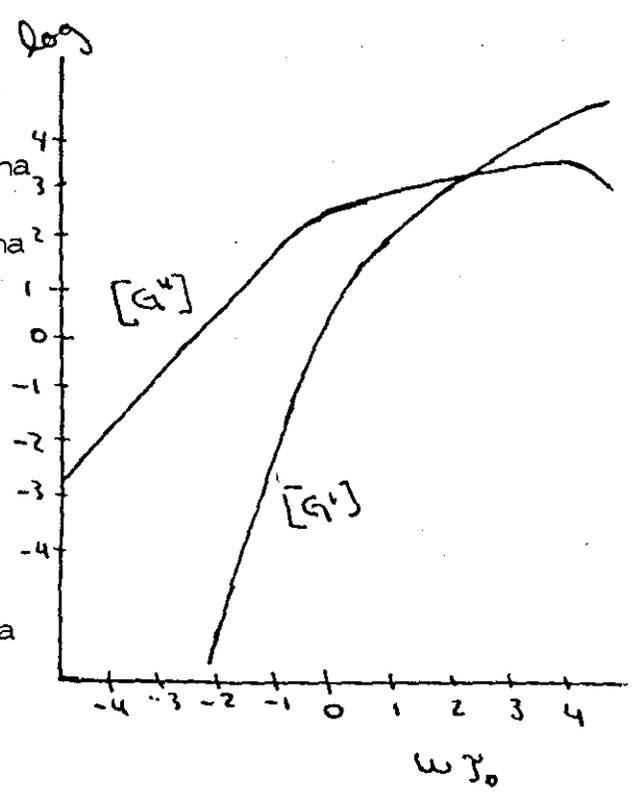
El comportamiento dinámico para $h \rightarrow 0$ es llamado de Rouse y para $h \rightarrow \infty$ es llamado comportamiento de Zimm.

Para frecuencias más altas, el comportamiento de una cadena con un número infinito de modos sigue siendo el mencionado anteriormente, o sea, $[G']$ y $[G'']$ se incrementan como ω^a en donde $1/2 < a < 2/3$ dependiendo del valor del parámetro h . Sin embargo, no es razonable suponer que N es infinito cuando uno discute propiedades a altas frecuencias debido a que la contribución de los modos normales de movimiento corresponden a segmentos muy cortos de la ca-

dena y el movimiento en el interior de los átomos no puede contribuir a la respuesta visco-elástica del sistema, en consecuencia, N debe ser menor que el número de átomos en la cadena. N es el número de monómeros que forman la cadena.

Si N es finito, $[G']$ se aproxima a un valor constante cuando ω se incrementa correspondiendo físicamente al hecho de que la frecuencia de excitación excede a la frecuencia del modo normal más alto de la cadena (sólo hay del orden de N modos normales de movimiento, por lo que ésta deja de responder no pudiendo almacenar más energía. Esta falta de respuesta de la cadena a altas frecuencias, se manifiesta en el módulo $[G'']$ en una disminución de la energía disipada por lo que la curva que representa $[G'']$ alcanza un máximo y luego decae como $1/\omega$ (7).

El hacer N suficientemente pequeño fue el primer paso para tomar en cuenta una flexibilidad incompleta: si $N \rightarrow 1$ la cadena se hace más rígido. Sin embargo, fueron Harris y Hearst (8,9,10) los primeros que incluyeron un término de rigidez en la estadística de la cadena. Ellos introducen una resistencia elástica contra la flexión en adición a la fuerza



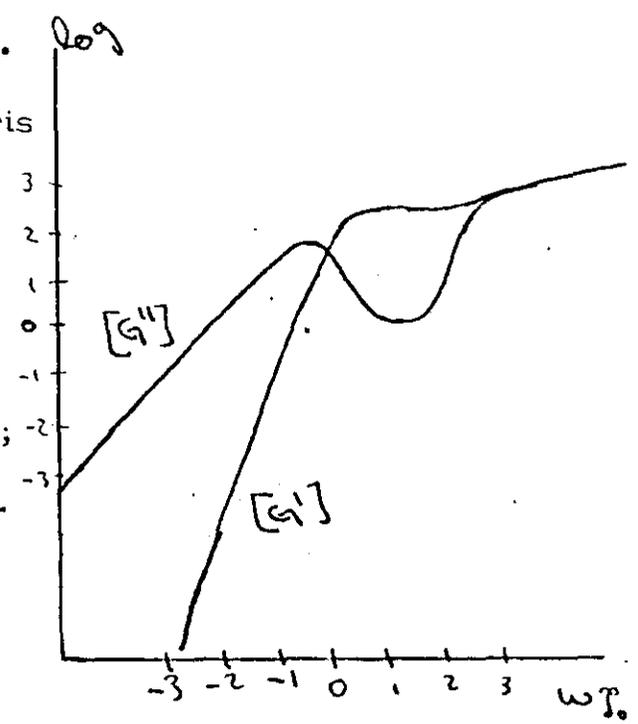
(en este caso de resorte), producida por el mecanismo que une segmentos vecinos de la cadena.

La energía potencial de flexión es proporcional a la curvatura (1) de la cadena: la energía es mínima si la cadena es una línea recta y aumenta conforme al radio de curvatura disminuye.

La introducción de este término es equivalente a un modelo de cadena de osciladores armónicos en donde los resortes tienen fuerzas de restitución tanto longitudinal como transversal.

La respuesta dinámica que obtuvieron Harris y Hearst, es mostrada en el figura.

Se observa que ambos módulos tienen un comportamiento asintótico que va como $W^{1/4}$ en el régimen de altas frecuencias; este hecho es debido a la naturaleza continua de su modelo, o sea, debido a que el número de modos normales es infinito, la



cadena siempre responde a cualquier frecuencia de excitación. Para frecuencias intermedias, el módulo $[G'']$ alcanza un valor máximo, -- disminuye y luego comienza otra vez a aumentar como W ; en esta misma región, $[G']$ se vuelve independiente de W . La razón del máximo y el mínimo de $[G'']$ en la región intermedia fue explicada por Harris y Hearst diciendo que había una separación (de más de tres décadas) en

el espectro de tiempos de relajación. Sin embargo, esto no ha sido observado experimentalmente.

Este comportamiento anómalo de $[\epsilon'']$ fue la motivación de este trabajo: se quería ver si la introducción de una energía de flexión era la causante de la separación de los tiempos de relajación en dos grupos bastante separados (en el caso de Harris y Hearst por más de 3 décadas).

En el trabajo de Harris y Hearst (8), ellos construyen su función de distribución agregándole al término de inextensibilidad el término de rigidez; sin embargo, fue mostrado por Freed (12) que tal función de distribución no reproduce el segundo momento de una cadena inextensible y semi-rígida de Kratky-Parod (13).

En este trabajo, además de los dos términos anteriores se introdujo un tercer término el cual es el acoplamiento entre los dos efectos.

Con esta función de distribución sí se reprodujo el segundo momento de Kratky-Parod y no se observó el comportamiento anómalo obtenido por Harris y Hearst.

En todo el desarrollo del modelo, se trabajó en el continuo, sin embargo, al final se pusieron cotas en la variable de Fourier de la longitud de arco, lo cual equivale a considerar una cadena formada por un número finito N de elementos de longitud l . Es por esto que los resultados coinciden con los obtenidos por Dickie y Holmes (7) para una cadena finita.

ESTADISTICA DE CADENAS SEMIRIGIDAS

Integrales de Wiener para Cadenas Semirígidas.

Una cadena polimérica es una sucesión de moléculas unidas por enlaces covalentes. Esta sucesión puede ser lineal o bien ramificada. En este trabajo nos concentramos en cadenas lineales.

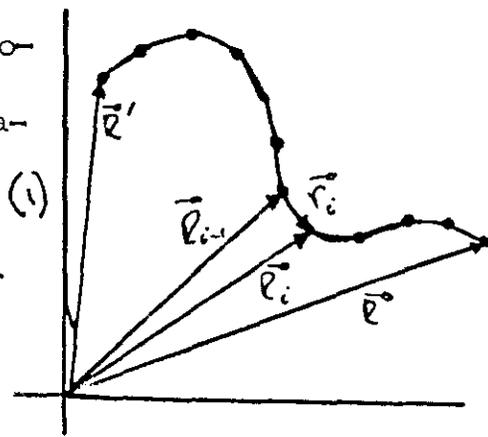
Dado que las uniones permiten que cada monómero tome varias configuraciones relativas a sus inmediatos vecinos, entonces la cadena polimérica puede tomar un gran número de configuraciones. Por lo tanto, una macromolécula puede representarse por un conjunto estadístico en donde cada elemento de ese conjunto representa una posible configuración.

Uno de los primeros modelos estadísticos que se construyeron para describir una macromolécula fue el que consideraba que los enlaces eran uniones universales, esto es, que permitían un número infinito de orientaciones de un monómero relativo a sus inmediatos vecinos. Sin embargo, en realidad estos enlaces imponen un número limitado de orientaciones y esto trae como consecuencia que globalmente la macromolécula sea menos flexible.

Para ilustrar la aplicación del método de integrales funcionales para obtener las funciones de distribución de una macromolécula, empezaremos con el modelo más simple, esto es, el modelo de una cadena flexible.

Dado que en una unión universal la orientación de un segmento no depende del inmediato anterior, si denotamos por $\mathcal{P}_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i$ la probabilidad de que el segmento i esté entre \vec{r}_i y $\vec{r}_i + d\vec{r}_i$, entonces esta des-

relación entre los segmentos puede ser expresada mediante $\mathcal{P}_i(\vec{r}_i) = \mathcal{P}_i(|\vec{r}_i|) = \frac{1}{4\pi l^3} \delta(|\vec{r}_i|^2 - l^2)$ (1) o sea, la \mathcal{P}_i debe ser una distribución esféricamente simétrica de desplazamientos.



Una cadena flexible real (con interacciones de corto alcance a lo largo de la cadena), puede ser reemplazada por un paseo al azar con N desplazamientos.

Para un paseo al azar sabemos (14) que si denotamos por $\mathcal{P}_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i$ la probabilidad de que el i -ésimo segmento esté entre \vec{r}_i y $\vec{r}_i + d\vec{r}_i$, entonces la probabilidad de que si un extremo de la cadena esté en \vec{r}' el otro esté en \vec{r} después de N desplazamientos viene dada por

$$W(\vec{r} - \vec{r}'; N) = \prod_{i=1}^N \int \mathcal{P}_i(\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_0) \delta(\vec{r} - \vec{r}_N) d\vec{r}_0 d\vec{r}_i \quad (2)$$

en donde las funciones delta fijan los extremos de la cadena. En términos de los vectores relativos $\vec{r}_i \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}$, esta expresión toma la forma

$$W(\vec{r} - \vec{r}'; N) = \prod_{i=1}^N \int \mathcal{P}_i(\vec{r}_i) \delta\left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i - (\vec{r} - \vec{r}')\right) d\vec{r}_i \quad (3)$$

Se puede mostrar (14) que si el número de segmentos es muy grande ($n \gg 1$), el elegir una \mathcal{T}_i esféricamente simétrica (1) es igual a escoger una distribución gaussiana para \mathcal{T}_i :

$$\mathcal{T}_i(\vec{r}_i) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r_i^2 \rangle} \right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2} \frac{r_i^2}{\langle r_i^2 \rangle}} \quad (4)$$

dado que ambas conducen a la misma expresión para $\bar{W}(\vec{r} - \vec{r}'; n)$

$$\bar{W}(\vec{r} - \vec{r}'; n) = \left(\frac{3}{2\pi n l^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3(\vec{r} - \vec{r}')^2}{2 n l^2}} \quad (5)$$

en donde

$$l^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle r_i^2 \rangle = \overline{\langle r_i^2 \rangle}; \quad \langle r_i^2 \rangle = \int r_i^2 \mathcal{T}_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i$$

Es oportuno aclarar que a pesar de que (1) y (4) conduzcan al mismo resultado (5), una \mathcal{T}_i del tipo (1) corresponde a una cadena inextensible de longitud $L = n l$, mientras que la otra (la del tipo (4)) corresponde a una cadena en donde ya se ha relajado la condición de inextensibilidad, o sea, la cadena sólo estadísticamente tiene una longitud, $L = n l$.

Pasaremos nuestra descripción de la molécula al caso continuo o sea, consideraremos ésta como un filamento. Para hacer esto, dividiremos cada segmento j en pequeños segmentos de longitud $\Delta_k S_j$ tomando los límites $\Delta_k S_j \rightarrow 0$ y $m \rightarrow \infty$ para mantener la longitud cons-

tante; la expresión para \mathcal{T}_i toma la forma

$$\mathcal{T}_i(\vec{r}_i) = \int \dots \int \prod_{j=1}^{n-1} d\vec{r}_j \prod_{k=1}^m \left(\frac{3}{2\pi l \Delta_k S_j} \right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2} \frac{(\vec{r}_i^k - \vec{r}_j^{k-1})^2}{l \Delta_k S_j}} \quad (6)$$

y la función de distribución resulta

$$\bar{W}(\vec{r} - \vec{r}'; n) = \lim_{\substack{m \rightarrow \infty \\ \Delta_k S \rightarrow 0}} \prod_{i=1}^{mn} \left(\frac{3}{2\pi l \Delta_i S} \right) \int \dots \int e^{-\frac{3}{2} \sum_{i=1}^{mn} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1})^2}{l \Delta_i S}} \quad (7)$$

en donde se han re-etiquetado los segmentos en forma consecutiva.

Dado que estamos tomando el límite $\Delta_i s \rightarrow 0$ y $m \rightarrow \infty$

la expresión

$$\lim_{\substack{\Delta_i s \rightarrow 0 \\ m \rightarrow \infty}} \mathcal{L}^{-\frac{3}{2}} \sum_{i=1}^{m-1} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1})^2}{2 \Delta_i s} = \lim_{\substack{\Delta_i s \rightarrow 0 \\ m \rightarrow \infty}} \mathcal{L}^{-\frac{3}{2}} \sum_{i=1}^{m-1} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1})^2}{2 (s_i - s_{i-1})}$$

puede ser escrita como

$$\lim_{\substack{\Delta_i s \rightarrow 0 \\ m \rightarrow \infty}} \mathcal{L}^{-\frac{3}{2}} \sum_{i=1}^{m-1} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1})^2}{2 (s_i - s_{i-1})} \Delta_i s \longrightarrow \mathcal{L}^{-\frac{3}{2}} \int_0^L \left(\frac{d\vec{r}}{ds} \right)^2 ds \quad (8)$$

en donde $L = nl$ y $l = \frac{1}{n} \sum_i \langle r_i^2 \rangle = \langle r_i^2 \rangle$; por lo tanto

podemos escribir la función de distribución, en forma simbólica, como

$$W(\vec{r}, \vec{r}'; L) = \int_{\vec{r}'}^{\vec{r}} \delta[\vec{r}(s)] \mathcal{L}^{-\frac{3}{2}} \int_0^L \left(\frac{d\vec{r}}{ds} \right)^2 ds \quad (9)$$

En esta expresión la integral va sobre todas las configuraciones

que puede tomar la cadena, $\delta[\vec{r}(s)]$ representa un producto continuo

de diferenciales y $\vec{r}(s)$ es la ecuación de la curva que representa a la

molécula. Al integrando $\mathcal{L}^{-\frac{3}{2}} \int_0^L \left(\frac{d\vec{r}}{ds} \right)^2 ds$ se le acostumbra llamar la me-

didada de Wiener, correspondiente a una cadena flexible y a la integral

sobre todas las curvas $\vec{r}(s)$ se le llama integral funcional.

La expresión $\frac{d\vec{r}(s)}{ds}$ que aparece en la medida de Wiener, es

el vector tangente a la curva (15) y es unitario si la curva es inextensi-

ble; para el caso en que $|\vec{t}| = \left| \frac{d\vec{r}(s)}{ds} \right| > 1$ la curva es extensible y si

$|\vec{t}| < 1$ es compresible. Otra cantidad importante asociada a la

curva $\vec{r}(s)$ es el llamado vector curvatura denotado por $\vec{p}(s)$

y definido como

$$\vec{p} = \rho \hat{n} = \frac{d\vec{t}}{ds} = \frac{d^2 \vec{r}(s)}{ds^2} \quad (10)$$

en donde \hat{n} es la normal principal a la curva (perpendicular a \vec{t})

y ρ es la curvatura

$$\rho \longrightarrow \text{curvatura} = \frac{1}{\quad}$$

Esta es una cantidad importante porque la rigidez en una cadena polimérica puede expresarse en función de $\vec{r}(s)$; mientras más rígida sea la cadena, la curvatura de ésta debe ser menor. Para introducir la curvatura en nuestro formalismo, tenemos que hacerlo mediante la energía de flexión de una barra.

La energía de flexión de una barra por unidad de longitud es igual a $\frac{1}{2} \epsilon^2$ (radio de curvatura)⁻² = $\frac{1}{2} \epsilon \rho^2$ ⁽¹⁶⁾, por lo tanto, la energía de flexión de toda la cadena es

$$\frac{1}{2} \epsilon \int_0^L \rho^2 ds = \frac{1}{2} \epsilon \int_0^L \left(\frac{d^2 \vec{r}(s)}{ds^2} \right)^2 ds \quad (11)$$

donde la integración va sobre todo el contorno de la cadena y ϵ es la J de la fuerza de flexión.

Vemos que si al integrando en la medida de Wiener le sumamos un término proporcional a $\left(\frac{d^2 \vec{r}(s)}{ds^2} \right)^2$ estamos pensando con mayor probabilidad aquellas configuraciones las cuales tienen pequeña curvatura (i.e. mayor radio de curvatura) o sea, estamos introduciendo un término el cual equivale físicamente a tener cadenas con algún grado de rigidez.

En igual forma, el término que contiene $\left(\frac{d \vec{r}(s)}{ds} \right)^2$ pesa todas las longitudes posibles de la cadena dando mayor probabilidad a las que tienen longitud L ; (una manera de poder introducir en forma exacta la condición de inextensibilidad en la integral funcional o en el "lagrangiano" asociado a esta (la integral funcional puede verse como una trayectoria inte

gral de las usadas en mecánica cuántica) es ya sea mediante una delta de Dirac ($\delta \left[\left(\frac{dR}{ds} \right)^2 - 1 \right]$) o con un multiplicador de Lagrange ($\lambda \left[\left(\frac{d\bar{r}}{ds} \right)^2 - 1 \right]$). Aquí sólo se considerará la inextensibilidad sólo en forma estadística.

