

11
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DETERMINACION DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE POR DISPERSION DE LUZ

T E S I S
Que para obtener el Titulo de:
F I S I C O
p r e s e n t a

Iván Gabriel Espinosa Gayosso



Director de Tesis: Dr. Rolando Crisóstomo Castillo Caballero

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CIUDAD UNIVERSITARIA



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
División de Estudios
Profesionales
Exp. Núm. 55

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Universidad Nacional Autónoma de México.
P r e s e n t e .

Por medio de la presente, nos permitimos informar a Usted, que habiendo
revisado el trabajo de tesis que realiz ó el pasante Iván
Gabriel Espinosa Gayosso
con número de cuenta 8624771-7 con el título: _____

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE POR
DISPERSIÓN DE LUZ

Consideramos que reúne los méritos necesarios para que pueda conti-
nuar el trámite de su Examen Profesional para obtener el título de
 Físico, .

GRADO NOMBRE Y APELLIDOS COMPLETOS

Dr. Rolando Castillo Caballero.
Director de Tesis

Dr. Víctor Manuel Romero Rochin.

Dr. Ramón Peralta Fabi.

Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda.
Suplente

Dr. Roberto Ortega Martínez.
Suplente

FIRMA

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a mis padres, hermanos, familiares y amigos, los cuales forman indudablemente parte de mi, su amistad incondicional. Gracias a todos por todo .

Agradezco a mi jurado, el empeño mostrado, los comentarios, el tiempo invertido, y sobre todo las correcciones que me hicieron notar durante este trabajo de tesis, las cuales provocaron que el contenido de mi tesis mejorara.

Dr. Rolando Castillo Caballero.

Dr. Roberto Ortega Martínez.

Dr. Victor Manuel Romero Rochín.

Dr. Ramón Peralta Fabi.

Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda.

Al Dr. Miguel Costas y la M en C. Silvia Pérez por el bonito grupo de investigación que se formó durante este trabajo de tesis.

Al Instituto de Física de la UNAM. En específico al laboratorio de espectroscopia de Rayleigh-Brillouin y al laboratorio de fenómenos de transporte, laboratorios donde realicé mi trabajo de tesis.

Finalmente a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico; DGAPA, por haberme otorgado una beca para la realización de mi trabajo de tesis,

Dedico este trabajo a mis padres

Señor Don Juan Liborio Espinosa Pérez. (El Jefe).

Señora Doña Maria Gayosso de Espinosa. (La Jefa).

y a Mi Tía

Señora Doña Emeteria Badillo de Gonzales. (La Jefa II)

porque los quiero mucho.

RESUMEN.

En este trabajo se describe teóricamente el fenómeno de la dispersión de la luz a partir de las ecuaciones de Maxwell, con base en un modelo de partículas esféricas en solución que dispersan la luz, las cuales realizan un movimiento Browniano. Se encuentra la expresión que describe la correlación de intensidades del campo eléctrico dispersado, la cual depende del coeficiente de difusión de las partículas dispersoras con respecto al medio.

Posteriormente se describen en forma general los detalles de la técnica para poder medir el coeficiente de difusión de partículas en solución, a partir de la función de correlación de intensidades de campo eléctrico dispersado, mediante el método de correlación de fotones. Se describe tanto el principio como la operación del equipo asociado a un experimento de dispersión de luz (láser, celda, baño térmico, fotomultiplicador y correlador), además de hacer una calibración al sistema con una solución de esferas de látex de diámetro de una micra, y así poder corroborar el desarrollo experimental con la teoría expuesta en este trabajo; dicha calibración determinó la confiabilidad de la técnica.

Como una aplicación de la técnica de correlación de fotones, se estudian dos sistemas de micelas invertidas formadas a partir de agua, aceite y tensoactivo (macromolécula orgánica constituida generalmente por hidrocarburos o fluocarburos). El primero formado por agua-tolueno-AOT y el segundo formado por agua-decano-AOT. A estos sistemas de micelas invertidas se les midió el coeficiente de difusión y a partir de éste se calculó su diámetro hidrodinámico promedio para distintas concentraciones en masa de los integrantes del sistema.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| Objetivo de la tesis | 1 |
| <u>INTRODUCCIÓN</u> | 2 |
| Capítulo 1 | |
| <u>TEORÍA DE LA DISPERSIÓN DE LA LUZ</u> | 7 |
| 1.1 Ecuación del campo eléctrico dispersado | 7 |
| 1.2 Correlación de intensidades del campo eléctrico dispersado. | 15 |
| 1.3 Modelo de moléculas esféricas independientes | 16 |
| Capítulo 2 | |
| <u>MÉTODO DE LA MEDIDA</u> | 22 |
| 2.1 La fuente de luz | 23 |
| 2.2 Sistema de captura del haz dispersado. | 24 |
| 2.3 El fotomultiplicador. | 26 |
| 2.4 Amplificador-Discriminor de señal. | 28 |
| 2.5 El correlador. | 29 |
| 2.6 Resolución del correlador. | 33 |
| 2.7 Baño térmico y celda. | 35 |
| 2.8 Calibración. | 39 |
| Capítulo 3 | |
| <u>ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS MICELARES POR LA TÉCNICA DE CORRELACIÓN DE FOTONES.</u> | 41 |
| 3.1 Introducción a los sistemas micelares. | 41 |
| 3.2 Sistema micelar | 48 |
| Agua Tolueno AOT. | |
| 3.2.2 Preparación de la muestra. | 49 |
| 3.2.3 Resultados y discusión. | 49 |
| 3.3 Sistema micelar | 54 |
| agua decano AOT. | |
| <u>CONCLUSIONES.</u> | 59 |
| Apéndice 1 | 61 |
| Apéndice 2 | 64 |
| Apéndice 3 | 69 |
| Apéndice 4 | 74 |
| <u>BIBLIOGRAFÍA</u> | 77 |

OBJETIVO DE LA TESIS

a) Describir el fenómeno de dispersión de luz provocado por partículas en solución, obteniendo la ecuación que describe al espectro dispersado por las partículas, bajo la hipótesis de que dichas partículas realizan un movimiento Browniano. Con base en dicho espectro calcular explícitamente la ecuación que describe al coeficiente de difusión, en términos de las cantidades que describen al experimento.

b) Desarrollar una celda y baño térmico que permita calcular directamente y de manera sencilla el ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado en la muestra. La celda debe tener un volumen lo suficientemente grande para que el baño térmico contenido en ésta controle eficientemente la temperatura de la muestra, además las paredes de la celda no deben alterar la información de la luz dispersada por la muestra.

c) Medir, por la técnica de correlación de fotones, el tamaño de esferas de látex previamente conocido (1 micra), lo cual determinará la confiabilidad de la celda desarrollada en este trabajo.

d) Aplicar la técnica de correlación de fotones al estudio experimental de sistemas micelares formados a partir de agua, aceite y un tensoactivo, y determinar el coeficiente de difusión y tamaño de las micelas invertidas, para distintas concentraciones de los integrantes del sistema.