De lo discutido anteriormente, vemos que una posible medida de Wiener para cadenas inextensibles (en el sentido mencionado antes) y con algún grado de rigidez (o sea, semi-rigidez) es

$$\int_0^L \left[\alpha \left(\frac{d\bar{r}}{ds} \right)^2 + \beta \left(\frac{d^2\bar{r}}{ds^2} \right)^2 \right] ds \quad (12)$$

sin embargo en este trabajo, la medida de Wiener que se usará es de la forma

$$\int_0^L \left[\alpha \left(\frac{d\bar{r}}{ds} \right)^2 + \beta \left(\frac{d^2\bar{r}}{ds^2} \right)^2 \right] ds \quad (13)$$

la cual contiene adicionalmente un término de acoplamiento entre la inextensibilidad y la rigidez.

La razón de escoger la forma cuadrática fue para ver si se podía obtener el segundo momento de la distribución para un modelo de cadena de Kratky-Parrod el cual es exacto para cadenas semi-rígidas inextensibles (16a).

La función de distribución que se usará es

$$W(\bar{r}, \bar{r}'; L) = \int_{\bar{r}'}^{\bar{r}} \delta[\bar{r}(s)] \int_0^L \left[\alpha \dot{\bar{r}}^2 + \beta \ddot{\bar{r}}^2 \right] ds \quad (14)$$

en donde

$$\dot{\vec{r}} \equiv \frac{d\vec{r}}{ds} \equiv \vec{v}(s) \quad \text{y} \quad \ddot{\vec{r}} \equiv \frac{d^2\vec{r}}{ds^2} \equiv \dot{\vec{v}}(s) \quad (15)$$

Comparando nuestra integral funcional con los resultados del apéndice A₁, vemos que el "lagrangiano" del sistema es

$$\mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, \ddot{\vec{r}}; s) = [\alpha(\dot{\vec{r}}) + \beta(\ddot{\vec{r}})]^2 \quad (16)$$

el cual puede ser escrito como

$$\mathcal{L} = (\alpha\vec{v} + \beta\dot{\vec{v}})^2 + \bar{\lambda}(\dot{\vec{r}} - \vec{v}) \quad (17)$$

en donde hemos introducido la restricción $\vec{v} = \dot{\vec{r}}$ mediante el multiplicador Lagrange λ . Usando las reglas conocidas de la mecánica clásica podemos obtener el "hamiltoniano" asociado a \mathcal{L} ,

$$H = \vec{p}_r \cdot \dot{\vec{r}} + \vec{p}_v \cdot \dot{\vec{v}} - \mathcal{L} \quad (18)$$

donde

$$\vec{p}_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{r}}} = \bar{\lambda} \quad ; \quad \vec{p}_v = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{v}}} = 2\beta(\alpha\vec{v} + \beta\dot{\vec{v}}) \quad (19)$$

por lo tanto

$$H = \vec{p}_r \cdot \vec{v} + \frac{\vec{p}_v^2}{4\beta^2} - \frac{\alpha}{\beta} \vec{v} \cdot \vec{p}_v \quad (20)$$

sustituyendo este hamiltoniano en la ecuación (la cual es del tipo de

Schrödinger)

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} - H(\vec{p}_r, \vec{p}_v, \vec{r}, \vec{v}; s) \right) W(\vec{r}, \vec{v}; L) = 0 \quad (21)$$

y haciendo las sustituciones

$$\vec{p}_r \rightarrow -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \quad ; \quad \vec{p}_v \rightarrow -\frac{\partial}{\partial \vec{v}} \quad (22)$$

obtenemos

$$\left[\frac{\partial}{\partial s} + \nabla_r \cdot \vec{v} - \frac{\alpha}{\beta} \vec{v} \cdot \nabla_v - \frac{1}{4\beta^2} \nabla_v^2 \right] W = 0$$

o sea

$$\frac{\partial W}{\partial s} + \nabla_r \cdot (\vec{v} W) = \frac{\alpha}{\beta} \vec{v} \cdot \nabla_v W + \frac{1}{4\beta^2} \nabla_v^2 W \quad (23)$$

la cual es la ecuación de Fokker-Planck del sistema. Esta ecuación es idéntica a la obtenida por Chandrasekhar (14) (eq 250), la cual corresponde al movimiento Browniano de una partícula libre.

Estamos ahora en la posibilidad de obtener la función de distribución W resolviendo la ecuación diferencial (23) o usando la técnica de integral de trayectorias para el caso de una integral gaussiana (apéndice A₁). Seguiremos el segundo método dado que es más simple: basta calcular la "trayectoria clásica" usando las ^{ECUACIONES} ~~condiciones~~ de Lagrange. Sin embargo, dado que no aparece explícitamente \vec{r} en el kernel de la integral funcional, es conveniente hacer un cambio de variable y pasar al espacio de las \vec{v} ;

El Kernel de la integral en (14) el cual representa la probabilidad de que la configuración de la cadena esté entre las curvas $\vec{r}(s)$ y $\vec{r}(s) + \delta \vec{r}(s)$ puede ser descrito en el espacio de las \vec{v} , respetando la condición (15) la cual puede ser introducida en la integral mediante una delta de Dirac

$$\delta \left(\vec{r}(s) - \int_0^L \vec{v}(s) ds \right) \quad (24)$$

en donde

$$\vec{r}(s) \rightarrow \vec{r} - \vec{r}' = \int_0^L \vec{v}(s) ds \quad ; \quad \vec{v}_0 = \vec{v}(s=0) \quad (25)$$

$$\vec{v}_L = \vec{v}(s=L)$$

La función de distribución en el espacio de los \vec{v} , toma la forma

$$\begin{aligned} W(\vec{r}; \vec{v}_1, \vec{v}_0; L) &= \int D[\vec{v}(s)] e^{-\int_0^L [\alpha \dot{\vec{v}} + \beta \ddot{\vec{v}}]^2 ds} \delta(\vec{r} - \int_0^L \vec{v}(s) ds) = \\ &= \int d\vec{k} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \int D[\vec{v}(s)] e^{-\int_0^L [(\alpha \dot{\vec{v}} + \beta \ddot{\vec{v}})^2 - i\vec{k} \cdot \dot{\vec{v}}] ds} \end{aligned} \quad (26)$$

La función característica de la distribución W es

$$W(\vec{r}; \vec{v}_1, \vec{v}_0; L) = \int d^3k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} I(\vec{v}_1, \vec{v}_0; \vec{k}) \quad (28)$$

$$I(\vec{v}_1, \vec{v}_0; \vec{k}) = \int D[\vec{v}(s)] e^{-\int_0^L [(\alpha \dot{\vec{v}} + \beta \ddot{\vec{v}})^2 - i\vec{k} \cdot \dot{\vec{v}}] ds} \quad (29)$$

y en consecuencia, el "lagrangiano efectivo" del sistema es

$$\mathcal{L}(\vec{v}, \dot{\vec{v}}; s) = (\alpha \dot{\vec{v}} + \beta \ddot{\vec{v}})^2 - i\vec{k} \cdot \dot{\vec{v}} \quad (30)$$

sustituyendo esto en las ecuaciones de Lagrange

$$\frac{d}{ds} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{v}}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{v}} = 0 \quad (31)$$

obtenemos

$$\ddot{\vec{v}} - \frac{\alpha^2}{\beta^2} \dot{\vec{v}} + \frac{i\vec{k}}{2\beta^2} = 0 \quad (32)$$

cuya solución es

$$\vec{v} = \vec{A} e^{-\frac{\alpha}{\beta}s} + \vec{B} e^{+\frac{\alpha}{\beta}s} + \frac{i}{2\alpha^2} \vec{k} \quad (33)$$

en donde las constantes \vec{A} y \vec{B} pueden ser determinadas de las condiciones iniciales

$$\vec{v}(s=0) = \vec{v}_0 \quad ; \quad \vec{v}(s=L) = \vec{v}_1 \quad (34)$$

resultando

$$\vec{A} = -\frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_0 e^{\frac{\alpha}{\beta}L} + \frac{i}{2\alpha^2} (e^{\frac{\alpha}{\beta}L} - 1) \vec{k}}{(e^{\frac{\alpha}{\beta}L} - e^{-\frac{\alpha}{\beta}L})} \quad ; \quad \vec{B} = \frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_0 e^{-\frac{\alpha}{\beta}L} - \frac{i}{2\alpha^2} (1 - e^{-\frac{\alpha}{\beta}L}) \vec{k}}{(e^{\frac{\alpha}{\beta}L} - e^{-\frac{\alpha}{\beta}L})} \quad (35)$$

Una vez teniendo la solución clásica, procederemos a calcular la acción clásica la cual viene dada por

$$S_{cl.} = \int_0^L \mathcal{L}(\bar{v}, \dot{\bar{v}}; s) ds \quad (36)$$

calculada a lo largo de la trayectoria clásica.

Para esto tenemos que sustituir la solución (33) en el lagrangiano (30) y efectuar la integración cuyo resultado es

$$S_{cl.} = 2\alpha\beta B^2 \left(e^{\frac{2\alpha}{\beta}L} - 1 \right) + \frac{i\beta}{\alpha} \bar{k} \cdot (\bar{v}_1 - \bar{v}_0) + \frac{k^2}{4\alpha^2} L \quad (37)$$

como $I(\bar{v}_1, \bar{v}_0; \bar{k})$ es una integral funcional gaussiana, sabemos que (apéndice A₁)

$$I(\bar{v}_1, \bar{v}_0; \bar{k}) = F'(L) e^{-S_{cl.}} \quad (38)$$

en donde $F'(L)$ es una función de L la cual puede ser determinada

usando la condición de normalización para la función de distribución

$$W = F'(L) \int d\bar{k} e^{-i\bar{k} \cdot \bar{v} - 2\alpha\beta B^2 \left(e^{\frac{2\alpha}{\beta}L} - 1 \right) - \frac{i\beta}{\alpha} \bar{k} \cdot (\bar{v}_1 - \bar{v}_0) - \frac{k^2}{4\alpha^2} L} \quad (39)$$

al sustituir el valor de B^2 y efectuar la integración, obtenemos

$$W = F(L) e^{-\left[\frac{a}{2\Delta} (\bar{v}_1 e^{\frac{\alpha}{\beta}L} - \bar{v}_0)^2 + \frac{b}{2\Delta} \left(\bar{v} + \frac{\beta}{\alpha} (\bar{v}_1 - \bar{v}_0) \right)^2 + \frac{zh}{2\Delta} (\bar{v}_1 e^{\frac{\alpha}{\beta}L} - \bar{v}_0) \cdot \left(\bar{v} + \frac{\beta}{\alpha} (\bar{v}_1 - \bar{v}_0) \right) \right]} \quad (4)$$

en donde

$$a = \frac{L}{2\alpha^2}; \quad b = \frac{\left(e^{\frac{2\alpha}{\beta}L} - 1 \right)}{4\alpha\beta}; \quad h = -\frac{\left(e^{\frac{\alpha}{\beta}L} - 1 \right)}{2\alpha^2}; \quad \Delta = ab - h^2 \quad (4)$$

De la condición de normalización

$$\iint W(\bar{v}; \bar{v}_1, \bar{v}_0; L) d\bar{v} d\bar{v}_1 = 1 \quad (42)$$

se obtiene

$$F(L) = \frac{e^{\frac{3\alpha}{\beta}L}}{8\pi^3 \Delta^{3/2}} \quad (43)$$

por lo tanto

$$W(\bar{v}, \bar{v}_1, \bar{v}_0; L) = \frac{Q}{8\pi^3 \Delta^{3/2}} Q^{-\frac{1}{2\Delta}} \left[a(\bar{v}_1 e^{-\frac{\alpha}{\beta} L} - \bar{v}_0)^2 + b(\bar{v} + \frac{\beta}{\alpha}(\bar{v}_1 - \bar{v}_0))^2 + 2h(\bar{v}_1 e^{-\frac{\alpha}{\beta} L} - \bar{v}_0)(\bar{v} + \frac{\beta}{\alpha}(\bar{v}_1 - \bar{v}_0)) \right] \quad (44)$$

Si definimos

$$\bar{R} \equiv \bar{v} - \frac{\beta}{\alpha} \bar{v}_0 (1 - e^{-\frac{\alpha}{\beta} L}) \quad ; \quad \bar{S} \equiv (\bar{v}_1 - \bar{v}_0 e^{-\frac{\alpha}{\beta} L}) \quad (45)$$

la función de distribución toma la forma

$$W(\bar{R}, \bar{S}; L) = \frac{1}{8\pi^3 (FG - H^2)^{3/2}} Q^{-\frac{1}{(FG - H^2)}} [F \bar{S}^2 + G \bar{R}^2 - 2H \bar{R} \cdot \bar{S}] \quad (46)$$

con

$$F = a + \frac{b\beta^2}{\alpha^2} e^{-\frac{2\alpha}{\beta} L} + \frac{2h\beta}{\alpha} e^{-\frac{\alpha}{\beta} L} \quad ; \quad G = b e^{-\frac{2\alpha}{\beta} L} \quad (47)$$

$$H = -\left(h e^{-\frac{\alpha}{\beta} L} + \frac{b\beta}{\alpha} e^{-\frac{2\alpha}{\beta} L}\right) \quad ; \quad FG - H^2 = \Delta e^{-\frac{2\alpha}{\beta} L}$$

notamos que la función de distribución (44) ó (46) es gaussiana en las variables \bar{v}, \bar{v}_1 ó \bar{R}, \bar{S} .

Podemos efectuar la integración sobre la variable \bar{v}_1 ,

para obtener la distribución de las \bar{v} ;

$$W(\bar{v}; \bar{v}_0; L) = \int d\bar{v}_1 W(\bar{v}; \bar{v}_1, \bar{v}_0; L) = \frac{1}{(2\pi F)^{3/2}} Q^{-\frac{1}{2F}} \left[\bar{v} - \frac{\beta}{\alpha} \bar{v}_0 (1 - e^{-\frac{\alpha}{\beta} L}) \right]^2 \quad (48)$$

y con ella evaluar el 2o. momento de esta distribución

$$\langle v^2 \rangle = \int v^2 W(\bar{v}; \bar{v}_0; L) d\bar{v} = 3F + \frac{\beta^2}{\alpha^2} v_0^2 (1 - e^{-\frac{\alpha}{\beta} L})^2 \quad (49)$$

sin embargo, esta expresión depende del valor de \bar{v}_0 y para eliminar esta dependencia, podemos promediar sobre todos los posibles valores que puede tomar \bar{v}_0 :

$$\langle\langle v^2 \rangle\rangle = 3F + \frac{\beta^2}{\alpha^2} \langle v_0^2 \rangle (1 - e^{-\frac{\alpha}{\beta} L})^2 \quad (50)$$

donde ahora, el problema es calcular $\langle v_0^2 \rangle$. Para evaluar esta cantidad usaremos el hecho de que cuando la longitud de la cadena tiende a infinito, no existe correlación entre las cantidades \vec{v}_0 y \vec{v}_i , por lo

tanto
$$\langle v_0^2 \rangle = \langle v_i^2 \rangle_{L \rightarrow \infty} \tag{51}$$

pero
$$\langle v_i^2 \rangle_{L \rightarrow \infty} = \int v_i^2 W_{L \rightarrow \infty}(\vec{v}_i, \vec{v}_0; L) = \int v_i^2 d\vec{v}_i \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{e^{-\frac{1}{2\alpha} (v_i - v_0 \bar{\alpha}^{-\frac{\alpha}{\beta} L})^2}}{(2\pi\alpha)^{3/2}} =$$

$$= \int v_i^2 \left(\frac{2\alpha\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-2\alpha\beta v_i^2} d\vec{v}_i = \frac{3}{4\alpha\beta} \tag{52}$$

§ Sustituyendo este valor de $\langle v_0^2 \rangle$ en la expresión (50), obtenemos la expresión para el segundo momento:

$$\langle\langle R^2 \rangle\rangle = \frac{3\beta}{2\alpha^3} \left[\frac{\alpha}{\beta} L - 1 + e^{-\frac{\alpha}{\beta} L} \right] \tag{53}$$

Esta es idéntica al resultado de Kratky-Parod

$$\langle R^2 \rangle_{K-P} = 2\alpha L - 2\alpha^2 + 2\alpha^2 e^{-L/a} \tag{54}$$

si hacemos

$$\alpha = \sqrt{\frac{3}{4a}} \quad ; \quad \beta = \sqrt{\frac{3a}{4}} \tag{55}$$

Concluimos que la función de distribución utilizada nos reproduce el segundo momento exacto para una cadena de Kratky-Parod. Este resultado es importante debido a que con un modelo de cadena continuo en el cual se ha relajado la ~~constricción~~ ^{constricción} en la longitud de ésta, (o sea, las cadenas pueden ser de longitud infinita) hemos reproducido el resulta-

do calculado para una cadena inextensible de longitud L . Esta función de distribución es la que se usará para el cálculo de la viscosidad dinámica intrínseca. Hay que aclarar que a pesar de que el 2o. momento es exacto, momentos más altos no coinciden con los resultados de $K - P$, sin embargo, en el cálculo de la viscosidad dinámica, en el régimen de Rouse, sólo es necesario el 2o. momento.

El parámetro "a" que aparece en el 2o. momento de Kratky-Paród y que en nuestro caso es igual al cociente β/α es comúnmente llamado en la literatura la longitud persistente. Este parámetro, el cual surge originalmente en el modelo de cadena de rotación libre (18), es definido como la suma promedio de las proyecciones de todos los segmentos de la cadena en la dirección del primer segmento; para una cadena flexible $a = 0$ dado que el promedio de todas las proyecciones es cero, y para una cadena muy rígida (casi una barra) $a \gg L$ o sea, el parámetro "a" representa una medida de la rigidez de la cadena.