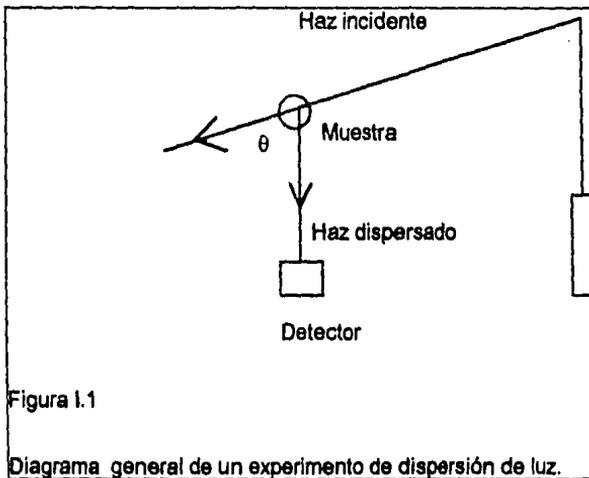
INTRODUCCIÓN

Existen un grupo de fenómenos denominados de transporte en los que alguna cantidad física como la masa, momento lineal, carga eléctrica o energía es trasladada de un lugar a otro del sistema. La descripción espacio-temporal en que se llevan a cabo dichos fenómenos, requiere de la postulación de un modelo de la estructura interna del sistema. Una vez establecido dicho modelo se predicen las propiedades de equilibrio y no equilibrio termodinámico, para después comparar los valores predichos por la teoría, con los resultados experimentales y los resultados de las simulaciones en computadora y de ahí poder establecer la validez del modelo. De ahí la importancia que un grupo que se dedique al estudio de fenómenos de transporte realice tanto teoría como experimentación y simulación de los distintos sistemas.

Dentro de la parte experimental existen, muchas y muy variadas técnicas, para medir propiedades de transporte. Una de estas técnicas es el estudio de la dispersión de luz en líquidos [1], [2], [3].

En esta tesis se estudiará la dispersión de luz en líquidos

Un experimento de dispersión de luz consiste esencialmente en lo siguiente.
Ver Figura I.1



A una muestra que se encuentra a una temperatura constante, se le hace incidir radiación y la luz dispersada por ésta se captura en una dirección específica, para después ser analizada. Del análisis teórico de la luz dispersada por un líquido isotrópico, el cual no absorbe la radiación incidente, se predice un espectro (gráfica de intensidad de la luz dispersada Vs. frecuencia) formado por un pico central, llamado pico de Rayleigh, y por

dos picos menos intensos y más anchos los cuales son equidistantes a la línea central del pico de Rayleigh llamados picos de Brillouin [2], [4]. Ver Figura 1.2.

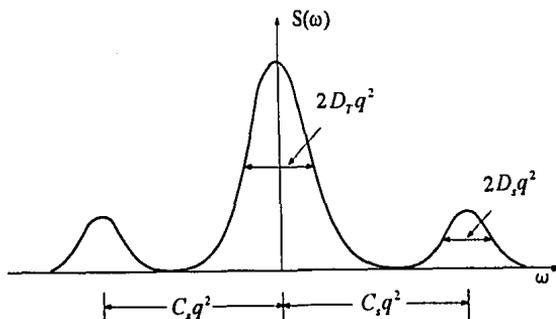


Figura 1.2

Espectro de Rayleigh-Brillouin de un líquido, en el dominio de frecuencias

D_r es el coeficiente de difusión térmico

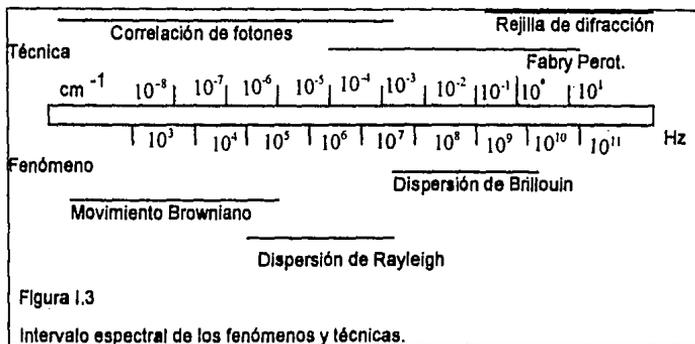
D_s es la constante de atenuación del sonido

C_s es la rapidez del sonido en el líquido

q es la diferencia del vector de onda incidente respecto al vector de onda dispersado por la muestra, en la dirección en que es capturada por el sistema de detección.

Este análisis es sumamente importante ya que no solamente se caracteriza la luz dispersada por el líquido, en su intervalo espectral de frecuencias, sino que también se pueden medir propiedades de transporte del fluido. Del semiancho del pico de Rayleigh se puede medir la difusividad térmica y de esta conocer la conductividad térmica, el calor específico a presión constante ó la densidad del líquido. Del semiancho del pico de Brillouin se puede medir la constante de atenuación del sonido y de ésta conocer la viscosidad volumétrica del sistema. De la distancia entre la línea central del pico de Rayleigh y la línea central del pico de Brillouin, se puede medir la rapidez del sonido del líquido y del cociente de intensidades del pico de Rayleigh con el pico de Brillouin (razón Landau-Placzec), se podrá conocer la diferencia entre los calores específicos a presión y volumen constante. Hasta aquí parece que el obtener el espectro de Rayleigh-Brillouin de un líquido es muy sencillo, ya que sólo se hará incidir un haz monocromático unidireccional sobre la muestra para después capturar el haz dispersado por esta y posteriormente pasar dicha dispersión a través de un interferómetro o espectrógrafo, para conocer así el espectro de frecuencias del sistema y de las anchuras de dicho espectro obtenido, calcular las propiedades de transporte antes citadas, pero no es así; en general el ancho del pico de Rayleigh no se puede medir por métodos interferométricos o espectrográficos, ya que en muchos casos el ancho de este pico es menor que el ancho

espectral de la luz incidente en la muestra (Khz) . o demasiado pequeño para poder ser resuelto por una rejilla de difracción o un interferómetro (Mhz), [2], [29]. Ver Figura 1.3



Cuando el ancho del pico de Rayleigh es menor a un Mhz, dicho pico se mide por técnicas de correlación de luz.

El pico de Brillouin sí puede ser resuelto por técnicas interferométricas (Fabry-Perot) [1], pero la emisión de fotones de Brillouin es demasiado pobre y los problemas asociados con la detección de dichos fotones complican demasiado la obtención de dicho pico.

Además de las propiedades de transporte que se pueden medir del espectro de Rayleigh-Brillouin de un líquido isotrópico, la dispersión de luz ha permitido estudiar aspectos específicos, de muy variados fenómenos, por ejemplo: En las transiciones de fase, la dispersión de luz permite conocer cuando una solución pasa de una fase líquida a una fase micelar [23]. En el estudio de macromoléculas (partículas) en solución por dispersión de luz se ha medido el tamaño de dichas macromoléculas [3]. En el estudio de cristales líquidos la dispersión de luz ha permitido conocer la geometría y orientación de éstos, [23]. En el estudio de reacciones cinéticas la dispersión de luz ha permitido conocer el tiempo de en que ocurre una reacción química en distintos compuestos [28].

Del estudio del espectro dispersado por una mezcla, se obtiene que el semiancho del pico de Rayleigh es proporcional al coeficiente de difusión mutua de las componentes del sistema.

Del estudio del espectro dispersado por partículas que se mueven bajo movimiento Browniano, se obtiene que el semiancho del espectro de Rayleigh es proporcional al coeficiente de difusión de las partículas con respecto al disolvente [5]. Ver Figura 1.4

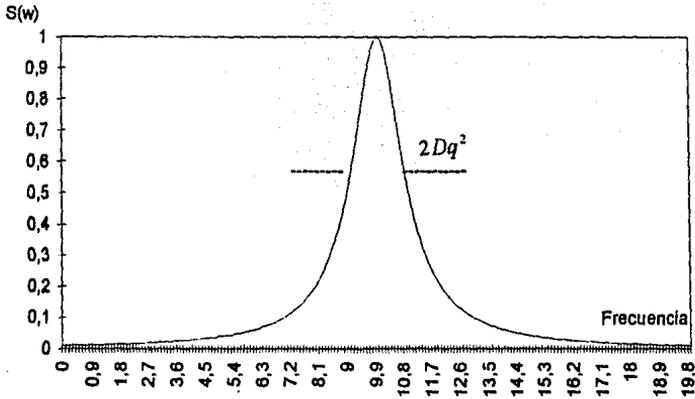


Figura 1.4
Espectro de Rayleigh de macromoléculas en solución.

Pero como ya se mencionó anteriormente, el ancho de este espectro es demasiado pequeño para poder ser medido por métodos interferométricos o espectrográficos, por lo que las mediciones del coeficiente de difusión no se harán en el espectro de frecuencias, sino en el espectro temporal obteniéndose del estudio del decaimiento temporal ($e^{-2Dq^2t} + c$) de este espectro, el coeficiente de difusión de las macromoléculas. Ver Figura 1.5

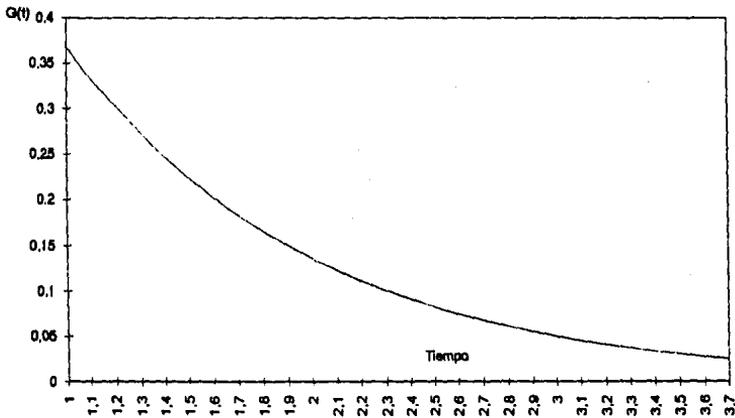


Figura 1.5
Espectro de Rayleigh para partículas en solución

A esta técnica se le denomina espectroscopía de correlación de fotones, su teoría es explicada en el Capítulo 1 y el detalle de la operación y equipo experimental es explicada en el Capítulo 2 del texto.

En particular en este trabajo se estudia experimentalmente a dos sistemas de micelas invertidas, constituidos por: tolueno-agua-AOT y decano-agua-AOT. Las micelas invertidas pueden ser modeladas como macromoléculas en solución que realizan un movimiento Browniano, si se encuentran en un régimen diluido, dichos sistemas se discuten en el Capítulo 3 de éste trabajo; a estos sistemas se les midió el coeficiente de difusión por la técnica de correlación de fotones y, con esta medida se calculó su diámetro hidrodinámico promedio.

CAPÍTULO I

TEORÍA DE LA DISPERSIÓN DE LA LUZ.

En este Capítulo se describe la ecuación que cumple el campo eléctrico dispersado por una muestra, a la cual se le ha hecho incidir radiación electromagnética. En este caso la radiación electromagnética es polarizada, monocromática y coherente (radiación láser). La ecuación del campo dispersado se encuentra partiendo de las ecuaciones de Maxwell. Asimismo se describe la correlación temporal del campo dispersado como la correlación temporal de la intensidad del campo dispersado y con base en un modelo de partículas esféricas, estadísticamente independientes, se calculan tales correlaciones, las cuales tienen información termodinámica. En específico, dichas correlaciones dependen del coeficiente de difusión del sistema.

1.1 Ecuación del Campo Eléctrico Dispersado por la Muestra.

Las ecuaciones que describen los fenómenos electromagnéticos son las ecuaciones de Maxwell [6], las cuales son :

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \bar{D} &= \rho, & (\text{Ley de Gauss eléctrica}). \\ \nabla \cdot \bar{B} &= 0, & (\text{Ley de Gauss magnética}). \\ \nabla \times \bar{E} &= -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t}, & (\text{Ley de inducción de Faraday}). \\ \nabla \times \bar{H} &= \bar{J} + \frac{\partial \bar{D}}{\partial t}, & (\text{Ley de Ampere Maxwell}).\end{aligned}$$

Sistema M.K.S.