METODO DE EDWARDS Y FREED PARA EL
CALCULO DE LA VISCOSIDAD DINAMICA

En este capítulo desarrollaremos la metodología hecha por Edwards y Freed (1) para el cálculo de la viscosidad dinámica de soluciones poliméricas. Este método permite incluir la interacción hidrodinámica entre los segmentos de la cadena y la dinámica interna del polímero. Con respecto a esta última, las fuerzas internas serán incorporadas sólo en forma estadística mediante la expresión $-kT \nabla_{\vec{r}_i} \ln \xi$ la cual gobierna los movimientos del polímero en promedio. La inclusión de la dinámica interna del polímero es necesaria porque a frecuencias del orden de 10^8 Hz. segmentos muy cortos de la cadena se ven afectados. Con respecto al fluido en donde se encuentra el polímero, éste se supondrá que es un fluido simple el cual satisface la ecuación de Navier-Stokes.

Procederemos a obtener las ecuaciones dinámicas que gobierna el movimiento del sistema fluido-polímero, para lo cual introduciremos la siguiente rotación: denotaremos por $\vec{r}_\alpha(s_\alpha, t)$ y $\vec{v}(s_\alpha, t)$ la posición y velocidad al tiempo t de un segmento de la cadena α es especificado por el elemento de arco a lo largo de la cadena s_α y por $\vec{u}(\vec{r}, t)$ la velocidad al tiempo t de un elemento de volumen especificado por \vec{r} .

Como se mencionó anteriormente, el fluido solo, debe satisfacer la ecuación

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \eta_0 \nabla^2 \vec{u} + \nabla p + \rho_0 (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = 0 \quad (5)$$

en donde ρ_0 es la densidad del fluido y η_0 su viscosidad cortante. Debido a que las frecuencias de excitación no son altas, despreciaremos los términos no lineales en \vec{u} o sea:

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \eta_0 \nabla^2 \vec{u} + \nabla p = 0 \quad (57)$$

En el caso de que en el fluido haya una partícula puntual ajena a él localizada en la posición \vec{r} , ésta actuará como una fuente de fuerzas sobre el fluido modificando su campo de velocidades. A esta interacción entre la partícula extraña y las moléculas del fluido se le conoce como interacción hidrodinámica. La presencia de esta partícula modifica la ecuación de Navier-Stokes en la forma siguiente

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \eta_0 \nabla^2 \vec{u} + \nabla p = \vec{\sigma} \delta(\vec{r} - \vec{r}) \quad (58)$$

en donde $|\vec{\sigma}|$ es la intensidad de la fuente de fuerzas cuya localización viene dado por la delta.

Si en lugar de tener una fuente puntual, tenemos una colección continua de éstas, a lo largo de una curva especificada por $\vec{r}(s)$, el término in-homogeneo en la ecuación de N - S debe ser de la forma

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \eta_0 \nabla^2 \vec{u} + \nabla p = \int \vec{\sigma}(s) \delta(\vec{r} - \vec{r}(s)) ds \quad (59)$$

en donde la integración va sobre la curva $\vec{r}(s)$.

Observamos que esta situación corresponde a tener una cadena polimérica (continua) descrita por la curva $\vec{r}(s)$. Dado que hay muchas moléculas.

las de polímero en el fluido, debemos hacer una suma sobre éstas las cuales serán etiquetadas por el índice α , o sea

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \eta_0 \nabla^2 \vec{u} + \nabla p = \sum_{\alpha} \int \vec{\sigma}_{\alpha}(s_{\alpha}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}(s_{\alpha})) + \vec{F}(\vec{r}, t) \quad (60)$$

en donde hemos introducido un campo de fuerzas externas arbitrario. Esta es la ecuación de movimiento para el fluido en presencia de moléculas de polímero. Falta aún la ecuación de movimiento para las moléculas de polímero en presencia del fluido. Por tercera ley de Newton, la fuerza sobre el polímero debe ser $-\vec{\sigma}_{\alpha}(s_{\alpha})$ o sea, podemos suponer que la ecuación para el polímero es de la forma

$$\Delta_{\alpha} \vec{r}_{\alpha}(s_{\alpha}, t) = -\vec{\sigma}_{\alpha}(s_{\alpha}) \quad (61)$$

en donde Δ_{α} es un operador lineal actuando en las variables del polímero. Esta expresión corresponde a la fuerza por unidad de longitud en cada punto de la cadena, o sea, contiene la dinámica interna del polímero.

Como se mencionó anteriormente, la forma de Δ_{α} será calculada por argumentos mecánico-estadísticos usando la función de distribución, sin embargo, por el momento, no se dará una forma explícita de Δ_{α} para hacer la teoría más general.

Nos resta sólo especificar la condición de frontera entre las moléculas de polímero y el fluido. Para esto, usaremos la condición de no resbalamiento de Stokes

$$\vec{u}(\vec{r}_{\alpha}(s_{\alpha}, t)) = \dot{\vec{r}}_{\alpha}(s_{\alpha}, t) = \vec{V}_{\alpha}(s_{\alpha}, t) \quad s_{\alpha} \in [0, L] \quad (62)$$

la cual me dice que la velocidad del fluido en la posición del segmento es igual a la velocidad de este segmento.

El conjunto de ecuaciones de movimiento (60) y (61) junto con la condición (62) especifican completamente el sistema.

Procederemos a resolver este sistema de ecuaciones usando la técnica de funciones de Green. Para la ecuación de Navier-Stokes (60) la función de Green en el espacio de Fourier tiene la forma

$$G_{ik} = \frac{1}{i\omega\rho_0 + b^2\eta_0} \left(\delta_{ik} - \frac{\bar{k}_i \bar{k}_k}{b^2} \right) \quad (63)$$

Sin embargo, si las perturbaciones en el fluido son de baja frecuencia (menores que 10^{10} Hz), el término $\omega\rho_0$ es mucho menor que $b^2\eta_0$, por lo tanto, lo podemos despreciar.

De la definición de función de Green tenemos que

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \int G(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') \left[\sum_{\alpha} \int ds'_{\alpha} \sigma'_{\alpha}(s'_{\alpha}, t') \delta(\vec{r}' - \vec{e}_{\alpha}(s'_{\alpha}, t')) + \vec{F}(\vec{r}'; t') \right] d\vec{r}' dt' \quad (64)$$

y si usamos la segunda ecuación de movimiento $\vec{\sigma}_{\alpha}(s_{\alpha}, t) = -\Delta_{\alpha}(s_{\alpha}, t) \vec{e}_{\alpha}(s_{\alpha}, t)$

entonces

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = - \sum_{\alpha} \int ds'_{\alpha} G(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') \cdot \Delta_{\alpha}(s'_{\alpha}, t') \vec{e}_{\alpha}(s'_{\alpha}, t') \delta(\vec{r}' - \vec{e}_{\alpha}(s'_{\alpha}, t')) d\vec{r}' dt' + \int G(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') \cdot \vec{F}(\vec{r}'; t') d\vec{r}' dt' \quad (65)$$

Usaremos la condición de no-rescalamiento para obtener una ecuación en

$\bar{r}_\alpha(s_\alpha, t)$ para la cual sustituiremos (65) en

$$\dot{\bar{r}}_\alpha(s_\alpha, t) = \int \delta(\bar{r} - \bar{r}_\alpha(s_\alpha, t)) \bar{u}(\bar{r}, t) d\bar{r} = \bar{u}(\bar{r}_\alpha(s_\alpha, t), t) \quad (66)$$

obteniendo

$$\begin{aligned} \dot{\bar{r}}_\alpha(s_\alpha, t) = & - \sum_{\alpha'} \int \delta(\bar{r} - \bar{r}_\alpha(s_\alpha, t)) \underline{G}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') \cdot \Delta_\alpha(s'_\alpha, t') \bar{r}_\alpha(s'_\alpha, t') \delta(\bar{r}' - \bar{r}_{\alpha'}(s'_{\alpha'}, t')) d\bar{r} d\bar{r}' dt' ds'_{\alpha'} + \\ & + \int \delta(\bar{r} - \bar{r}_\alpha(s_\alpha, t)) \underline{G}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') \cdot \bar{F}(\bar{r}', t') d\bar{r} d\bar{r}' dt' \end{aligned} \quad (67)$$

Si definimos el tensor $\underline{K}_\alpha(s_\alpha, s'_{\alpha'}, t, t')$ como el tensor de

Oseen evaluado en las posiciones del polímero, i.e.

$$\underline{K}_\alpha(s_\alpha, s'_{\alpha'}; t, t') = \underline{G}[\bar{r}_\alpha(s_\alpha, t), \bar{r}_{\alpha'}(s'_{\alpha'}, t'); t, t'] = \delta(\bar{r} - \bar{r}_\alpha(s_\alpha, t)) \underline{G}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') \delta(\bar{r}' - \bar{r}_{\alpha'}(s'_{\alpha'}, t')) \quad (68)$$

entonces, la expresión para $\dot{\bar{r}}_\alpha(s_\alpha, t)$ resulta

$$\begin{aligned} \dot{\bar{r}}_\alpha(s_\alpha, t) + \sum_{\alpha'} \int \underline{K}_\alpha(s_\alpha, s'_{\alpha'}; t, t') \cdot \Delta_\alpha(s'_{\alpha'}, t') \bar{r}_{\alpha'}(s'_{\alpha'}, t') ds'_{\alpha'} dt' = \\ = \int \delta(\bar{r} - \bar{r}_\alpha(s_\alpha, t)) \underline{G}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') \cdot \bar{F}(\bar{r}', t') d\bar{r} d\bar{r}' dt' \end{aligned} \quad (69)$$

Para resolver esta ecuación diferencial debemos separar la $\sum_{\alpha'}$ en dos partes: una que contenga el término en α y la otra que contenga los demás términos

$$\begin{aligned} \dot{\bar{r}}_\alpha(s_\alpha, t) + \int \underline{K}_\alpha(s_\alpha, s'_\alpha; t, t') \cdot \Delta_\alpha(s'_\alpha, t') \bar{r}_\alpha(s'_\alpha, t') ds'_\alpha dt' = \\ = - \sum_{\rho \neq \alpha} \int \underline{K}_{\alpha\rho}(s_\alpha, s'_\rho; t, t') \cdot \Delta_\rho(s'_\rho, t') \bar{r}_\rho(s'_\rho, t') ds'_\rho dt' + \\ + \int \delta(\bar{r} - \bar{r}_\alpha(s_\alpha, t)) \underline{G}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') \cdot \bar{F}(\bar{r}', t') d\bar{r} d\bar{r}' dt' \end{aligned} \quad (70)$$

en esta forma, podemos definir una nueva función de Green \underline{g} asociada con el operador

$$\left(\underline{1} \frac{\partial}{\partial t} + \int dt, ds, K_{\alpha}(s_{\alpha}, s_i, t, t_i) \cdot \Delta_{\alpha}(s, t_i) \right) \quad (71)$$

o sea,

$$\frac{\partial \underline{g}_{\alpha}(s_{\alpha}, s_i, t, t_i)}{\partial t} + \int \underline{K}_{\alpha i}(s_{\alpha}, s_i; t, t_i) \cdot \Delta_{\alpha}(s, t_i) \underline{g}_{\alpha}(s_{\alpha}, s_i; t, t_i) ds, dt_i = \underline{1} \delta(s_{\alpha} - s_i) \delta(t - t_i) \quad (72)$$

con esta nueva función de Green podemos obtener la expresión para \bar{L}_{α}

$$\begin{aligned} \bar{L}_{\alpha}(s_{\alpha}, t) = & \int ds'_i dt' \underline{g}_{\alpha}(s_{\alpha}, s'_i, t, t') \left[\int \delta(\bar{r} - \bar{r}'_{\alpha}(s_{\alpha}, t)) \underline{G}_{\alpha}(\bar{r}, \bar{r}', t, t') \cdot \bar{F}(\bar{r}', t') d\bar{r}' d\bar{r}' dt' \right. \\ & \left. - \sum_{\beta \neq \alpha} \int \underline{K}_{\alpha\beta}(s_{\alpha}, s'_{\beta}; t, t') \cdot \Delta_{\beta}(s'_{\beta}, t') \bar{L}_{\beta}(s'_{\beta}, t') ds'_{\beta} dt' \right] \quad (73) \end{aligned}$$

Por propósitos de claridad y simplicidad en la escritura, usaremos notación simbólica, o sea, suprimiremos las integrales, diferenciales y los argumentos de las funciones; además definiremos $\phi_{\alpha}(\bar{r}, s_{\alpha}, t) \equiv \delta(\bar{r} - \bar{r}'_{\alpha}(s_{\alpha}, t))$

Con esto, la expresión para \bar{L}_{α} toma la forma

$$\bar{L}_{\alpha} = \underline{g}_{\alpha} \phi_{\alpha} \underline{G}_{\alpha} \cdot \bar{F} - \sum_{\beta \neq \alpha} \underline{g}_{\alpha} \underline{K}_{\alpha\beta} \Delta_{\beta} \bar{L}_{\beta} \quad (74)$$

en la cual podemos hacer un proceso de iteración resultando

$$\begin{aligned} \bar{L}_{\alpha} = & \underline{g}_{\alpha} \phi_{\alpha} \underline{G}_{\alpha} \cdot \bar{F} - \sum_{\beta \neq \alpha} \underline{g}_{\alpha} \underline{K}_{\alpha\beta} \Delta_{\beta} \underline{g}_{\beta} \phi_{\beta} \underline{G}_{\beta} \cdot \bar{F} - \\ & - \sum_{\beta \neq \alpha} \underline{g}_{\alpha} \underline{K}_{\alpha\beta} \Delta_{\beta} \left[- \sum_{\gamma \neq \alpha} \underline{g}_{\alpha} \underline{K}_{\alpha\gamma} \Delta_{\gamma} \underline{g}_{\gamma} \phi_{\gamma} \underline{G}_{\gamma} \cdot \bar{F} \right] + \dots \quad (75) \end{aligned}$$

Podemos sustituir esta expresión para \bar{v}_α en la ec. (65) para obtener el campo de velocidades del solvente en presencia de moléculas de polímero. De esta expresión para $\bar{u}(\bar{r}, t)$ obtendremos la ec. de Navier-Stokes efectiva pudiendo extraer de ella el coeficiente del tensor viscoso que es la viscosidad dinámica que queremos obtener.

Al sustituir (75) en (65), resulta

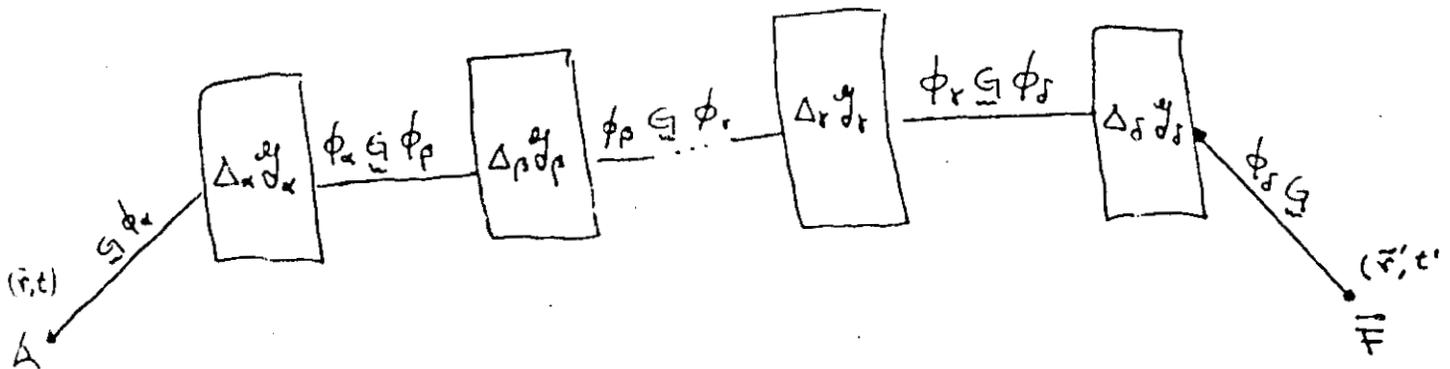
$$\bar{u}(\bar{r}, t) = \underline{G} \cdot \bar{F} - \sum_{\alpha} \phi_{\alpha} \underline{G} \Delta_{\alpha} \bar{v}_{\alpha} = \underline{G} \cdot \bar{F} - \sum_{\alpha} \phi_{\alpha} \Delta_{\alpha} \underline{y}_{\alpha} \phi_{\alpha} \underline{G} \cdot \bar{F} + \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq \alpha}} \phi_{\alpha} \Delta_{\alpha} \phi_{\beta} \underline{y}_{\alpha} k_{\alpha\beta} \Delta_{\beta} \underline{y}_{\beta} \phi_{\beta} \underline{G} \cdot \bar{F} - \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq \alpha, \gamma \neq \alpha}} \phi_{\alpha} \Delta_{\alpha} \phi_{\beta} \underline{y}_{\alpha} k_{\alpha\beta} \Delta_{\beta} \phi_{\gamma} \underline{y}_{\beta} k_{\beta\gamma} \Delta_{\gamma} \underline{y}_{\gamma} \phi_{\gamma} \underline{G} \cdot \bar{F} + \dots \quad (77)$$

y si definimos $\tau_{\alpha} \equiv \phi_{\alpha} \Delta_{\alpha} \underline{y}_{\alpha} \phi_{\alpha}$

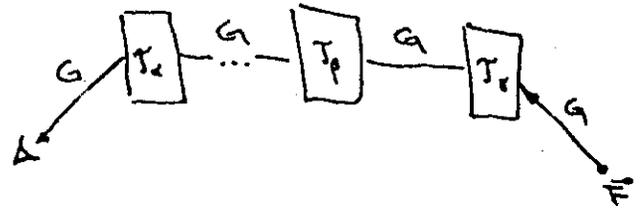
$$\bar{u} = \underline{G} \cdot \bar{F} - \sum_{\alpha} \underline{G} \tau_{\alpha} \underline{G} \cdot \bar{F} + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \underline{G} \tau_{\alpha} \underline{G} \tau_{\beta} \underline{G} \cdot \bar{F} - \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha, \gamma \neq \alpha} \underline{G} \tau_{\alpha} \underline{G} \tau_{\beta} \underline{G} \tau_{\gamma} \underline{G} \cdot \bar{F} \quad (78)$$

en donde se ha hecho uso de la definición $k_{\alpha\beta} \equiv \phi_{\alpha} \underline{G} \phi_{\beta}$.

El primer término en la expresión, corresponde al caso de concentración cero, o sea, a la ausencia de moléculas de polímero; en este caso, el campo de velocidades sólo se ve perturbado por la presencia de la fuente de fuerzas $\bar{F}(\bar{r}, t)$.