Donde \bar{D} es el vector de desplazamiento eléctrico, \bar{E} es el vector de campo eléctrico, \bar{H} es el vector de campo magnético, \bar{B} es el vector de inducción magnética, \bar{J} es el vector de densidad de corriente y ρ es la densidad de carga.

Las ecuaciones constitutivas de los fenómenos electromagnéticos en un medio isotrópico de respuesta lineal son :

$$\begin{aligned}\bar{J} &= \sigma \bar{E}, & \sigma \text{ es la conductancia específica.} \\ \bar{D} &= \epsilon \bar{E}, & \epsilon \text{ es la permitividad eléctrica.} \\ \bar{B} &= \mu \bar{H}, & \mu \text{ es la permeabilidad magnética.}\end{aligned}$$

Si el medio es isotrópico y de respuesta lineal, por definición se tiene que :

$$\overline{D} = \epsilon_0 \overline{E} + \overline{P} \quad \text{y} \quad \overline{H} = \frac{\overline{B}}{\mu_0} - \overline{M},$$

donde \overline{P} es el vector de polarización y \overline{M} es el vector de magnetización los cuales se expresan como:

$$\overline{P} = \epsilon_0 \langle \chi_e \rangle \overline{E} \quad \text{y} \quad \overline{M} = \langle \chi_m \rangle \overline{H}.$$

Donde $\langle \chi_e \rangle$ es el promedio macroscópico de la susceptibilidad eléctrica y $\langle \chi_m \rangle$ el promedio macroscópico de la susceptibilidad magnética.

Al sustituir el valor de \overline{P} y el valor de \overline{M} en las expresiones de \overline{D} y \overline{H} se tiene que

$$\overline{D} = \epsilon_0 (1 + \langle \chi_e \rangle) \overline{E} = \alpha \overline{E}$$

y

$$\overline{H} (1 + \langle \chi_m \rangle) \mu_0 = \mu \overline{H} = \overline{B}.$$

ϵ_0 y μ_0 son constantes cuyos valores son $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7} \text{ NC}^{-2} \text{ s}^2$.

Cuando un haz de luz viaja en un medio cuyas propiedades son uniformes, el haz se propaga sin cambiar de dirección; pero si el medio no es homogéneo, es decir, presenta cambios espaciales o temporales en las cantidades ϵ y μ , el haz será dispersado y alguna fracción de energía del haz incidente será desviada de su recorrido original. Si las variaciones de las cantidades ϵ y μ son pequeñas en magnitud, el fenómeno de la dispersión de la luz puede ser estudiado mediante el uso de métodos perturbativos. Haciendo una aproximación de las fluctuaciones de las cantidades ϵ y μ a primer orden se tiene que :

$$\overline{D} = [(\epsilon) + \delta\epsilon] \overline{E} = \epsilon_0 [1 + \langle \chi_e \rangle + \delta\chi_e] \overline{E}, \quad 1.1)$$

donde $\delta\epsilon$ es la fluctuación en la permitividad eléctrica.

$$\bar{B} = [\langle \mu \rangle + \delta\mu] \bar{H}, \quad (1.2)$$

donde $\delta\mu$ es la fluctuación en la permeabilidad magnética.

Si al medio se encuentra libre de cargas y de corrientes las ecuaciones de Maxwell se escriben como:

$$\nabla \cdot \bar{D} = 0, \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \bar{B} = 0, \quad (1.4)$$

$$\nabla \times \bar{E} = -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t}, \quad (1.5)$$

$$\nabla \times \bar{H} = \frac{\partial \bar{D}}{\partial t}. \quad (1.6)$$

La ecuación que describe al vector de desplazamiento eléctrico en un medio dispersivo se obtiene de la siguiente manera. Se tiene que:

$$\nabla \times \nabla \times \bar{D} = \nabla(\nabla \cdot \bar{D}) - \nabla^2 \bar{D} = -\nabla^2 \bar{D} \quad (1.7)$$

ya que no hay cargas libres, sustituyendo la ecuación (1.1) en la ecuación (1.7) se encuentra que:

$$-\nabla^2 \bar{D} = -\nabla^2 [\langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon] \bar{E} = -\langle \epsilon \rangle \nabla^2 \bar{E} + \nabla^2 [\delta\epsilon \bar{E}]. \quad (1.8)$$

Tomando el rotacional de la ecuación (1.5)

$$\nabla \times \nabla \times \bar{E} = -\frac{\partial (\nabla \times \bar{B})}{\partial t} = -\nabla^2 \bar{E} + \nabla(\nabla \cdot \bar{E});$$

despejando al laplaciano de \bar{E} se obtiene:

$$\langle \epsilon \rangle \nabla^2 \bar{E} = \langle \epsilon \rangle \nabla(\nabla \cdot \bar{E}) + \langle \epsilon \rangle \frac{\partial \nabla \times \bar{B}}{\partial t}. \quad (1.9)$$

Al hacer lo mismo con la ecuación (1.2)

$$\nabla_{\mathbf{x}} \bar{B} = \nabla_{\mathbf{x}} [\langle \mu \rangle + \delta \mu] \bar{H} = \langle \mu \rangle \nabla_{\mathbf{x}} \bar{H} + \nabla_{\mathbf{x}} [\delta \mu \bar{H}].$$

Al sustituir la ecuación (1.6) en esta última expresión se encuentra que:

$$\nabla_{\mathbf{x}} \bar{B} = \langle \mu \rangle \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} [\delta \mu \bar{H}]. \quad 1.10)$$

Sustituyendo la ecuación (1.10) en la ecuación (1.9) y la ecuación resultante en la ecuación (1.8) se encuentra:

$$\nabla^2 \bar{D} - \langle \varepsilon \rangle \langle \mu \rangle \frac{\partial^2 \bar{D}}{\partial t^2} = \langle \varepsilon \rangle \frac{\partial}{\partial t} \nabla_{\mathbf{x}} (\delta \mu \bar{H}) - \nabla_{\mathbf{x}} \nabla_{\mathbf{x}} (\delta \alpha \bar{E}). \quad 1.11)$$

De la ecuación (1.11) se observa que las fluctuaciones del medio son las causantes de que el haz incidente en la muestra sea dispersado por ésta; si el medio no presenta fluctuaciones, la ecuación (1.11) corresponde a una ecuación de onda sin fuentes y su solución es una onda plana que se propaga sin cambiar de dirección.

Suponiendo ahora que las fluctuaciones del medio cumplen con $\delta \mu \ll \delta \varepsilon$, " es decir, el medio es mucho menos magnetizable que polarizable, tal como sucede en la mayoría de los líquidos" (tolueno, decano, agua, etc.), se tiene entonces que la ecuación (1.11) se expresa como:

$$\nabla^2 \bar{D} - \langle \varepsilon \rangle \langle \mu \rangle \frac{\partial^2 \bar{D}}{\partial t^2} = -\nabla_{\mathbf{x}} \nabla_{\mathbf{x}} (\delta \alpha \bar{E}). \quad 1.12)$$

Como esta es una ecuación de onda, el término $\langle \varepsilon \rangle \langle \mu \rangle$ corresponde al cuadrado del inverso de la rapidez (C_M) del haz dispersado en el medio, por lo que la ecuación (1.12) se puede reescribir como:

$$\nabla^2 \bar{D} - \frac{1}{C_M^2} \frac{\partial^2 \bar{D}}{\partial t^2} = -\nabla_{\mathbf{x}} \nabla_{\mathbf{x}} (\delta \alpha \bar{E}). \quad 1.13)$$

El vector de desplazamiento eléctrico se puede expresar como la suma de las contribuciones del medio dispersor \bar{D}_1 y sin el medio dispersor \bar{D}_2 , es decir $\bar{D} = \bar{D}_1 + \bar{D}_2$, donde \bar{D}_2 cumple con la ecuación (1.13) sin fuentes, es decir:

$$\nabla^2 \bar{D}_0 - \frac{1}{C_M^2} \frac{\partial^2 \bar{D}_0}{\partial t^2} = 0.$$

La ecuación (1.13) se puede reescribir entonces como :

$$\nabla^2 \bar{D}_1 - \frac{1}{C_M^2} \frac{\partial^2 \bar{D}_1}{\partial t^2} = -\nabla_X \nabla_X (\delta \epsilon \bar{E}) \quad (1.14)$$

La solución de la ecuación (1.14) se encuentra utilizando la función de Green [7], ver Apéndice 3, cuya solución es :

$$\bar{E}_1(\bar{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0(1 + \langle \chi_s \rangle + \delta\chi_s)} \nabla_X \nabla_X \int \int \epsilon_0 \delta\chi_s(\bar{r}', t') \bar{E}(\bar{r}', t') \frac{\delta(t' - t + \frac{|\bar{r} - \bar{r}'|}{C_M})}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' dt'. \quad (1.15)$$

Se considerará que :

1) El campo incidente \bar{E}_0 es mucho mayor que el campo dispersado \bar{E}_1 , tal como ocurre en los fenómenos de dispersión cuando el medio no absorbe la(s) frecuencia (s) de la onda electromagnética incidente; así que se puede aproximar $\bar{E} = \bar{E}_0 + \bar{E}_1 \approx \bar{E}_0$.

2) El tamaño del volumen iluminado (volumen de interacción de la muestra con la onda electromagnética incidente), es pequeño comparada con la distancia que hay entre la muestra y el punto de observación, esto quiere decir que: $|\bar{r}| \gg |\bar{r}'|$ de donde :

$$\frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} = \frac{1}{r(1 + \frac{r'^2 - 2\bar{r} \cdot \bar{r}'}{r^2})^{1/2}} \approx \frac{1}{r(1 + \frac{1}{2}(\frac{r'^2}{r^2} - \frac{2\bar{r} \cdot \bar{r}'}{r^2}))} \approx \frac{1}{r}.$$

Esta aproximación se denomina de campo lejano. En general el volumen iluminado tiene un tamaño aproximado de 1mm³, mientras que la distancia de este al punto de observación (detector) es de 1m, por lo que experimentalmente se cumple la aproximación de campo lejano.

3) Las fluctuaciones del medio son mucho menores que su valor promedio, es decir, $\delta\chi_e \ll \langle \chi_e \rangle$, lo cual es cierto si se está lejos del punto crítico de la muestra que se estudie. Así:

$$\frac{1}{\epsilon_o(1 + \langle \chi_e \rangle + \delta\chi_e)} = \frac{1/\langle \chi_e \rangle}{\epsilon_o(1 + 1/\langle \chi_e \rangle + \delta\chi_e/\langle \chi_e \rangle)} \approx \frac{1}{\epsilon_o(1 + \langle \chi_e \rangle)} = \frac{1}{\langle \epsilon \rangle}$$

4) El haz incidente es coherente, monocromático y linealmente polarizado, tal como ocurre con la radiación láser, por lo que el campo incidente se puede escribir como :

$$\vec{E}_o = E \hat{n}_i e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

donde \vec{k}_i es el vector de onda incidente, \hat{n}_i el vector unitario de polarización y ω , la frecuencia incidente del láser.

5) Los modos normales de oscilación del sistema tienen una frecuencia mucho menor a la frecuencia de la luz incidente, siendo el intervalo de frecuencias característico $\omega \approx 10^{10} \text{ Hz} - 10^{12} \text{ Hz}$, en líquidos.

Tomando en cuenta estas consideraciones el campo eléctrico dispersado está dado por :

$$\vec{E}_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\langle \epsilon \rangle} \nabla_x \nabla_x \int \delta\chi_e(\vec{r}', t') E_i \cdot \hat{n}_i e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r}' - \omega t')} \delta(t' - t + (r - \vec{r} \cdot \vec{r}')/C_m) d\vec{r}' dt' \quad 1.16)$$

La expresión del campo eléctrico dispersado será conveniente estudiarla en el espacio de momentos \vec{q} , donde $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ es la diferencia entre el vector de onda incidente y el vector de onda dispersado. puesto que esta descripción involucra directamente la geometría del experimento. Para poder lograr dicha descripción, hay que definir la relación de las fluctuaciones de la susceptibilidad eléctrica en el espacio temporal con respecto al espacio de frecuencias y momentos \vec{q} via la transformada de Fourier.

$$\delta\chi_e(\vec{r}, t) = \int \delta\chi_e(\vec{r}, \omega) e^{-i(\omega t)} d\omega. \quad 1.17)$$

$$\delta\chi_e(\vec{q}, t) = \int \delta\chi_e(\vec{r}, t) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r})} d\vec{r}. \quad 1.18)$$