El segundo término corresponde al caso de una solución infinitamente diluida en la cual no hay interacción entre las moléculas; en este caso, la fuente $\bar{F}(\bar{r}, t)$ perturba a la molécula α (\mathcal{T}_α contiene toda la interacción hidrodinámica de una molécula consigo misma) (apéndice 2) y esta modifica el campo de velocidades.



El tercer término, toma en cuenta la interacción por pares: la fuente F perturba a la molécula α (caracterizada por \mathcal{T}_α), ésta a su vez, perturba a la molécula β (caracterizada por \mathcal{T}_β) y ésta modifica el campo $\bar{u}(\bar{r}, t)$.

Los demás términos toman en cuenta interacciones de más alto orden.

Es oportuno hacer una consideración sobre el tensor $\underline{\underline{K}}$ el cual hasta ahora es sólo el tensor de Oseen; sin embargo, dado que las moléculas de polímero no son filamentos sin sección transversal, hay que añadir a la parte de Oseen un término viscoso del tipo de Stokes el cual tome en cuenta la fricción entre los segmentos de la cadena y el solvente; en consecuencia, el tensor $\underline{\underline{K}}$ debe ser de la forma

$$\underline{\underline{K}}(s, s'; t, t') = \underbrace{\frac{1}{\zeta_0} \delta(s-s') \delta(t-t')}_{\text{Término de Stokes}} + \underbrace{K_1(s, s'; t, t')}_{\text{Tensor de Oseen}} \quad (79)$$

en donde ζ es llamado el coeficiente de fricción de Stokes.

La expresión para $\bar{\mu}$ que hemos obtenido es para una configuración dada de las macromoléculas sin embargo, debido a que para tiempos de observación, el número de configuraciones que las macromoléculas pueden tomar es muy grande, tenemos que hacer un promedio sobre todas las configuraciones, en consecuencia, la ecuación ⁽⁷⁸⁾~~(78)~~ toma la forma

$$\langle \bar{\mu} \rangle = \underline{G} \cdot \vec{F} - \sum_{\alpha} \langle \underline{G} \tau_{\alpha} \underline{G} \rangle \vec{F} + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \langle \underline{G} \tau_{\alpha} \underline{G} \tau_{\beta} \underline{G} \rangle \vec{F} + \dots \quad (80)$$

Si la solución es muy diluida, entonces no existe correlación entre las moléculas, por lo tanto $\langle \tau_{\alpha} \tau_{\beta} \rangle = \langle \tau_{\alpha} \rangle \langle \tau_{\beta} \rangle$ y si las moléculas son todas iguales $\langle \tau_{\alpha} \rangle = \langle \tau_{\beta} \rangle$ entonces

$$\begin{aligned} \langle \bar{\mu} \rangle &= \underline{G} \cdot \vec{F} - \sum_{\alpha} \underline{G} \langle \tau_{\alpha} \rangle \underline{G} \vec{F} + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \underline{G} \langle \tau_{\alpha} \rangle \underline{G} \langle \tau_{\beta} \rangle \underline{G} \vec{F} - \dots \\ &\approx \underline{G} \cdot \vec{F} - \sum_{\alpha} \underline{G} \langle \tau_{\alpha} \rangle \underline{G} \vec{F} + \sum_{\alpha, \beta} \underline{G} \langle \tau_{\alpha} \rangle \underline{G} \langle \tau_{\beta} \rangle \underline{G} \vec{F} - \dots \end{aligned} \quad (81)$$

en donde hemos quitado la restricción en las sumas dado que el error introducido al hacer esto, es pequeño ~~es pequeño~~. La ecuación que da lugar a la ecuación (81), es

$$\langle \bar{\mu} \rangle = \underline{G} \cdot \vec{F} - \sum_{\alpha} \underline{G} \langle \tau_{\alpha} \rangle \cdot \langle \bar{\mu} \rangle \quad (82)$$

la cual es solución de la ecuación diferencial

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \langle \bar{\mu}(\vec{r}, t) \rangle - \eta_0 \nabla^2 \langle \bar{\mu}(\vec{r}, t) \rangle + \nabla \rho = \vec{F}(\vec{r}, t) - \sum_{\alpha} \int \langle \tau_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \rangle \langle \bar{\mu}(\vec{r}', t') \rangle d\vec{r}' dt'$$

la cual es la ec. de Navier-Stokes efectiva para el sistema solvente-soluto.

A continuación veremos qué parte de $\sum_{\alpha} \langle \underline{\tau}_{\alpha} \rangle \langle \underline{u} \rangle$ da contribución al tensor viscoso dado que el coeficiente de este término es la viscosidad dinámica.

Para esto, necesitamos poner la ecuación en la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \langle \underline{u} \rangle) = -\nabla \cdot \underline{\underline{\Pi}} = -\nabla \cdot [\rho \langle \underline{u} \rangle \langle \underline{u} \rangle - \underline{\underline{\sigma}}'] \quad (84)$$

siendo $\underline{\underline{\sigma}}'$ la parte viscosa del tensor de esfuerzos. El término $\sum_{\alpha} \langle \underline{\tau}_{\alpha} \rangle \langle \underline{u} \rangle$ debemos escribirlo como la divergencia de un campo el cual para que esté completamente especificado, tenemos que dar su rotacional; éste por simplicidad en el cálculo, lo escogeremos igual a cero

$$\sum_{\alpha} \int \langle \underline{\tau}_{\alpha} \rangle \langle \underline{u} \rangle d\bar{r}' dt' = \nabla \cdot \underline{\underline{X}} \quad (85)$$

$$\nabla \times \underline{\underline{X}} = 0 \quad (86)$$

Sabemos que

$$\nabla_{\alpha} \times \nabla_{\alpha} \times \underline{\underline{X}} = \nabla_{\alpha} (\nabla_{\alpha} \cdot \underline{\underline{X}}) - \nabla_{\alpha}^2 \underline{\underline{X}} \quad (87)$$

por lo tanto,

$$\nabla_{\alpha}^2 \underline{\underline{X}} = \nabla_{\alpha} (\nabla_{\alpha} \cdot \underline{\underline{X}}) = \nabla_{\alpha} \sum_{\alpha} \int \langle \underline{\tau}_{\alpha} \rangle \langle \underline{u} \rangle d\bar{r}' dt' \quad (88)$$

$$\nabla_{\alpha}^2 \underline{\underline{X}} = \sum_{\alpha} \int \nabla_{\alpha} \langle \underline{\tau}_{\alpha} \rangle \langle \underline{u} \rangle d\bar{r}' dt' \quad (89)$$

$$\underline{\underline{X}} = \sum_{\alpha} \int G_{\alpha} \nabla_{\alpha} \langle \underline{\tau}_{\alpha}(\bar{r}', \bar{r}'', t, t') \rangle \langle \underline{u}(\bar{r}'', t') \rangle d\bar{r}' dt' d\bar{r}'' \quad (90)$$

el desarrollo, supondremos que, dado que el medio es homogéneo, la interacción entre las diferentes partes de las moléculas dependen solo de $\vec{r}' - \vec{r}''$ y $t - t'$, entonces

$$\begin{aligned} \langle \gamma_{\alpha}(\vec{r}', \vec{r}'', t, t') \rangle &= \langle \gamma_{\alpha}(\vec{r}' - \vec{r}'', t - t') \rangle = \\ &= \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}'')} \langle \gamma_{\alpha}(\vec{k}; t - t') \rangle = \\ &= \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}'')} \left[\langle \gamma_{\alpha}(0, t - t') \rangle + \vec{k} \cdot \frac{\partial \langle \gamma_{\alpha}(\vec{k}; t - t') \rangle}{\partial \vec{k}} \Big|_{\vec{k}=0} + \frac{k^2}{2} \frac{\partial^2 \langle \gamma_{\alpha}(\vec{k}; t - t') \rangle}{\partial \vec{k}^2} \Big|_{\vec{k}=0} + \dots \right] \end{aligned}$$

en consecuencia,

$$\delta \eta(t - t') = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \langle \gamma_{\alpha}(\vec{k}; t - t') \rangle}{\partial \vec{k}^2} \Big|_{\vec{k}=0} \quad (9)$$

Esta es la contribución de una molécula a la viscosidad, sin embargo, dado que hay ρ_c moléculas por unidad de volumen, tenemos que multiplicar esta expresión por ρ_c para tener la contribución completa

$$\delta \eta(t - t') = \frac{\rho_c}{2} \frac{\partial^2 \langle \gamma_{\alpha}(t - t') \rangle}{\partial k^2} \quad (9a)$$

Por conveniencia, pasaremos las expresiones para la viscosidad al espacio de las ω , mediante

$$\delta \eta(\omega) = \int \delta \eta(t - t') e^{i\omega(t - t')} \delta(t - t') \quad (100)$$

La viscosidad intrínseca se define como

$$[\eta(\omega)] = \lim_{\rho_c \rightarrow 0} \frac{\delta \eta(\omega)}{\rho_c} \quad (101)$$

$$\vec{X} = \sum_a \int \frac{1}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla_r \langle \mathcal{T}_a(\vec{r}', \vec{r}''; t, t') \rangle \langle \vec{u}(\vec{r}'', t') \rangle d\vec{r}' dt' d\vec{r}'' \quad (91)$$

en consecuencia, la ec. (88) puede ser escrita como

$$\rho \frac{\partial \langle \vec{u} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot [-\eta \nabla \langle \vec{u} \rangle + \mathbb{1} p + \vec{X}] = \vec{F}(\vec{r}, t) \quad (92)$$

y el tensor viscoso es

$$\underline{\underline{\Pi}}' = -\underline{\underline{\Sigma}}' = -\eta_0 \nabla \langle \vec{u} \rangle + \sum_a \int \frac{1}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla_r \langle \mathcal{T}_a(\vec{r}', \vec{r}''; t, t') \rangle \langle \vec{u}(\vec{r}'', t') \rangle d\vec{r}' d\vec{r}'' dt' \quad (93)$$

La ecuación constitutiva más general para respuesta lineal, es

$$\underline{\underline{\Pi}}' = -\eta_0 \nabla \langle \vec{u} \rangle + \int \delta\eta(t-t') \nabla \langle \vec{u}(\vec{r}, t') \rangle dt' \quad (94)$$

donde $\delta\eta(t-t')$ es el exceso de viscosidad dinámica.

Es fácil demostrar (ver apéndice III) que la parte de $\langle \mathcal{T}_a \rangle$ que da lugar lo que quiero es de la forma

$$\delta\eta(t-t') \nabla^2 \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \quad (95)$$

por lo tanto, haremos una expansión en serie de potencias en el espacio de Fourier y el coeficiente del término que contenga k^2 (i.e. el término del laplaciano) será el exceso de viscosidad dinámica. Antes de efectuar

en donde η_0 es la viscosidad del solvente puro, ρ_c es el número de macromoléculas por unidad de volumen y C es la concentración de soluto en la solución en g/cm^3 . La relación entre ρ_c y C es la siguiente

$$C = \frac{m}{Vol}$$

$$m = \nu M = \nu \frac{L}{l} M_a$$

$$\nu = \frac{N}{N_a}$$

$$C = \frac{NL M_a}{N_a l Vol}$$

$$C = \frac{M_a L}{N_a l} \rho_c$$

- M masa polímero.
- ν número moléculas.
- M peso molecular de la cadena.
- M_a peso molecular de un segmento.
- L longitud de la cadena.
- l longitud de un segmento.
- N número de cadenas
- N_a número de Avogadro

En la expresión para $\langle \underline{\underline{T}}_x \rangle = \langle \phi_\alpha \Delta_\alpha \underline{\underline{g}}_x \phi_\alpha \rangle$ aparece el tensor $\underline{\underline{g}}_x$ el cual satisface la ecuación (72); esta ecuación es no-lineal debido a la presencia del tensor de Oseen $\underline{\underline{K}}_x$. Para poder calcular $\underline{\underline{g}}_x$ tenemos que linearizar dicha ecuación, esto puede ser hecho usando la aproximación del pre-promedio. Para eliminar la no-linearidad tomaremos el promedio del tensor $\underline{\underline{K}}_x$ en la ecuación (72) y denotaremos por $\underline{\underline{g}}_0$ a la nueva función de Green para dicha ecuación, o sea,

$$\mathbb{1} \frac{\partial \underline{\underline{g}}_0}{\partial t} + \int \langle \underline{\underline{K}}(s, s'; t, t') \rangle \Delta(s, t) \underline{\underline{g}}_0(s, s'; t, t') ds, dt' = \mathbb{1} \delta(s-s') \delta(t-t')$$

donde el promedio se efectúa sobre las configuraciones que puede tomar la macromolécula.

Es fácil ver (apéndice 4) que considerar \underline{y} en lugar de \underline{y} equivale a quedarse a primer orden en el desarrollo de \underline{y} . Es oportuno aclarar que en el caso de que sólo se considere el término de Stokes en la expresión para el tensor de interacción hidrodinámica \underline{K} no hay que hacer la aproximación de pre-promedio dado que en este caso, la ecuación que define a \underline{y} es lineal.

Dado que $\Delta(s, t)$ y $\underline{y}_0(s, s'; t, t')$ no depende de \bar{r} , entonces,

$$\begin{aligned} \langle \underline{Y}_s \rangle &= \langle \phi(\bar{r}, s, t) \Delta(s, t) \underline{y}_0(s, s'; t, t') \phi(\bar{r}', s, t) \rangle = \\ &= \Delta(s, t) \underline{y}_0(s, s'; t, t') \langle \phi(\bar{r}, s, t) \phi(\bar{r}', s, t) \rangle \\ &= \Delta(s, t) \underline{y}_0(s, s'; t, t') \int \frac{d\bar{r}}{(2\pi)^6} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r} - \bar{r}(s, t))} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r}' - \bar{r}(s', t'))} \end{aligned} \quad (103)$$

$$\langle \underline{Y}_s \rangle = \Delta(s, t) \underline{y}_0(s, s'; t, t') \int \frac{d\bar{r}}{(2\pi)^6} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r} - \bar{r}')} \left\langle \left[1 - i\bar{k} \cdot [\bar{r}(s, t) - \bar{r}(s', t')] - \frac{k^2}{2} [\bar{r}(s, t) - \bar{r}(s', t')]^2 + \dots \right] \right\rangle$$

Término $\nabla^2 \delta(\bar{r} - \bar{r}')$

en consecuencia,

$$\bar{\gamma}(\omega) = \frac{N_a l}{\eta_0 H_a l} \frac{1}{2} \int_0^l dt \int_0^l dt' e^{i\omega(t-t')} \int_0^l ds \int_0^l ds' \Delta(s, t) \underline{y}_0(s, s'; t, t') \langle [\bar{r}(s, t) - \bar{r}(s', t')]^2 \rangle \quad (104)$$

VISCOSIDAD DINAMICA DE CADENAS SEMIRIGIDAS

En el capítulo anterior, se mencionó que toda la información acerca de la dinámica interna del polímero, está contenida en el operador Δ , el cual se dejó sin especificar con el objeto de hacer la teoría general para cualquier modelo de polímero. El modelo propuesto en el capítulo II, es un modelo estadístico en el cual se han introducido un término de inextensibilidad uno de curvatura y su acoplamiento; con esto, podemos calcular las fuerzas internas (aunque sea en forma estadística) que actúan en la cadena.

Dado que la función de distribución para el sistema es

$$W(\bar{r}, \bar{r}'; L) = \int_{\bar{r}}^{\bar{r}'} \delta[\bar{r}(s)] \exp \left\{ - \int_0^L [\alpha \dot{\bar{r}} + \beta \ddot{\bar{r}}]^2 ds \right\} \quad (105)$$

entonces la función de partición viene dada por

$$\mathcal{Z}[\bar{r}(s)] = \exp \left\{ - \int_0^L [\alpha \dot{\bar{r}} + \beta \ddot{\bar{r}}]^2 ds \right\} \quad (106)$$

y la energía libre de Helmholtz queda como

$$H = -kT \ln \mathcal{Z} = kT \int_0^L [\alpha \dot{\bar{r}} + \beta \ddot{\bar{r}}]^2 ds \quad (107)$$

Si tomamos la derivada variacional de H obtendremos la fuerza interna

en la cadena $\vec{F} = - \frac{\delta H}{\delta \bar{r}(s)}$ (108)

como H puede ser escrita como $H = \int \mathcal{F}(s, \bar{r}(s), \dot{\bar{r}}(s), \ddot{\bar{r}}(s)) ds$ (109)

en donde $\mathcal{F}(s, \bar{r}(s), \dot{\bar{r}}(s), \ddot{\bar{r}}(s)) = kT [\alpha \dot{\bar{r}} + \beta \ddot{\bar{r}}]^2$ (110)

entonces

$$\vec{F} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \bar{r}} - \frac{d}{ds} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \dot{\bar{r}}} + \frac{d^2}{ds^2} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \ddot{\bar{r}}} \quad (111)$$

por lo tanto

$$\vec{F} = -kT [2\beta^2 \ddot{\bar{r}} - 2\alpha^2 \dot{\bar{r}}] \quad (112)$$

Es importante notar que si en lugar de escoger como medida de Wiener del sistema a la expresión

$$\exp \left\{ - \int_0^L [\alpha \dot{\vec{r}} + \beta \ddot{\vec{r}}]^2 ds \right\} \quad (113)$$

hubiéramos escogido

$$\exp \left\{ - \int_0^L [\alpha \dot{\vec{r}}^2 + \beta \ddot{\vec{r}}^2] ds \right\} \quad (114)$$

la dinámica interna del polímero no hubiera cambiado: las dos expresiones conducen a la misma fuerza interna. Se puede afirmar que cualquier forma cuadrática en $\dot{\vec{r}}$ y $\ddot{\vec{r}}$ da los mismos resultados.

Como

$$\overline{\vec{r}}[\vec{r}(s)] = \Delta \vec{r}(s) = -\vec{r} \quad (115)$$

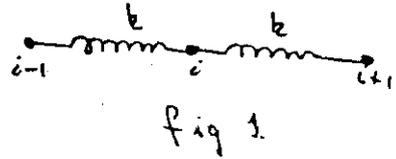
entonces

$$\Delta = 2\beta^2 kT \frac{\partial^4}{\partial s^4} - 2\alpha^2 kT \frac{\partial^2}{\partial s^2} \quad (116)$$

En la expresión para Δ no se ha incluido el término inercial $\left(m \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right)$ debido a que, en el rango de frecuencias que se está trabajando, es despreciable en comparación con los demás términos los cuales, como se verá más adelante, corresponden a fuerzas del tipo de resorte. Estos términos inerciales empezarán a ser relevantes a frecuencias mayores que la más alta frecuencia de resonancia, la cual para una cadena sería del orden de Gigahertz; estas frecuencias se salen del rango de validez del modelo.