Al sustituir la ecuación (1.17) en (1.16) y evaluar la integral aprovechando la propiedades de integración de la delta de Dirac con respecto a t' se tiene que :

$$\bar{E}_i(\bar{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} \nabla_x \nabla_x \int d\omega \int \delta^3 \chi_e(\bar{r}', \omega) E_i \cdot \hat{n}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \bar{r}' - i(\omega + \omega_i)(t - (r - r')/C_M)} d\bar{r}' dt'. \quad (1.19)$$

Haciendo que $\omega_f = \omega_i + \omega$ y $\bar{k}_f = \frac{\omega_f}{C_M} \hat{r}$, donde \hat{r} es el vector unitario en la dirección de observación; es decir, en la dirección que une el origen del volumen dispersor y el detector,

El vector \bar{q} se representa en la Figura 1.1

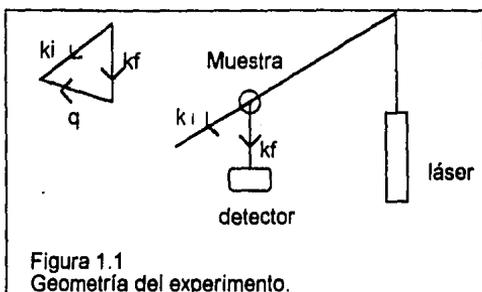


Figura 1.1
Geometría del experimento.

Como se ha supuesto que las frecuencias de los modos normales de oscilación del sistema son mucho menores que la frecuencia incidente se tiene que:

$k_f = \frac{\omega_i + \omega}{C_M} \approx \frac{\omega_i}{C_M} = k_i$ y $\bar{k}_f = k_i \hat{r}$. Esto se conoce como aproximación cuasielástica de la dispersión.

Al sustituir las expresiones anteriores en la ecuación (1.19) se tiene que

$$\bar{E}_i(\bar{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} E_i \int d\omega \nabla_x \nabla_x \hat{n}_i e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \bar{r}')} \int \delta^3 \chi_e(\bar{r}', \omega) e^{i(\bar{q} \cdot \bar{r}' - \omega t')} d\bar{r}'. \quad (1.20)$$

Al expresar a \hat{n} en coordenadas esféricas se tiene que: $\hat{n} = \cos\theta\hat{e}_z + \sin\theta\hat{e}_\theta + c\hat{e}_\varphi$

$$\nabla \times \nabla \times \hat{n} e^{i(\vec{k}_f \cdot \vec{r})} \approx -k_f^2 \sin\theta \hat{e}_\theta + c \hat{e}_\varphi$$

$$\hat{n}_i \times \vec{k}_f = k_f \sin\theta \hat{e}_\varphi$$

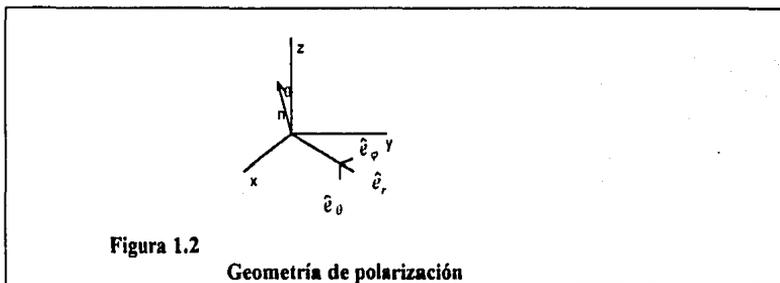


Figura 1.2

Geometría de polarización

Se tiene que $\hat{e}_\theta \times \hat{e}_\varphi = -\hat{e}_\theta$, de donde se tiene que $\vec{k}_f \times \hat{n} \times \vec{k}_f = -k_f^2 \sin\theta \hat{e}_\theta$ al sustituir la expresión encontrada para el rotacional en la ecuación (1.20) y recordando que $\omega_f = \omega_i + \omega$ se tiene que:

$$\vec{E}_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} E_i k_f^2 \sin\theta (-\hat{e}_\theta) e^{i(\vec{k}_f \cdot \vec{r} - \omega_f t)} \int \delta\chi_s(\vec{r}', t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \quad (1.21)$$

sustituyendo la ecuación (1.17) en la ecuación (1.21) y aprovechando el hecho de que $\vec{k}_f = k_f \hat{r}$ se obtiene:

$$\vec{E}_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} E_i k_f^2 \sin\theta (-\hat{e}_\theta) \frac{1}{r} e^{i(k_f r - \omega_f t)} \int \delta\chi_s(\vec{r}', t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \quad (1.22)$$

o bien

$$\vec{E}_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\langle \epsilon \rangle} \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} E_i k_f^2 \sin\theta (-\hat{e}_\theta) \frac{1}{r} e^{i(k_f r - \omega_f t)} \delta\chi_s(\vec{q}, t) \quad (1.23)$$

La expresión (1.23) describe al campo eléctrico dispersado por la muestra. Dicho campo es de la misma naturaleza que el campo eléctrico incidente, ya que el factor $\frac{1}{r} e^{i(k_f r - \omega_f t)}$

representa una onda esférica monocromática coherente, pero modulada en fase por las fluctuaciones de la susceptibilidad eléctrica siendo el factor de modulación $e^{i(\tilde{q}r)}$. Esta onda viaja hacia el exterior emanando de una fuente puntual, por lo que la dispersión es radial y en todas direcciones. De aquí se observa también, como ya se mencionó anteriormente, que la onda incidente se propaga sin ser dispersada si el medio no presenta fluctuaciones. También se observa que la amplitud del campo dispersado depende del ángulo de polarización θ y de la frecuencia del haz incidente.

Si se desea ahora corroborar la ecuación (1.23) con un experimento de dispersión de luz surgirán algunas complicaciones:

a) El campo dispersado oscila con una frecuencia aproximada de 3.5×10^{13} Hz; aún no hay electrómetro capaz de medirlo, por lo que se tendrá que calcular la intensidad del campo eléctrico o alguna otra relación que dependa del cuadrado del campo eléctrico (correlación de intensidades), para que el resultado pueda ser medido por un detector de intensidad o potencia luminosa (fotomultiplicador.)

b) El comportamiento de las fluctuaciones en la susceptibilidad eléctrica no puede ser especificado de las relaciones anteriores, por lo que se tendrá que hacer un modelo del medio para poder describirlas.

1.2 Correlación de intensidades del campo eléctrico dispersado.

Del teorema de Poynting [6] se tiene que la energía que propaga una onda electromagnética viaja en la dirección $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$. El promedio temporal del vector de Poynting sobre un periodo de oscilación es la irradiancia. Para una onda del tipo

$\vec{E}_e = E_i \cdot \hat{n}_i e^{i(k_i r - \omega t)}$, está dada por :

$$I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} E_i E_i^*$$

Si se calcula la irradiancia del campo dispersado, su valor será nulo ya que el promedio temporal de las fluctuaciones es cero, por lo que se calculará la función de correlación del campo eléctrico dispersado. La correlación de una cantidad $A(t)$, se define como:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t')A(t' + \tau) dt'$$

Al utilizar la ecuación (1.23) se tiene que la correlación del campo eléctrico dispersado está dado por :

$$I_1 = \langle \bar{E}_x(\bar{r}, 0) \cdot \bar{E}_x^*(r, t) \rangle = \frac{k_f^4 \sin^2 \theta E_r^2}{(4\pi)^2} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right) e^{-i(\omega_0 t)} \langle \delta^* \chi_x(\bar{q}, 0) \delta \chi_x(\bar{q}, t) \rangle. \quad 1.24)$$

Esta es la función de correlación heterodina [3].

Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, los detectores miden la intensidad de campo eléctrico, por lo que la cantidad importante a calcular es la correlación de las intensidades de campo eléctrico. Calculando esta cantidad a partir de la ecuación (1.23) se tiene que:

$$I_2 = \langle (\bar{E}_x(\bar{r}, 0) \cdot \bar{E}_x^*(r, t)) (\bar{E}_x(r, t) \cdot \bar{E}_x^*(r, t)) \rangle = \left[\frac{k_f^4 \sin^2 \theta E_r^2}{(4\pi)^2} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right) \right]^2 \langle |\delta^* \chi_x(\bar{q}, 0)|^2 |\delta \chi_x(\bar{q}, t)|^2 \rangle \quad 1.25)$$

Esta es la función de correlación homodina [3].

1.3 Modelo de moléculas esféricas independientes.

Experimentalmente, la función que se puede medir en el laboratorio es la correlación de la intensidad del campo eléctrico dispersado I_2 ; esta función depende de las fluctuaciones del medio, y para poder determinar el carácter funcional de dichas fluctuaciones, se tendrá que hacer un modelo del medio. El modelo que se estudia en esta tesis es un modelo de partículas esféricas, las cuales están en solución dentro de un medio. Suponemos los siguientes puntos:

- a) El sistema es isotrópico y de respuesta lineal.
- b) Las partículas se mueven en un medio continuo.
- c) Las partículas que dispersan la luz son esféricas, y presentan movimientos aleatorios en el medio.
- D) La susceptibilidad eléctrica de las partículas que dispersan la luz es mucho mayor que la de las moléculas del medio.

De la condición d) y c) se tiene que la luz dispersada por el conjunto de partículas en el volumen iluminado, será la superposición de las amplitudes dispersadas por cada partícula, sin tomar en cuenta la contribución del medio. Puesto que las partículas dispersoras se mueven aleatoriamente, las amplitudes dispersadas por éstas también lo serán.

Además se hará la hipótesis que las partículas del medio siguen un movimiento Browniano no deslizante [8] (stick boundary condition), por lo que el coeficiente de difusión de estas partículas está dado por la relación de Stokes-Einstein.

$$D = \frac{K_B T}{3 \pi \eta \phi} \tag{1.26}$$

Donde K_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura del sistema, η la viscosidad del medio y ϕ el diámetro de las partículas. Ver Apéndice 2.

La luz será dispersada sólo cuando incida en una partícula, de esta manera se tiene que las fluctuación en la susceptibilidad eléctrica sólo contribuye cuando el haz incide sobre alguna partícula del volumen iluminado ya que el medio se vuelve inhomogéneo para el haz incidente.

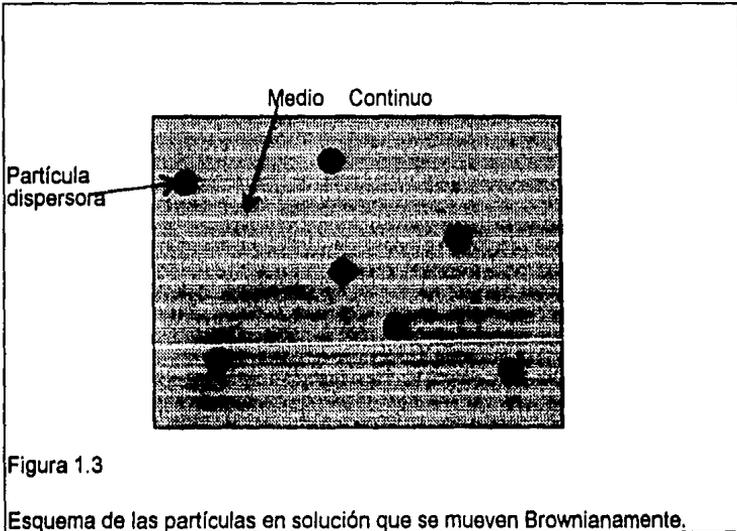


Figura 1.3

Esquema de las partículas en solución que se mueven Brownianamente.

La fluctuación en la susceptibilidad eléctrica está dada [3] por:

$$\delta\chi_e(\bar{F}, t) = \chi_e \sum_{j=1}^m \delta(\bar{F} - \bar{F}_j(t)),$$

o bien en el espacio de momentos

$$\delta\chi_e(\bar{q}, t) = \chi_e \sum_{j=1}^m B_j e^{iq \cdot r_j(t)}, \quad (1.27)$$

donde m es el número total de partículas dispersoras en el sistema.