A la expresión para la fuerza se le puede dar interpretación física en función de un modelo de **BOLAS** y resortes:

El segundo término en la expresión (112) corresponde a una fuerza del tipo de resorte:



$$\vec{f} = k(\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}) - k(\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i) =$$

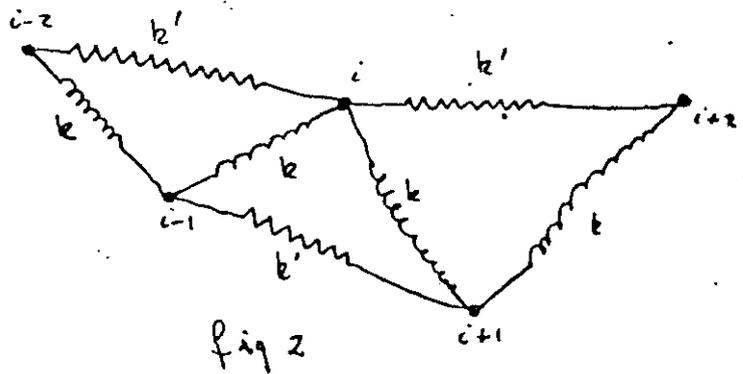
$$= -\frac{k}{\Delta s} \left[\frac{(r_{i+1} - r_i)}{\Delta s} - \frac{(r_i - r_{i-1})}{\Delta s} \right] (\Delta s)^2 = -k \left(\frac{d^2 R}{ds^2} \right) ds^2 \quad (117)$$

o sea, a la interacción entre un segmento y sus primeros vecinos (fig. 1).

El primer término en la ecuación (112) toma en cuenta la interacción, tam-

bién del tipo de resorte pero a segundos vecinos (ver fig. 2).

Vemos que los resortes que unen vecinos lejanos (los de constante k'), son los responsables de res-



tringir la curvatura de la cadena; estos resortes impiden que la cadena tome curvaturas muy grandes, o sea, le dan rigidez a ésta.

Además de los dos términos que contiene la expresión para la fuerza, puede ser introducido, en forma fenomenológica, un término adicional el cual es llamado la "viscosidad interna". Este término fue primeramente introducido por Kuhn y Kuhn (19.) para el cálculo de la viscosidad dinámica en el régimen de alta frecuencia ($\geq 10^9$ Hz). En este régimen

de frecuencia la dinámica está gobernada por los movimientos en pequeña escala de segmentos individuales; por otro lado, para bajas frecuencias ($\leq 10^4 \text{ Hz}$) las propiedades dinámicas vienen dadas por los modos de relajación colectivos de la cadena. Sin embargo, en la región intermedia ($10^5 - 10^8 \text{ Hz}$) aparecen ambos efectos: la dinámica de movimientos colectivos y la estructura a nivel de monómeros efectivos. Ambos efectos fueron descritos por un simple coeficiente disipativo el cual permitía el amortiguamiento de los modos normales de alta frecuencia.

Originalmente Kuhn y Kuhn introdujeron el concepto de viscosidad interna para describir las fuerzas responsables de resistir rápidos cambios en la longitud de un segmento efectivo de la cadena. Posteriormente Cerf (20) modificó esta idea asociando la viscosidad interna a una fuerza de fricción hidrodinámica la cual surge de la rotación de segmentos efectivos no-esféricos (o sea, movimientos locales de la cadena). El resultado de Cerf para la viscosidad interna es (en el espacio de Fourier)

$$\gamma(q) = \frac{\xi_0 \phi}{N} q \quad (118)$$

en donde q etiqueta el continuo de modos normales de la cadena, ξ_0 es el coeficiente de fricción por monómero, N es número de monómeros y ϕ es una constante del polímero. A pesar de que la expresión (118) produce buenos resultados al ser comparados con los datos experimentales, la dependencia q/N aparentemente implica una fuerza de fricción en el monómero i proporcional a $\dot{\vec{r}}_{i+1} - \dot{\vec{r}}_i$, o sea, en una sola dirección a lo largo de la cadena violando las simetrías fundamentales (21). En

el caso en que el monómero i sufra fuerzas de viscosidad interna de sus dos vecinos $i+1$ y $i-1$, entonces $\gamma(\eta)$ debe variar en la forma

$$(\eta/\nu)^2$$

. Mac Innas (22) ha dado argumentos teóricos para justificar esta dependencia cuadrática, la cual no es tan buena como la usada por Cerf.

Aquí se introducirá la viscosidad interna en la expresión para como un término con memoria de la forma $\int \gamma(s-s') \frac{\partial}{\partial t} \bar{v}(s',t) ds'$ en donde no se especificará por el momento la forma de $\gamma(t-t')$.

Habiendo establecido esencialmente el modelo de polímero que se usará, procederemos al cálculo de las cantidades η y $\bar{B} \equiv \langle [\bar{v}(s,t) - \bar{v}(s',t)] \rangle$ necesarias para obtener la viscosidad dinámica.

Dado que en este trabajo se va a trabajar en el régimen de Rouse, o sea, sin interacción hidrodinámica para comparar con los resultados de Harris y Hearst, en el tensor de interacción hidrodinámica, sólo consideraremos el término de Stokes $K = \sum_0^{-1} \mathbb{1}$. Debido a esto, no hay necesidad de efectuar la aproximación de pre-promedio dado que la ecuación que define a η (ec. 72) es lineal, resultando entonces que η y \bar{B} son idénticas. La ec (72) para el caso $K = \sum_0^{-1} \mathbb{1}$

QUEDA COMO

$$\frac{\partial \eta(s-s', t-t')}{\partial t} + \sum_0^{-1} \delta(s-s_i) \delta(t-t_i) \Delta(s, t_i) \eta(s, s', t, -t') ds, dt_i = \dots \quad (19)$$

O SEA

$$\frac{\partial \eta(\alpha s, \alpha t)}{\partial t} + \sum_0^{-1} \Delta \eta(\alpha s, \alpha t) = \delta'(\alpha s) \delta(\alpha t) \quad (20)$$

Dado que la transformada de Fourier $\underline{y}(q, \omega)$ está relacionada con

$\underline{y}(\Delta s, \Delta t)$ mediante

$$\underline{y}(\Delta s, \Delta t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \underline{y}(q, \omega) e^{-i(q\Delta s + \omega\Delta t)} dq d\omega \quad (121)$$

entonces

$$\Delta \underline{y}(\Delta s, \Delta t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dq d\omega \underline{y}(q, \omega) e^{-i(q\Delta s + \omega\Delta t)} [-i\omega T(q) + 2kT(\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)] \quad (122)$$

esta expresión al sustituirla en (120) nos produce

$$\underline{y}(q, \omega) = [-i\omega(1 + \xi_0^{-1} T(q)) + 2kT \xi_0^{-1} (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)]^{-1} \quad (123)$$

y

$$\underline{y}(\Delta s, \Delta t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dq d\omega e^{-i(q\Delta s + \omega\Delta t)} \frac{1}{[-i\omega(1 + \xi_0^{-1} T(q)) + 2kT \xi_0^{-1} (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)]} \quad (124)$$

en donde puede ser hecha la integración sobre la variable ω para obtener

$$\underline{y}(\Delta s, \Delta t) = \frac{1}{(2\pi)} \int \frac{e^{-i q \Delta s - \omega_0 \Delta t} \Theta(\Delta t) dq}{(1 + \xi_0^{-1} T(q))} \quad (125)$$

con ω_0 dado por

$$\omega_0 = 2kT \xi_0^{-1} (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2) / (1 + \xi_0^{-1} T(q)) \quad (126)$$

y finalmente

$$\Delta \underline{y}(\Delta s, \Delta t) = \frac{1}{2\pi \xi_0^{-1}} \left[\int \frac{\omega_0 e^{-i q \Delta s - \omega_0 \Delta t} \Theta(\Delta t) dq}{(1 + \xi_0^{-1} T(q))} + \int \frac{\xi_0^{-1} T(q) \delta(\Delta t) e^{-i q \Delta s - \omega_0 \Delta t}}{(1 + \xi_0^{-1} T(q))} \right] \quad (127)$$

Sólo nos resta hacer la evaluación de $B(\Delta s, \Delta t)$ para lo cual calcularemos primero $\bar{v}(s, t)$ a partir de la ecuación (69)

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \sum_{\alpha'} \int_{\xi_0}^{-1} \delta(s-s') \delta(t-t') \Delta_{\alpha'}(s', t') \bar{v}_{\alpha'}(s', t') ds'_{\alpha'} dt' = \int \phi(\bar{r}, s, t) \underline{G}(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') \bar{F}(\bar{r}', t') d\bar{r} d\bar{r}' dt' \quad (12')$$

Dado que

$$\bar{v}(s, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \bar{v}(q, \omega) e^{-i(qs + \omega t)} dq d\omega \quad (12a)$$

la ecuación anterior se transforma en

$$\bar{v}(q, \omega) = \frac{(\phi \underline{G} \bar{F})_{q, \omega}}{[-i(1 + \xi_0^{-1} \gamma(q)) + 2kT \xi_0^{-1} (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)]} \quad (13c)$$

y por lo tanto

$$\bar{v}(s, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \frac{(\phi \underline{G} \bar{F})_{q, \omega} e^{-i(qs + \omega t)} dq d\omega}{[-i\omega(1 + \xi_0^{-1} \gamma(q)) + 2kT \xi_0^{-1} (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)]} \quad (131)$$

Al sustituir esta expresión en $\bar{B}(s, s'; t, t') \equiv \langle [\bar{v}(s, t) - \bar{v}(s', t')]^2 \rangle$

y hacer uso de la suposición hecha en (97) de que la correlación entre diferentes partes de la molécula dependía sólo de $s-s'$ y $t-t'$

obtenemos

$$\begin{aligned} B(\Delta s, \Delta t) &= \frac{2}{(2\pi)^2} \int \frac{dq d\omega [1 - \cos(q\Delta s + \omega\Delta t)] (\phi \underline{G} \bar{F} \bar{F} \underline{G} \phi)_{q, \omega}}{[-i\omega(1 + \xi_0^{-1} \gamma(q)) + 2kT \xi_0^{-1} (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)]^2} \\ &= \frac{2}{(2\pi)^2} \int \frac{dq d\omega [1 - \cos(q\Delta s + \omega\Delta t)] (\phi \underline{G} \bar{F} \bar{F} \underline{G} \phi)_{q, \omega}}{[\omega^2 (1 + \xi_0^{-1} \gamma(q))^2 + 4k^2 T^2 \xi_0^{-2} (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)^2]} \end{aligned} \quad (132')$$

Para evaluar la cantidad $(\phi \underline{G} \bar{F} \bar{F} \underline{G} \phi)$ usaremos el hecho de que si $t = t'$ entonces $B(\Delta s, 0)$ coincide con la distancia cuadrática

media la cual para nuestro modelo es la de Kratky-Parud, o sea,

$$B(\Delta s, 0) = \frac{3\beta}{2\alpha^3} \left[\frac{\alpha}{\beta} \Delta s - 1 + e^{-\frac{\alpha}{\beta} \Delta s} \right] \quad (133)$$

esto nos conduce a la igualdad

$$\frac{z}{(2\pi)^2} \int \frac{dq d\omega [1 - \cos q \Delta s] (\phi_{\underline{q}} \bar{F})_{z, \omega}^2}{[\omega^2 (1 + \xi_0^{-1} \gamma(q)) + 4kT \xi_0^{-2} (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)]} = \frac{3\beta}{2\alpha^3} \left[\frac{\alpha}{\beta} \Delta s - 1 + e^{-\frac{\alpha}{\beta} \Delta s} \right] \quad (134)$$

en donde podemos hacer la integración sobre la variable ω y usar el

hecho de que

$$\int \frac{d\omega [1 - \cos q \Delta s]}{(\alpha^2 q^2 + \beta^2 \omega^4)} = \frac{\pi \beta}{2\alpha^3} \left[\frac{\alpha}{\beta} \Delta s - 1 + e^{-\frac{\alpha}{\beta} \Delta s} \right] \quad (135)$$

para obtener

$$\frac{1}{z} \int \frac{dq [1 - \cos q \Delta s] (\phi_{\underline{q}} \bar{F})_{z, \omega}^2}{(1 + \xi_0^{-1} \gamma(q)) (\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)} = 6kT \xi_0^{-1} \int \frac{dq [1 - \cos q \Delta s]}{(\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)} \quad (136)$$

Para que esta ecuación se satisfaga, se necesita que $(\phi_{\underline{q}} \bar{F} \bar{F} \phi) =$

$$= 12kT \xi_0^{-1} (1 + \xi_0^{-1} \gamma(q)) \quad \text{por lo tanto}$$

$$B(\Delta s, \Delta t) = \frac{3}{\pi} \int \frac{[1 - \cos q \Delta s e^{-\omega_0 |\Delta t|}]}{(\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)} dq \quad (137)$$

cabe hacer una aclaración sobre los límites de integración en las variables

s y s' (las cuales aparecen sólo en la forma $\Delta s = s - s'$) y su correspondiente variable de Fourier q . En el caso de tener un modelo discreto, s y s' van desde l (longitud del monómero) hasta L (largo total de la cadena) y en consecuencia q va desde $\frac{2\pi}{L}$ hasta $\frac{2\pi}{l}$; además las integrales serían sumas ($\int dq \rightarrow \frac{\pi}{L} \sum$) con los límites antes indicados. El uso de transformadas continuas de Fourier es sólo por conveniencia en el cálculo, sin embargo, hay que tener presente la existencia

de estas dos longitudes L y l , las cuales restringen a un número finito los modos normales de la cadena. Debido a esto, en la expresión para

($[\eta(\omega)]$) las integrales en S y S' las tomaremos desde l a L y en las expresiones para $B(\Delta s, \Delta t)$ y $\mathcal{D}(\Delta s, \Delta t)$ la integración en q irá desde $q_0 = \frac{2\pi}{L}$ hasta $q_\omega = \frac{2\pi}{l}$

La doble integral en ($[\eta(\omega)]$) sobre las variables s y s' puede ser escrita como

$$\int_l^L ds \int_l^L ds' f(\Delta s) = \begin{cases} 2 \int_0^L [L-l-\Delta s] f(\Delta s) d(\Delta s) & \text{si } f(\Delta s) \text{ es par} \\ 0 & \text{si } f(\Delta s) \text{ es impar} \end{cases} \quad (138)$$

y dado que $L \gg l$ entonces

$$\int_l^L ds \int_l^L ds' f(\Delta s) = \begin{cases} 2 \int_0^L [L-\Delta s] f(\Delta s) d(\Delta s) & \text{si } f(\Delta s) \text{ es par} \\ 0 & \text{si } f(\Delta s) \text{ es impar} \end{cases} \quad (139)$$

Al sustituir este hecho en la expresión para la viscosidad dinámica, obtenemos

$$[\eta(\omega)] = \frac{3N_0 a l}{2\pi^2 \xi_0^{-1} \eta_0 M_0 a l} \int d(\Delta t) e^{i\omega \Delta t} \int d(\Delta s) [L-\Delta s] \int dq \frac{[1 - \cos q \Delta s e^{-\omega_0 |\Delta t|}]}{(\beta^2 q^4 + \alpha^2 q^2)} \cdot \int dq' \frac{[\omega_0' \Theta(\Delta t) + \xi_0^{-1} \gamma(q') \delta(\Delta t)] e^{-iq' \Delta s - \omega_0' \Delta t}}{(1 + \xi_0^{-1} \gamma(q'))} \quad (140)$$

al integrar sobre las variables (Δs y Δt) obtenemos como resultado

$$[\eta(\omega)] = \frac{2N_0 a k T}{\pi M_0 \eta_0} \int_{q_0}^{q_\omega} dq \frac{[\omega_0^2 (1 + \xi_0^{-1} \gamma(q)) + \xi_0^{-1} \gamma(q) \omega^2] + i \omega_0 \omega}{\omega_0 (1 + \xi_0^{-1} \gamma(q))^2 [\omega^2 + \omega_0^2]} \quad (141)$$

En lugar de trabajar directamente con $[\eta(\omega)]$ se usará el llamado módulo de relajación $[G(\omega)]$ el cual está relacionado con $[\eta(\omega)]$ mediante

$$[G'] = c \eta_0 \omega \operatorname{Im} [\eta(\omega)] ; [G'' - \omega \eta_0] = c \eta_0 \omega \operatorname{Re} [\eta(\omega)] \quad (142)$$

Con estas definiciones, las expresiones para los módulos

$[G']$ y $[G'' - \omega \eta_0]$ toman la forma

$$[G']_r = \int_{\eta_0}^{\eta_{\infty}} \frac{\omega^2 d\eta}{(1 + \xi_0^{-1} \gamma(\eta))^2 [\omega_0^2 + \omega^2]} \quad (143)$$

$$[G'' - \omega \eta_0]_r = \omega \int_{\eta_0}^{\eta_{\infty}} \frac{d\eta [\omega_0^2 (1 + \xi_0^{-1} \gamma(\eta)) + \xi_0^{-1} \gamma(\eta) \omega^2]}{\omega_0 (1 + \xi_0^{-1} \gamma(\eta))^2 [\omega_0^2 + \omega^2]} \quad (144)$$

en donde los módulos se han escrito en forma reducida.

Por propósitos de comparación se definen las cantidades

$$\gamma'_\eta \equiv \frac{1}{\omega_0} ; \gamma_\eta \equiv \frac{1}{\omega_0 (1 + \xi_0^{-1} \gamma(\eta))} \quad (145)$$

en términos de las cuales $[G']$ y $[G'' - \omega \eta_0]$ quedan como

$$[G'] = \int_{\eta_0}^{\eta_{\infty}} \frac{d\eta (\omega \gamma_\eta)^2}{[1 + \omega^2 \gamma_\eta'^2]} \quad (146)$$

$$[G'' - \omega \eta_0] = \int_{\eta_0}^{\eta_{\infty}} \frac{d\eta (\omega \gamma_\eta) [1 + \omega^2 \gamma_\eta' (\gamma_\eta' - \gamma_\eta)]}{[1 + \omega^2 \gamma_\eta'^2]} \quad (147)$$

Estas expresiones tienen la misma estructura formal que las (27-29)

obtenidas por Peterlin

para el modelo de bolas y resortes con

viscosidad interna. En el caso de hacer cero el término de viscosidad inter-

na, de las ecuaciones (145) vemos que $\gamma'_\eta = \gamma_\eta$ y por lo tanto, los mó-

datos dados por (146) y (147) se reducen a la estructura obtenida por Rouse (26) la única diferencia estaría en la estructura de los tiempos de relajación τ_1 .

Sólo resta el problema de especificar la forma del término de viscosidad interna $\tau(q)$. Como se mencionó anteriormente, una dependencia lineal en q de la viscosidad interna implica una fuerza proporcional al gradiente de velocidades entre dos monómeros vecinos de la cadena, en consecuencia dicho término se opone a cambios de longitud de la cadena.

Por otro lado, una dependencia cuadrática en q implica la interacción de un monómero con sus dos vecinos, o sea, que la fuerza sobre un monómero depende de las velocidades relativas respecto a sus dos vecinos. Una dependencia de este tipo en el término de viscosidad interna puede verse como una fuerza relacionada con la rapidez de cambio de la curvatura de la cadena.

Estrictamente se deberían de considerar simultáneamente ambos términos para tomar en cuenta los efectos de inextensibilidad y resistencia al cambio de curvatura, sin embargo, en la literatura (23,24) no son incluidos en forma simultánea.

Debido a que este trabajo está centrado en los efectos de rigidez de las macromoléculas, se considerará sólo la dependencia cuadrática en q del término de viscosidad interna

$$\tau(q) = \tau_0 q^2$$

(148)

Dada la forma en que se introdujo el término de viscosidad interna y como el propósito de este trabajo no es la obtención de una expresión analítica por la cantidad τ_0 a partir de un modelo microscópico, ésta será pro--

puesta en tal forma de reproducir los resultados en los casos límites de una barra rígida y una cadena flexible; además por la interpretación física del término $\gamma_0 q^2$, se ve que γ_0 debe depender del parámetro de rigidez de la cadena, o sea, de $\frac{a}{L}$.

Para el caso de una barra rígida de longitud L , la viscosidad dinámica fue calculada por Kirkwood y Auer (25) y es

$$[\eta'] = \frac{\pi M a L^3}{90 M \ln(\frac{L}{a})} \left[1 + \frac{3}{1 + \omega^2 \gamma^2} \right] \quad (149)$$

$$[G'] = \frac{3RT}{5M} \frac{\omega^2 \gamma^2}{[1 + \omega^2 \gamma^2]} \quad (150)$$

en donde

$$\gamma = \frac{\pi \eta_0 L^3}{18 kT \ln(\frac{L}{a})} \quad (151)$$

Para el caso de una cadena flexible, el cálculo de la viscosidad dinámica fue hecho por Rouse (26) obteniendo

$$[G'] = \frac{RT}{M} \sum_{p=1}^n \frac{\omega^2 \gamma_p^2}{(1 + \omega^2 \gamma_p^2)} \quad (152)$$

$$[G''] = \frac{RT}{M} \sum_{p=1}^n \frac{\omega \gamma_p}{(1 + \omega^2 \gamma_p^2)} \quad (153)$$

en donde

$$\gamma_p = \frac{a^2 q^2 \rho}{24 kT \sin^2(\pi p / 2(n+1))} \quad (154)$$

(si $p < \frac{n}{5}$, entonces $\gamma_p \sim \frac{1}{p^2}$)

Para el caso de una cadena flexible ($\frac{a}{L} \ll 1$) vemos que si $\gamma_0 \ll \frac{L^2}{12\pi^2 \xi_0}$, entonces las expresiones (146) y (147) se reducen a las de Rouse.

Con respecto al límite de barra rígida ($\frac{a}{L} \gg 1$) observamos que si $\gamma_0 \approx \frac{L^2}{12\pi^2 \xi_0}$, el integrando en las expresiones (146) y (147) tienden muy rápido a cero, pudiendo aproximar bastante bien la integral por el integrando evaluado en el límite inferior (esto se checó numéricamente), y en esta forma, obtenemos las expresiones de Kirkwood y Auer para la barra rígida.

A pesar de que existen muchas funciones de $\frac{a}{L}$ las cuales cumplen estos dos requisitos, la elección que haremos de γ_0 será en base al modelo de cadena que hemos escogido.

Se mencionó en el capítulo II que el segundo momento de la distribución correspondía al de una cadena inextensible semi-rígida (Kratky-Parod). Para este tipo de cadena, la longitud del monómero efectivo (l') viene dada por la expresión

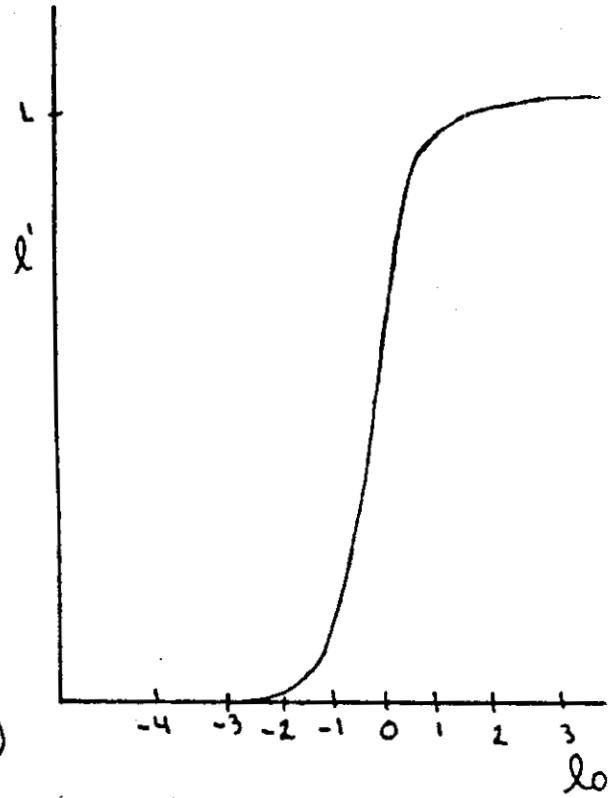
$$l' = 2a \left[1 - \frac{a}{L} \left(1 - e^{-\frac{L}{a}} \right) \right] \quad (155)$$

en la cual, para grandes valores de $\frac{a}{L}$ (cadena rígida), l' tiende a L convirtiéndose toda la cadena en una barra rígida; por el contrario para pequeños valores de $\frac{a}{L}$ (cadena flexible), l' disminuye hasta alcanzar su valor mínimo $2a$.

La figura muestra una gráfica de l' contra ω_L .

Debido a que el aumentar la rigidez de la cadena ($\frac{a}{L} \gg 1$) aumenta la longitud de los monómeros efectivos, se requiere más energía para cambiarle la curvatura a la cadena, o sea, γ_0 debe aumentar conforme aumenta l' respetando las condiciones impuestas por los límites asintóticos mencionados anteriormente. En consecuencia, proponemos que γ_0 tenga la forma

$$\gamma_0 = cte l' \tag{156}$$



en donde la constante debe tener el valor

$$cte = \frac{L}{12\pi^2 \gamma_0^{-1}} \tag{157}$$

Una vez habiendo especificado la forma del término de viscosidad interna, se obtuvieron varias gráficas para diferentes valores de los parámetros.

La gráfica No. 1 corresponde a una cadena flexible en la cual se puede observar un comportamiento de Rouse por casi tres décadas ($10^3 - 10^6 \text{ Hz}$), o sea, los módulos tienen una dependencia en la frecuencia como $\omega^{1/2}$. Después de este comportamiento comienza a actuar el término $\gamma(\eta)$ produciendo que $[G']$ alcance un valor constante independiente de la frecuencia y $[G'' - \omega\gamma_0]$ aumenta linealmente con la frecuencia.

La gráfica No. 2, corresponde a una cadena rígida ($\frac{a}{L} \gg 1$)

la cual tiene el comportamiento correcto predicho por la teoría de Kirkwood y Auer. Estas curvas están en completo acuerdo con los resultados experimentales.

La gráfica No. 3, se obtuvo para $\frac{a}{L} = 10^{-3}$ (cadena flexible) y haciendo $\zeta_0 = 0$, o sea, corresponde al modelo de Harris y Hearst (sin viscosidad interna). Aquí se observa un comportamiento del tipo de Rouse por tres décadas ($1-10^3 \text{ Hz}$) o sea, que los módulos dependen de la frecuencia en la forma $\omega^{1/2}$; para frecuencias mayores de 10^3 Hz la dependencia con ω es de la forma $\omega^{1/4}$ (esta dependencia en ω es obtenida por Harris y Hearst para altas frecuencias).

La gráfica No. 4, se obtuvo para $\frac{a}{L} = 10^3$ (cadena rígida) y haciendo $\zeta_0 = 0$, o sea, corresponde al modelo de H-H para cadena rígida y sin viscosidad interna. Aquí no aparece el comportamiento de Rouse (ω')

La gráfica No. 5, se obtuvo haciendo $\zeta_0 = 0$ y eliminando el término de rigidez ($\beta \eta^4$). La gráfica es idéntica a la obtenida por Rouse excepto para frecuencias mayores de $10'' \text{ Hz}$. Arriba de estas frecuencias se observa que el módulo $[G']$ alcanza un valor constante independiente de la frecuencia, mientras que $[G'' - \omega \eta_0]$ empieza a disminuir como ω^{-1} . Este comportamiento se debe a que los monómeros tienen una longitud mínima finita (l); si l la hacemos cero, los módulos seguirían con pendiente $1/2$ para cualquier valor de ω arriba de 10^3 Hz

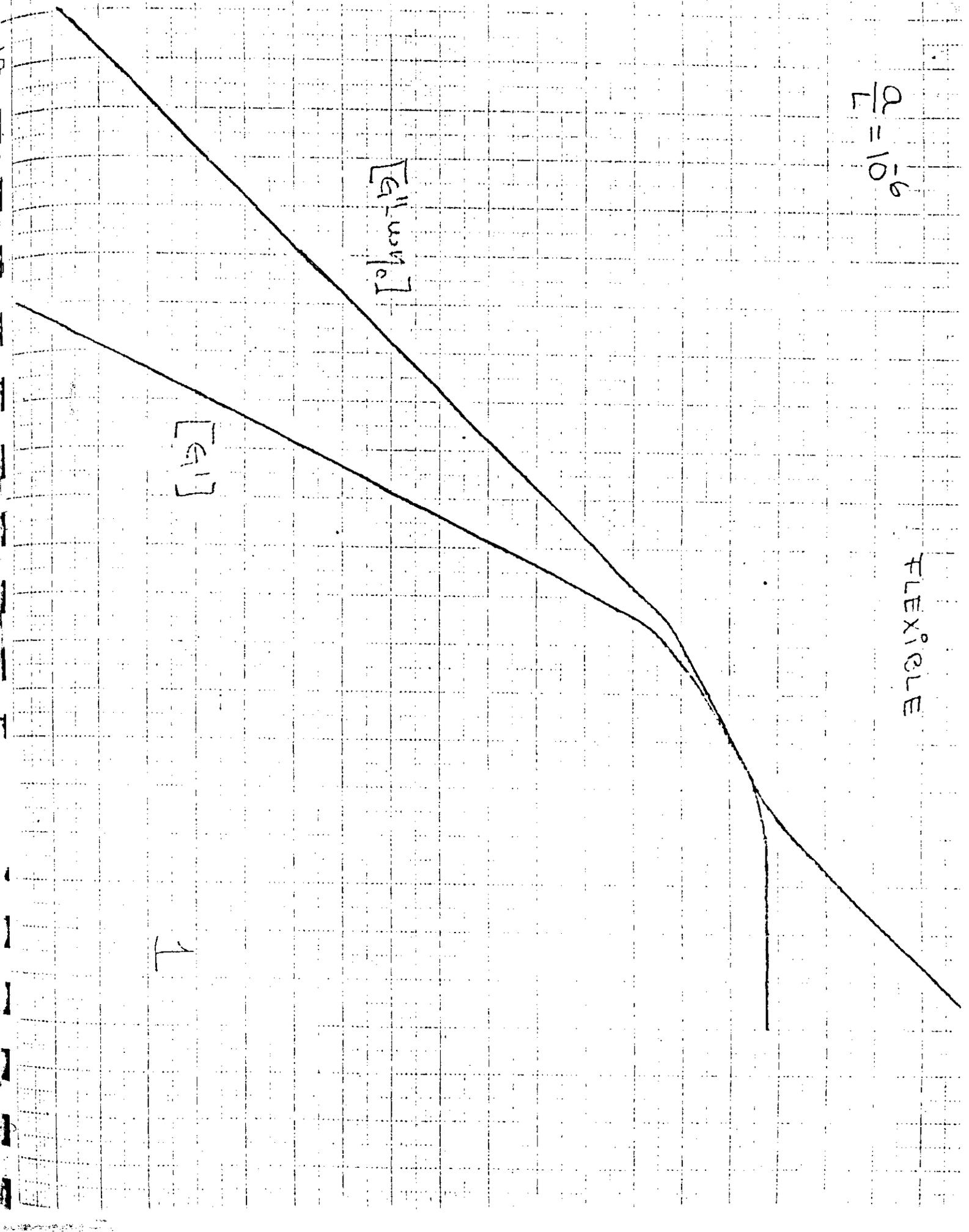
$$\frac{L}{a} = 10.6$$

FLEXIBLE

$[E_{11} u_{11}^2]$

$[E_{11} u_{11}^2]$

1



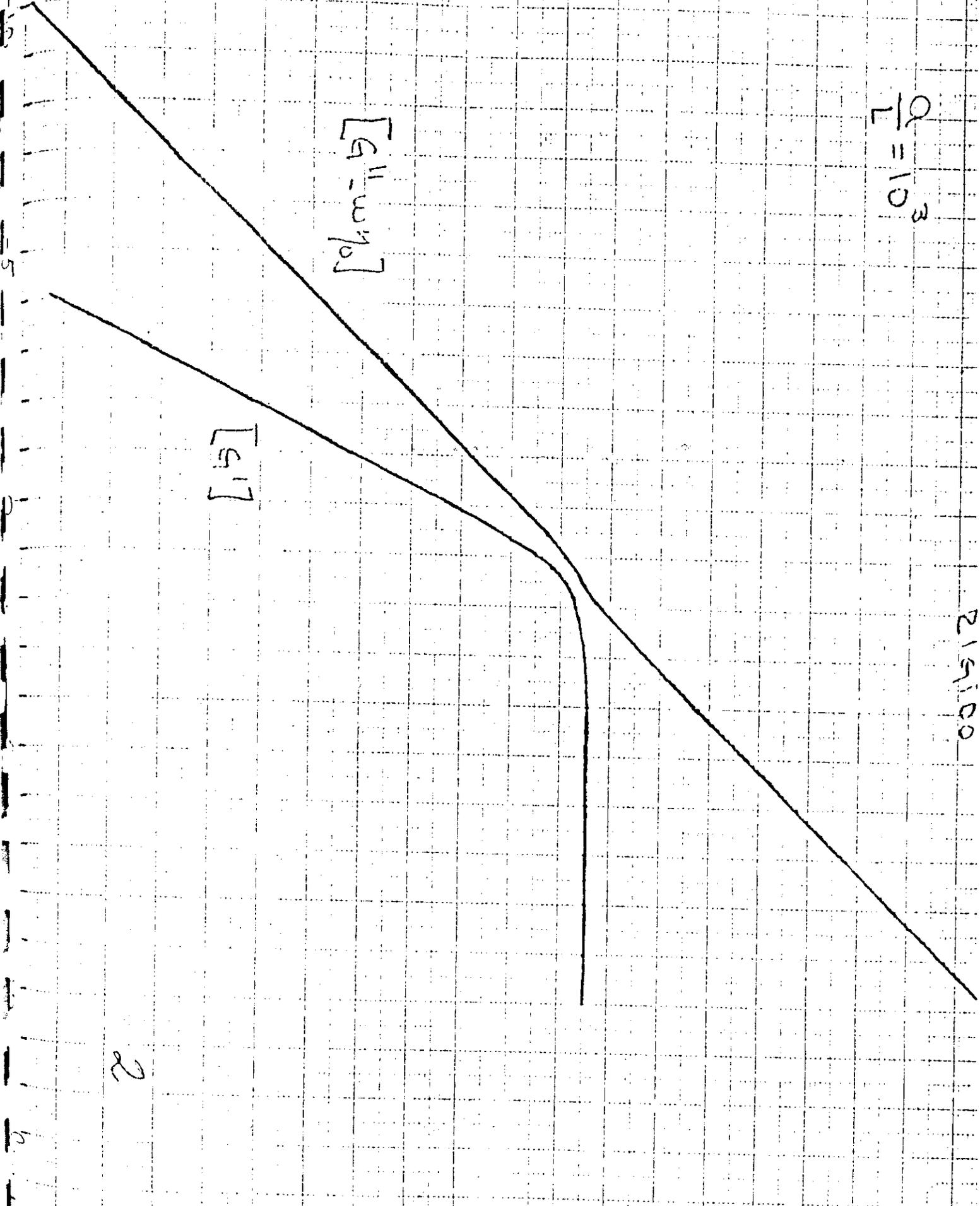
$$\frac{Q}{L} = 10^3$$

215100

$[e_{II} = w_{II}]$

$[e_I]$

2



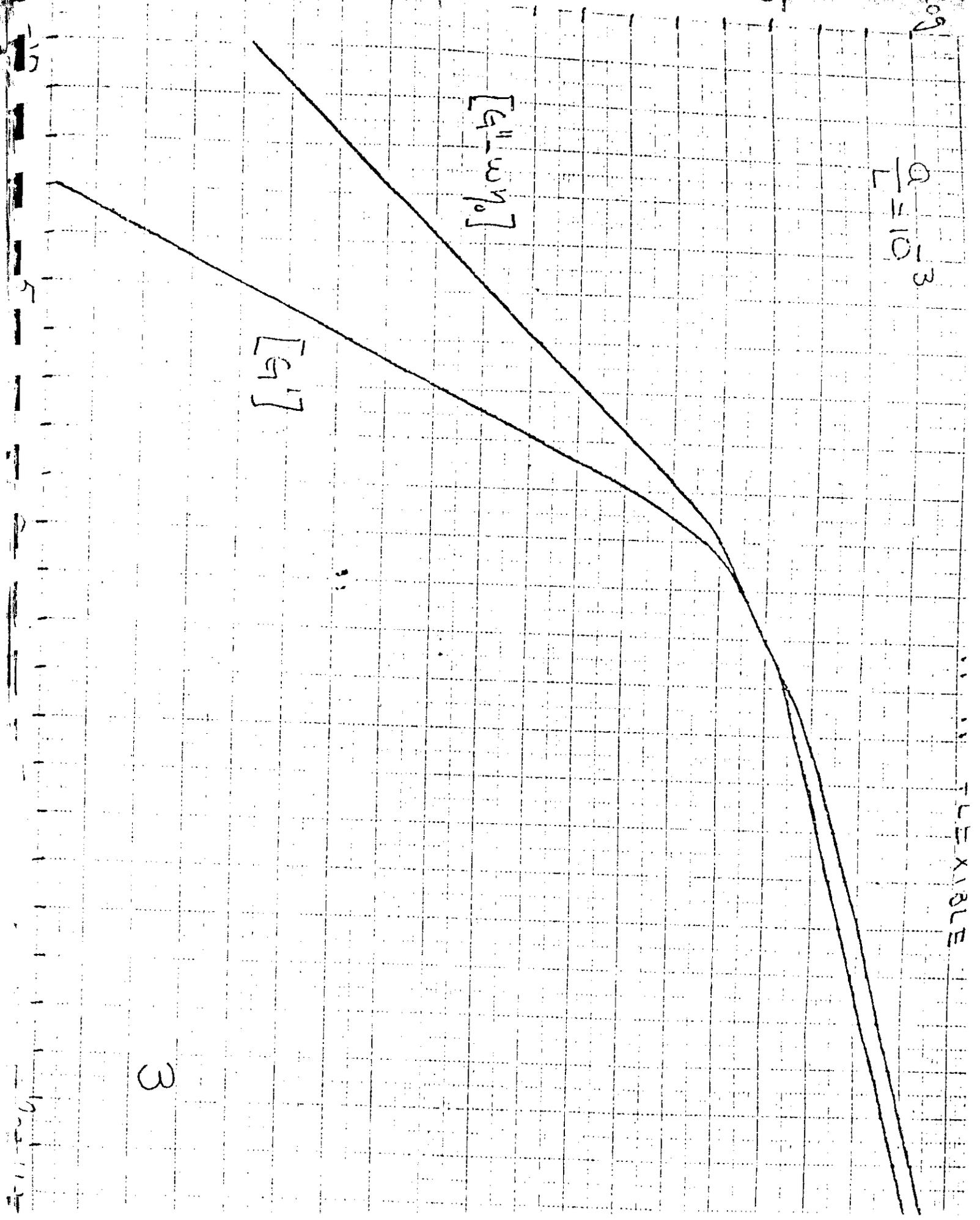
$$\frac{Q}{L} = 10^{-3}$$

INFLIXABLE

$[e^{II} - w\eta_0]$

$[e^I]$

3



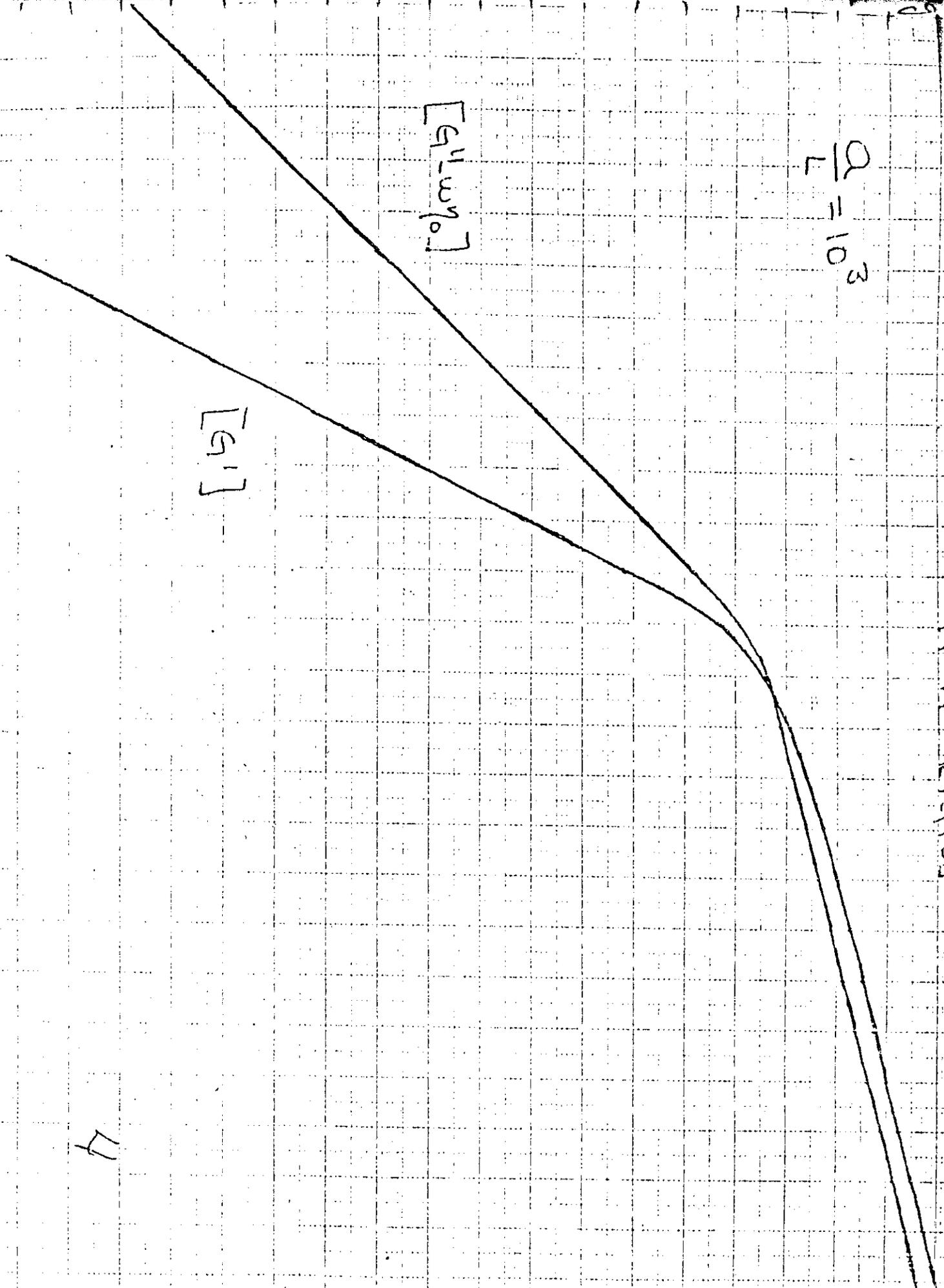
$$\frac{\alpha}{L} = 10^3$$

$[G_{II} - u\eta_0]$

$[G_I]$

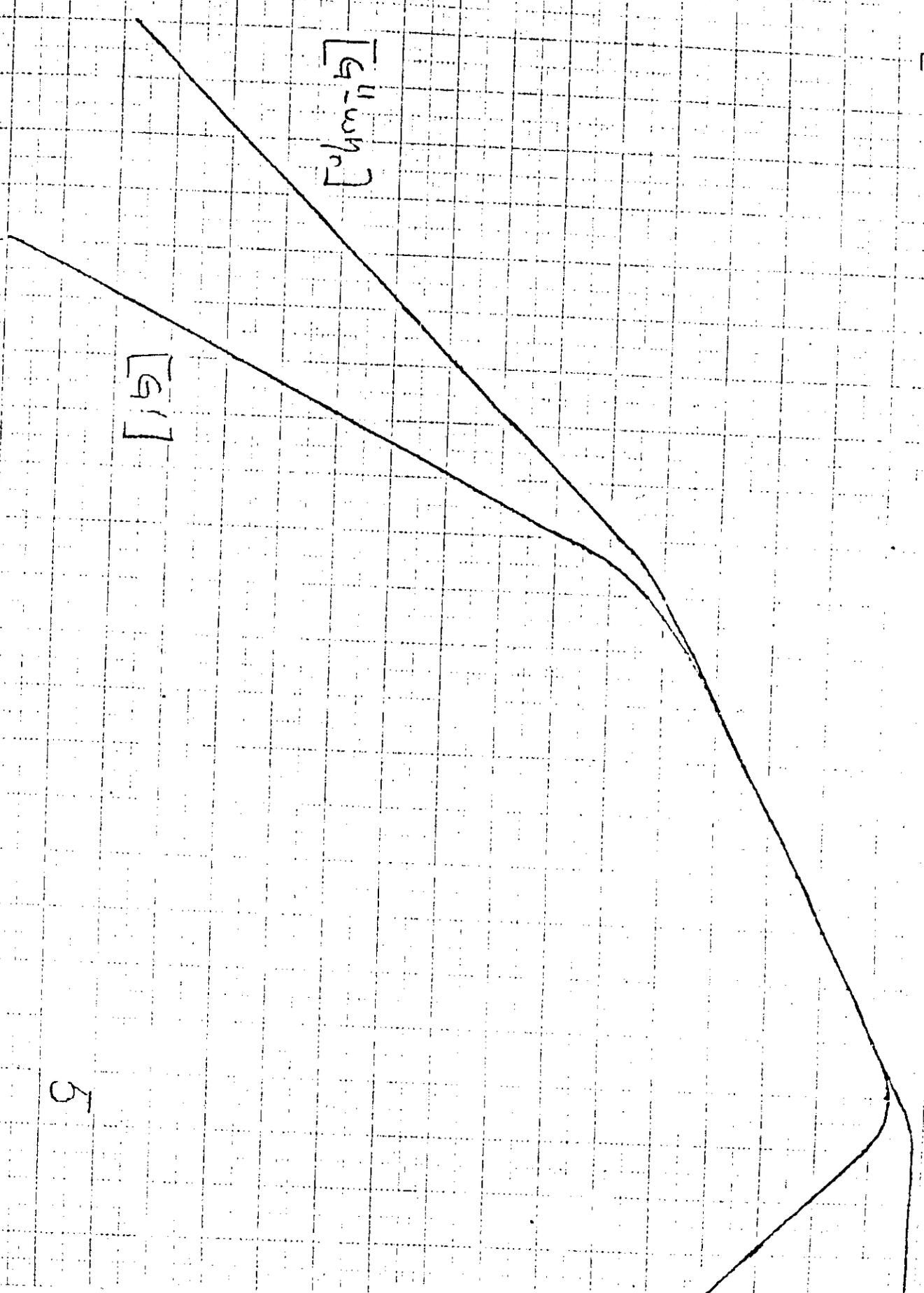
11

0.5 cm



$$\frac{\alpha}{L} = 5 \times 10^{-6}$$

10005



[G']

[G''(omega)]

5

CONCLUSIONES :

Comenzaremos haciendo una recapitulación de los resultados obtenidos en este trabajo y finalizaremos con perspectivas y posibles extensiones del mismo.

1. Un resultado alcanzado en este trabajo, fue la obtención de una función de distribución para una cadena semi-rígida donde su segundo momento coincide con el de Kratky-Parod sin necesidad de introducir una condición sobre la inextensibilidad de la cadena. Este resultado es relevante para la descripción de la dinámica de una cadena en el régimen de Rouse dado que sólo el segundo momento aparece en las expresiones de la viscosidad dinámica. La incorporación de la inextensibilidad en forma exacta en el estudio de la dinámica de una macromolécula es uno de los objetivos de una corriente actual de investigación (23); sin embargo, el espíritu de este trabajo va más en el sentido de proponer ecuaciones dinámicas a un nivel mesoscópico y no microscópico como pretende ese grupo de autores. A su vez, pensamos que es más conveniente el justificar microscópicamente ese nivel mesoscópico en vez de pasar directamente de lo microscópico a lo macroscópico.

Para ser consistentes con este espíritu, las fuerzas al nivel mesoscópico deben ser obtenidas de una estadística correspondiente a este nivel.

2. Por otro lado, consideramos que la inclusión de términos disipativos del tipo de la viscosidad interna a nivel mesoscópico, no es solamente una forma de resolver los problemas de una teoría que parte de ese

nivel, sino que forma una parte fundamental de la descripción a este nivel. Esto es, al pasar a un nivel mesoscópico estamos promediando sobre un gran número de grados de libertad y esto trae como consecuencia la aparición de términos disipativos a nivel mesoscópico. Por lo tanto, toda descripción a este nivel no es correcta en general si no se incluyen términos disipativos y en consecuencia, el método de Harris y Hearst o Saito, están incompletos.

3. El comportamiento anómalo reportado por Harris y Hearst para el módulo de relajación ζ'' no fue obtenido. Se calcularon numéricamente los módulos de relajación para el caso $\tau_0 = 0$ (sin viscosidad interna) para comparar con los resultados de H - H, y no se observó el comportamiento anómalo en ζ'' ; los tiempos de relajación no presentan la separación con la que se quería explicar dicho comportamiento.

4. Cuando se introduce un término general disipativo en la dinámica de la macromolécula, se obtiene la misma estructura formal para los módulos de relajación que la obtenida por Peterlin.

5. Peterlin propuso una dependencia lineal con η de la viscosidad interna para explicar el espectro de alta frecuencia. Sin embargo, el objetivo de este trabajo no era el de explicar el comportamiento a altas frecuencias sino el efecto de la rigidez en el espectro de relajación.

6. El término de viscosidad interna se propuso proporcional a η^2 dado que una dependencia de este tipo se puede entender físicamente como una resistencia a la rapidez de cambio de la curvatura de la cadena. Pensando a lo largo de estas líneas fue que se escogió la amplitud de la viscosidad interna proporcional a la longitud efectiva de los monómeros de la cadena.

7. Los límites asintóticos cadena flexible y barra rígida pudieron obtenerse proponiendo una forma analítica para γ_0 que dependía esencialmente de la longitud del monómero efectivo dado por la relación de Kratky-Pardo.

8. Esta dependencia de γ_0 en la longitud efectiva del monómero explica el hecho de que la transición de flexible a rígido sea tan brusca. En la literatura se encuentran reportados datos experimentales para cadenas rígidas y para flexibles, sin embargo, no aparecen situaciones intermedias. Este hecho puede ser explicado en base a que la longitud efectiva del monómero (o sea, γ_0) cambia en forma abrupta con pequeños cambios del parámetro $\frac{r}{l}$.

Por lo anterior, sería interesante establecer la relación entre la viscosidad interna y las fluctuaciones en el tensor de esfuerzos producidas por los movimientos a lo largo y perpendicular a la cadena a partir de un modelo microscópico de ésta y por lo tanto, deducir así la estructura de la viscosidad interna. En esta dirección se han hecho esfuerzos recientemente (24) pero aun así no están totalmente entendidos los mecanismos que dan origen a la viscosidad interna y creemos que si se enfoca ese estudio en la forma aquí propuesta, esto ayudará a entender el origen físico de su estructura.

A4-1

APENDICE I

En mecánica clásica, una forma posible de determinar cuáles es la trayectoria clásica $\bar{x}(t)$ seguida por una partícula de todas las posibles trayectorias, es usando el principio de mínima acción. Este principio establece la existencia de una cantidad S la cual puede ser calculada para cada trayectoria. La trayectoria clásica $\bar{x}(t)$ es aquella para la cual S es un extremal (máximo o mínimo), i.e. el valor de S permanece **CONSTANTE** a primer orden, si la trayectoria es modificada ligeramente.

La cantidad S llamada acción, está dada por

$$S = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt$$

donde L es llamado el lagrangiano del sistema y el cual tiene la forma

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x, t)$$

para una partícula de masa m moviéndose en un potencial $V(x, t)$

El principio de mínima acción nos conduce a las ecuaciones de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

En el caso mecánico-cuántico, la regla para decir cuánto contribuye cada trayectoria a la amplitud de la función de onda para ir del punto a al b , es la siguiente: no sólo la trayectoria de acción extrema contribuye, todas las trayectorias contribuyen en igual cantidad a la amplitud total, sin embargo, ellas contribuyen con diferentes fases: la fase para cada camino es la acción S para ese camino por unidad de \hbar , por lo tanto la amplitud para ir de a a b es

$$K(b, a) = \sum_{\text{todas las trayectorias de } a \text{ a } b} e^{i \frac{S[x(t)]}{\hbar}}$$

y en consecuencia, la probabilidad para ir de X_a al tiempo t_a a X_b al tiempo t_b es

$$P(b, a) = |K(b, a)|^2$$

Para construir la suma sobre todas las trayectorias, haremos una división del intervalo de tiempo $t_b - t_a$ en N pequeños intervalos de tiempo de duración ϵ .

Para cada tiempo t_i seleccionaremos algún punto especial X_i .

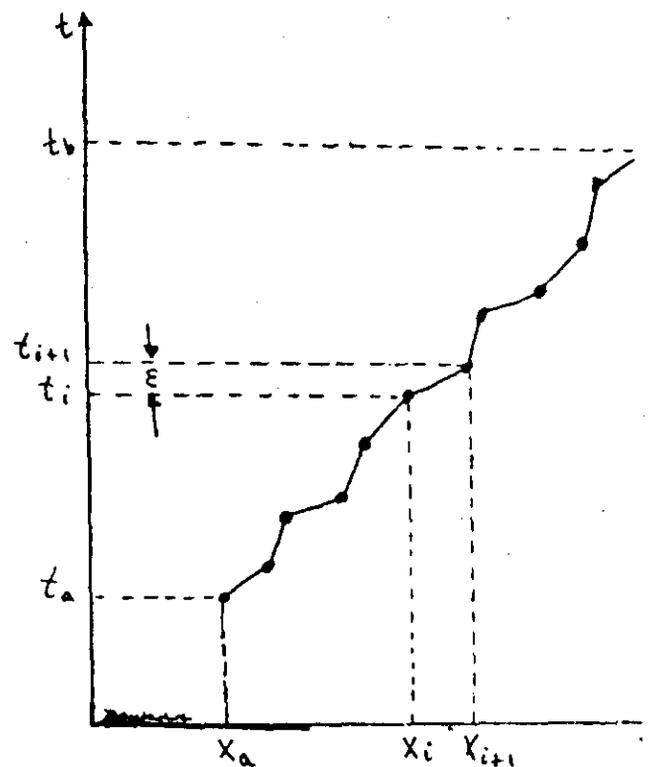


Fig. A.

Construiremos el camino conectando todos los puntos seleccionados por líneas rectas. Una forma de definir una suma sobre todos los caminos posibles es tomar una integral múltiple sobre todos los valores de X_i para i entre 1 y $N-1$

$$K(b,a) \sim \iint \dots \int e^{\frac{i}{\hbar} S[b,a]} dx_1 dx_2 \dots dx_{N-1}$$

(no se integra sobre $X_0 \equiv X_a$ y $X_N \equiv X_b$ debido a que son puntos fijos).

Podemos obtener una muestra más representativa del conjunto completo haciendo ϵ más pequeña. Además hay que introducir un factor de normalización al cual denotaremos por A^{-N} .

Entonces

$$K(b,a) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{A} \iint \dots \int e^{\frac{i}{\hbar} S[b,a]} \frac{dx_1}{A} \frac{dx_2}{A} \dots \frac{dx_{N-1}}{A}$$

donde $S[b,a] = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt$ es una integral de línea sobre la trayectoria que pasa por los puntos X_i unidos con segmentos de líneas rectas (fig. A₁). En forma simbólica, podemos escribir

$$K(b,a) = \int_a^b e^{\frac{i}{\hbar} S[b,a]} \mathcal{D}[x(t)]$$

en donde la integral funcional será llamada "integral de trayectorias".

Un caso particularmente importante lo constituyen las llamadas integrales gaussianas debido a que son ampliamente usadas en física y además son las integrales de trayectorias más simples. Una integral gaussiana es aquella en la cual las variables aparecen a segundo grado en el exponente.

Supongamos que el lagrangiano del sistema es una función cuadrática en x y \dot{x}

$$L(\dot{x}, x, t) = a(t)\dot{x}^2 + b(t)x\dot{x} + c(t)x^2 + d(t)\dot{x} + e(t)x + f(t)$$

y nos interesa determinar

$$K(b, a) = \int_a^b \mathcal{D}[x(t)] \exp\left(\int_a^b L(\dot{x}, x, t) dt\right)$$

para todas las trayectorias que van del punto (x_a, t_a) al punto (x_b, t_b) .

Una forma de llevar a cabo la integral sobre todas las trayectorias, es haciendo un cambio de variable para referir la nueva variable a la trayectoria clásica.

Como antes, denotaremos por $\bar{x}(t)$ la trayectoria clásica para ir de a a b

$$S_{cl} [b, a] = S[\bar{x}(t)]$$

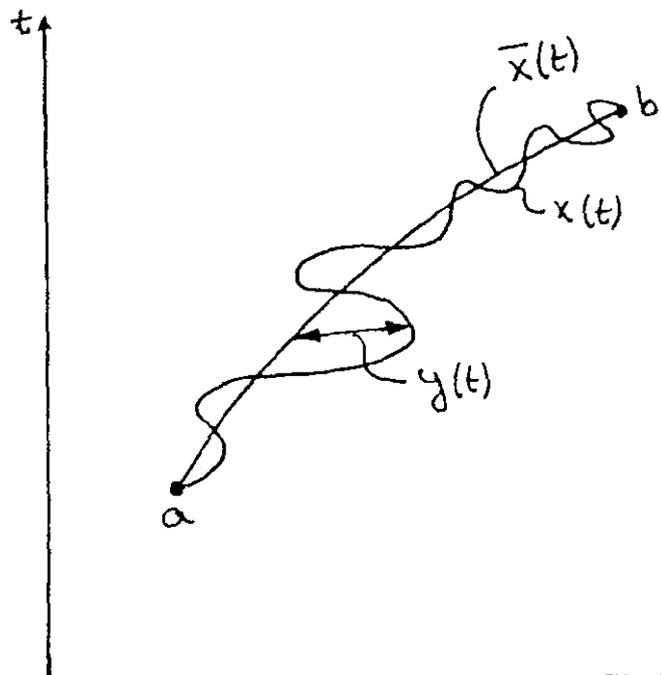


Fig. A₂

y por $y(t)$ denotaremos la nueva variable definida como

$$x(t) = \bar{x}(t) + y(t)$$

o sea, en lugar de definir un punto de la trayectoria por su distancia

$x(t)$ referida a un origen arbitrario, mediremos la desviación $y(t)$ de la trayectoria clásica (Fig. A₂).

Para cada instante de tiempo t , las variables x y y difieren sólo por la \bar{x} (obviamente, el valor de esta constante es diferente para distintos valores de t), por lo tanto $\mathcal{D}[x(t)] = \mathcal{D}[y(t)]$.

La integral para la acción puede ser escrita como

$$\begin{aligned} S[x(t)] &= S[\bar{x}(t) + y(t)] = \\ &= \int_{t_a}^{t_b} [a(t)(\dot{\bar{x}}^2 + 2\dot{\bar{x}}\dot{y} + \dot{y}^2) + b(t)(\bar{x} + y)(\dot{\bar{x}} + \dot{y}) + \dots] dt \end{aligned}$$

reuniendo todos los términos que no involucren $y(t)$ obtenemos

$S[\bar{x}(t)] = S_{cl}$, además, la integral de todos los términos que contienen $y(t)$ como factor lineal es cero ya que por definición $\bar{x}(t)$ es tal que optimiza S o sea, que S no cambie para variaciones de la trayectoria alrededor de $\bar{x}(t)$

Lo que resta son términos de segundo orden en $y(t)$

$$S[x(t)] = S_{cl} + \int_{t_a}^{t_b} [a(t)\dot{y}^2 + b(t)y\dot{y} + c(t)y^2] dt$$

por lo tanto

$$K[b, a] = \mathcal{L} \int_0^\infty \mathcal{L}^{-1}_{[b, a]} \int_{t_a}^{t_b} [a\dot{y}^2 + b\dot{y} + cy^2] dt \mathcal{D}[y(t)]$$

en donde hemos puesto ceros en la integral funcional debido a que todas las trayectorias $y(t)$ parten de y terminan en el punto $y=0$; por esta razón, la integral sobre las trayectorias sólo puede ser función de los tiempos en los extremos, o sea

$$K[b, a] = F(t_b, t_a) \mathcal{L}^{-1}_{[b, a]}$$

Salvo la función $F(t_b, t_a)$ hemos podido determinar la dependencia de en las variables espaciales. El factor $F(t_a, t_b)$ puede ser determinado de alguna otra propiedad conocida de la solución como por ejemplo, normalización.

Veremos que $\underline{\underline{y}}_m^j$ equivalentemente $\underline{\underline{z}}_m^j$ contienen toda la interacción hidrodinámica de una molécula consigo mismo, o sea, la interacción hidrodinámica entre todos los segmentos de una macromolécula.

De la ecuación (80), vemos que $\underline{\underline{y}}_m^j$ satisface la ecuación

$$\underline{\underline{1}} \frac{\partial \underline{\underline{y}}_m^j(s, s'; t, t')}{\partial t} + \int \underline{\underline{K}}(s, s'; t, t') \Delta(s, t) \underline{\underline{y}}_m^j(s_1, s'; t_1, t') ds_1 dt_1 = \underline{\underline{1}} \delta(s-s') \delta(t-t')$$

en donde el tensor $\underline{\underline{K}}$ es $\underline{\underline{K}} = \underline{\underline{z}}_0^{-1} \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{K}}_1$

$$\underline{\underline{1}} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{\underline{z}}_0^{-1} \right) \underline{\underline{y}}_m^j(s, s'; t, t') + \int \underline{\underline{K}}_1(s, s'; t, t') \Delta(s, t) \underline{\underline{y}}_m^j(s_1, s'; t_1, t') ds_1 dt_1 = \underline{\underline{1}} \delta(s-s') \delta(t-t')$$

Sea $\underline{\underline{y}}_m^j$ el tensor que satisface la ecuación

$$\underline{\underline{1}} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{\underline{z}}_0^{-1} \right) \underline{\underline{y}}_m^j = \underline{\underline{1}} \delta(s-s') \delta(t-t')$$

en consecuencia,

$$\underline{\underline{y}}_m^j = \underline{\underline{y}}_m^j - \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j$$

mediante un proceso interactivo obtenemos

$$\underline{\underline{y}}_m^j = \underline{\underline{y}}_m^j - \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta [\underline{\underline{y}}_m^j - \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j]$$

$$\underline{\underline{y}}_m^j = \underline{\underline{y}}_m^j - \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j + \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta [\underline{\underline{y}}_m^j - \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j + \dots]$$

$$\underline{\underline{y}}_m^j = \underline{\underline{y}}_m^j - \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j + \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j - \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j \underline{\underline{K}}_1 \Delta \underline{\underline{y}}_m^j + \dots$$

De la ecuación (85), la expresión para $\vec{\mu}(\vec{r}, t)$

es

$$\vec{\mu} = \underline{G} \cdot \vec{F} - \sum_{\alpha} \underline{G} \underline{\tau}_{\alpha} \underline{G} \cdot \vec{F} + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \underline{G} \underline{\tau}_{\alpha} \underline{G} \underline{\tau}_{\beta} \underline{G} \cdot \vec{F} + \dots$$

para una sola macromolécula

$$\vec{\mu} = \underline{G} \cdot \vec{F} - \underline{G} \underline{\tau} \underline{G} \cdot \vec{F}$$

PELO $\tau = \phi \Delta y \phi$

$$\therefore \vec{\mu} = \underline{G} \cdot \vec{F} - \underline{G} \phi \Delta y \phi \underline{G} \cdot \vec{F}$$

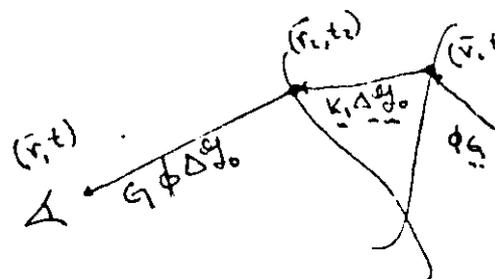
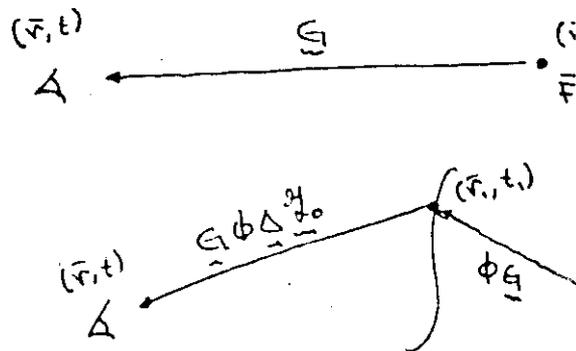
sustituyendo la expresión para \underline{y}

$$\vec{\mu} = \underline{G} \cdot \vec{F} - \underline{G} \phi \Delta [\underline{y}_0 - \underline{y}_0 \underline{k}_1 \Delta \underline{y}_0 + \underline{y}_0 \underline{k}_1 \Delta \underline{y}_0 \underline{k}_1 \Delta \underline{y}_0 - \dots] \phi \underline{G} \cdot \vec{F}$$

$$\vec{\mu} = \underline{G} \cdot \vec{F} - \underline{G} \phi \Delta \underline{y}_0 \phi \underline{G} \cdot \vec{F} + \underline{G} \phi \Delta \underline{y}_0 \underline{k}_1 \Delta \underline{y}_0 \phi \underline{G} \cdot \vec{F} - \dots$$

por lo tanto, vemos que en el tensor $\underline{\tau}$

están contenidas todas las interacciones hidrodinámicas entre los segmentos de una macromolécula.



Si sustituimos $\langle \gamma_a \rangle$ por $\delta\eta(t-t') \nabla^2 \delta(\vec{r}' - \vec{r}'')$ en el

segundo término de la derecha de la ecuación (99), obtenemos

$$\begin{aligned} I &= \int d\vec{r}' d\vec{r}'' dt' \frac{1}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla_{\vec{r}'} [\delta\eta(t-t') \nabla^2 \delta(\vec{r}' - \vec{r}'')] \langle \bar{u}(\vec{r}'', t') \rangle = \\ &= \int d\vec{r}' d\vec{r}'' \frac{dt'}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla_{\vec{r}'} \left[\delta\eta(t-t') \int \frac{k^2}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}'' - \vec{r}')} d\vec{k} \right] \langle \bar{u}(\vec{r}'', t') \rangle = \\ &= - \int d\vec{r}' \frac{dt'}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla_{\vec{r}'} \left[\delta\eta(t-t') \int \frac{k^2}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d\vec{k} \right] \left[\int d\vec{r}'' \langle \bar{u}(\vec{r}'', t') \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}''} \right] = \\ &= - \int d\vec{r}' \frac{dt'}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} (-i)\vec{k} \delta\eta(t-t') \frac{k^2}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d\vec{k} \langle \bar{u}(\vec{k}, t') \rangle \end{aligned}$$

sin embargo,

$$\int \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \int \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}-\vec{r}')}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{4\pi}{k^2}$$

por lo que

$$\begin{aligned} I &= - \int \frac{dt'}{(2\pi)^3} (-i\vec{k}) \delta\eta(t-t') \langle \bar{u}(\vec{k}, t') \rangle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k} = \\ &= - \int dt' \delta\eta(t-t') \int (-i\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle \bar{u}(\vec{k}, t') \rangle d\vec{k} \\ &= - \int dt' \delta\eta(t-t') \nabla_{\vec{r}} \langle \bar{u}(\vec{r}, t') \rangle \end{aligned}$$

en consecuencia, vemos que si hacemos una expansión apropiada de $\langle \underline{T}_a \rangle$
el término de la forma $\delta\eta(t-t') \nabla^2 \delta(\vec{r}' - \vec{r}'')$ me da la contribución a
la parte viscosa del tensor de esfuerzos.

La función de Green \underline{y} satisfice la ecuación

$$\underline{1} \frac{\partial \underline{y}}{\partial t} + \int \underline{k} \Delta \underline{y} = \underline{1} \delta(s-s') \delta(t-t')$$

la cual puede ser escrita como

$$\underline{1} \frac{\partial \underline{y}}{\partial t} + \int \langle \underline{k} \rangle \Delta \underline{y} = \int [\langle \underline{k} \rangle - \underline{k}] \Delta \underline{y} + \underline{1} \delta(s-s') \delta(t-t')$$

pero \underline{y}_0 es la función de Green asociada al operador $(\underline{1} \frac{\partial}{\partial t} + \int \langle \underline{k} \rangle \Delta)$

por lo tanto,

$$\underline{y} = \underline{y}_0 \left\{ [\langle \underline{k} \rangle - \underline{k}] \Delta \underline{y} + \underline{1} \right\}$$

$$\underline{y} = \underline{y}_0 + \underline{y}_0 [\langle \underline{k} \rangle - \underline{k}] \Delta \underline{y}$$

Si hacemos un proceso iterativo, o obtenemos

$$\underline{y} = \underline{y}_0 + \underline{y}_0 [\langle \underline{k} \rangle - \underline{k}] \Delta \underline{y}_0 + \underline{y}_0 [\langle \underline{k} \rangle - \underline{k}] \Delta \underline{y}_0 [\langle \underline{k} \rangle - \underline{k}] \Delta \underline{y}_0 + \dots$$

considerar sólo \underline{y} equivale a quedarse a primer orden en el desarrollo de \underline{y} .

REFERENCIAS

- 1) S. F. Edwards, K.F. Freed; Journal of Chemical Physics. 61, No. 3 (1974).
- 2) N. W. Tschoegl: Journal of Chemical Physics 37, 2547 (1962).
- 3) P.E. Rouse, Jr., J. Chem. Phys., 21, 1972 (1953)
- 4) B. H. Zimm, J. Chem, Phys., 24, 269 (1956)
- 5) J.E. Hearst, J. Chem Phys., 37, 2547 (1962)
- 6) F. Bueche, J. Chem Phys., 22, 603 (1954)
- 7) R.A. Dickie, L. A. Holmes, cálculos sin publicar; J. D. Ferry, J. Polymær Sci., c15, 307 (1966)
- 8) R.A. Harris, J.E . Hearst, J. Chem. Phys., 45, 2595 (1966)
- 9) J.E. Hearst, R.A. Harris, E. Beah, J. Chem, Phys., 45, 3106(1966)
- 10) J.E. Hearst, F. Beals, R.A. Harris, J. Chem, Phys., 48, 5371(1968)
- 11) Landau, Lifshitz, teoría de la elasticidad.
- 12) K. F. Freed, J. Chem. Phys. 54, No. 4 (1971)
- 13) O. Kratky, G. Parod, Rec. Trav. Chim., 68, 1106 (1949)
- 14) S. Chandrasekhar, Reviews of Modern Physics, 15, No. 1, (1943)
- 15) Harry Lass, Vector and Tensor Analisis; International Student Edition 1950, pág. 58.

- 16) N. Saito, K. Takahashi, Y. Yunoki; J. Phys. Soc. Japan, 22, -
219 (1967).
- 17) Comunicación Privada.
- 18) P. J. Flory; Statistical Mechanics of Chain Molecules, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc. (1969).
- 19) Kuhn, W., Kuhn, H.: Helv. Chim Acta 28, 1533 (1945); 29, 72 (1946).
- 20) R. Cerf, Chem. Phys. Lett., 16, (1972); 22, 613 (1973).
- 21) G. Allegra, J. Chem. Phys., 61, 4910 (1972).
- 22) D. A. Mac Innes, J. Polym. Sci. (Será publicado)
- 23) P. G. de Gennes, J. Chem. Phys. 66, N° 12, 5825 (1977).
- 24) S. A. Adelman, K. F. Freed, J. Chem. Phys. 67, N° 4, 1380, (1977).
- 25) J. G. Kirkwood, P. L. Auer, J. Chem. Phys., 19, 281 (1951).
- 26) P. E. Rouse, J. Chem. Phys. 21, N° 7, (1953)
- 27) A Peterlin, Kolloid - z, 209, 181 (1966).
- 28) A. Peterlin, J. Polymer Sci., A-2, 5, 179 (1967).
- 29) A. Peterlin, C. Reinhold, Trans. Soc. Rheology, 11, 15 - - (1967).