$B_j = 1$ si la partícula dispersora se encuentra dentro del volumen iluminado $B_j = 0$ si la partícula dispersora se encuentra fuera del volumen iluminado. De esta manera sólo se toman en cuenta las partículas iluminadas por el haz incidente dentro de dicha región. Al calcular la correlación de las fluctuaciones de la susceptibilidad eléctrica, utilizando la ecuación (1.27), se tiene que:

$$\langle \delta\chi_e(\bar{q}, 0), \delta\chi_e(\bar{q}, t) \rangle = \chi_e^2 \left\langle \sum_{j=1}^m B_j(t) B_j(0) e^{iq \cdot (r_j(t) - r_j(0))} \right\rangle$$

La escala de tiempo de los términos B_j está relacionada con el tiempo que tarda en salir del volumen iluminado una partícula dispersora. Este tiempo se puede expresar como $t_1 = \frac{a^2}{D}$, donde a corresponde a el tamaño característico del volumen iluminado, que generalmente

cumple con $a < 1\text{mm}$. Las dimensiones del coeficiente de difusión son: $[D] = \frac{[L^2]}{[t]}$, por lo que la cantidad temporal que relaciona a \bar{q} y el coeficiente de difusión está dado por

$t_2 = \frac{1}{q^2 D}$. De esta manera se tiene que: $\frac{t_1}{t_2} = (qa)^2$; al evaluar esta cantidad para un láser de iones de argón y un volumen iluminado de 1mm^3 (cúbico), se tiene que:

$$\frac{t_1}{t_2} = (1 \times 10^{-3} \text{m})^2 \left(\frac{2\pi}{515 \times 10^{-9} \text{m}} \right)^2 = 1.2 \times 10^9, \quad \text{por lo que la escala de tiempo que domina a}$$

las B_j es mucho mayor que la de la exponencial ya que su argumento depende de q . Así que las variables son estadísticamente independientes ya que éstas tienen escalas de tiempo distintas y su correlación, se puede entonces separar. Si se supone además que ninguna partícula dispersora sale del volumen iluminado durante el experimento se tiene que:

$$\langle \delta \chi_s(\bar{q}, 0), \delta \chi_s(\bar{q}, t) \rangle = \chi_s^2 \left\langle \sum_{j=1}^N B_j(0) \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\bar{q}(\bar{r}_j(t) - \bar{r}_j(0))} \right\rangle \right\rangle,$$

donde N es el total de partículas dispersoras dentro del volumen iluminado. Si se llama a

$$F_s = \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\bar{q}(\bar{r}_j(t) - \bar{r}_j(0))} \right\rangle,$$

se tiene que:

$$\langle \delta \chi_s(\bar{q}, 0), \delta \chi_s(\bar{q}, t) \rangle = \chi_s^2 \langle N \rangle F_s \quad 1.28)$$

Sea G_s la transformada de Fourier de F_s , se tiene entonces que:

$$\begin{aligned} G_s(\bar{R}, \bar{r}) &= \left\langle \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\bar{q}(\bar{r}_j(t) - \bar{r}_j(0))} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{R}} d\bar{q} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\bar{q}(\bar{R} - (\bar{r}_j(t) - \bar{r}_j(0)))} d\bar{q} \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\bar{R} - (\bar{r}_j(t) - \bar{r}_j(0))) \right\rangle \end{aligned}$$

G_s es la función de correlación propia de Van Hove [9], la cual representa la probabilidad de que una partícula que se encontraba inicialmente en el origen se encuentre en la posición \bar{R} , al tiempo t.

La función propia de van Hove tiene un valor inicial finito en el instante inicial, para después tender a cero cuando t es muy grande, lo cual indica que G_s se está difundiendo.

$$G_s(\bar{R}, 0) = \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\bar{R}) \right\rangle = N \delta(\bar{R}),$$

$$G_s(\bar{R}, t \rightarrow \infty) = \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\bar{R} - (\bar{r}_j(\infty) - \bar{r}_j(0))) \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\bar{R} - \bar{r}_j(\infty)) \right\rangle$$

la densidad local del sistema se define como:

$$\rho(\bar{R}) = \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\bar{R} - \bar{r}_j(t)) \right\rangle,$$

pero para un líquido, la densidad local se puede escribir como el producto de la densidad de bulto ρ , por la función de distribución de pares $g(\bar{R})$.

Por lo que la función de correlación propia de Van Hove cuando el tiempo tiende a infinito se puede escribir como la densidad local en un tiempo t infinito, la que a su vez será el producto de la densidad de bulto por la función de correlación de pares, de donde:

$$G_s(\bar{R}, t \rightarrow \infty) = \rho g(\bar{R} - \bar{r}_j(\infty)) = \frac{N}{V(\infty)} = 0,$$

ya que de la teoría de líquidos, la función de distribución de pares tiende a uno para valores grande de su argumento, es decir $g(\bar{R} - r_j(\infty)) = 1$, y la densidad de bulto es cero ya que para un tiempo infinito el volumen que ocupan las partículas es también infinito.

De esta manera se tiene que G_s indica que la partícula se está moviendo y alejando cada vez más. En el sistema no se consideran ni fuentes ni sumideros de partículas, ni fuerzas externas que actúen sobre el sistema. por lo que el único mecanismo que puede provocar el movimiento de las partículas es el de difusión, así que G_s debe cumplir una ecuación de difusión. Se tiene entonces que:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s(\bar{R}, t) = D \nabla^2 G_s(\bar{R}, t) \quad (1.29)$$

Al obtener la transformada de Fourier de la ecuación (1.29) se tiene que :

$$\frac{\partial}{\partial t} F_s = -Dq^2 F_s \text{ por lo tanto } F_s = e^{-Dq^2 t} \quad (1.30)$$

Al sustituir la ecuación (1.30) en la ecuación (1.28) y ésta a su vez en la ecuación (1.24) se obtiene que la correlación del campo eléctrico dispersado, esta dado por:

$$I_1 = \langle \bar{E}_s(\bar{r}, 0) \cdot \bar{E}_s^*(r, t) \rangle = \frac{k_f^4 \text{sen}^2 \theta F_s^2}{(4\pi r)^2} \left(\frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} \right) \chi_s^2 e^{i(\omega t)} \langle N \rangle e^{-Dq^2 t} \quad (1.31)$$

Puesto que las amplitudes del campo dispersado son cantidades aleatorias, se cumple la relación de Sigert, [10], ver Apéndice 1. La relación de Sigert esta descrita por:

$$I_2(\bar{F}, t) = |I_1(\bar{F}, t)|^2 + |I_1(0)|^2 \tag{1.32}$$

Sustituyendo la ecuación (1.31) en la ecuación (1.32) se encuentra que la correlación de intensidades del campo eléctrico dispersado está dada por:

$$I_2 = \left[\frac{k_f^4 \text{sen}^2 \theta E_i^2}{(4\pi r)^2} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right) \chi_e^2 \langle N \rangle \right]^2 (e^{-2Dq^2 t} + 1). \tag{1.33}$$

La ecuación (1.33) se puede determinar experimentalmente, ya que los detectores son proporcionales a la intensidad del campo eléctrico [12],[13], y del valor del argumento de la ecuación (1.33), se podrá medir el coeficiente de difusión de las partículas que dispersan la luz.

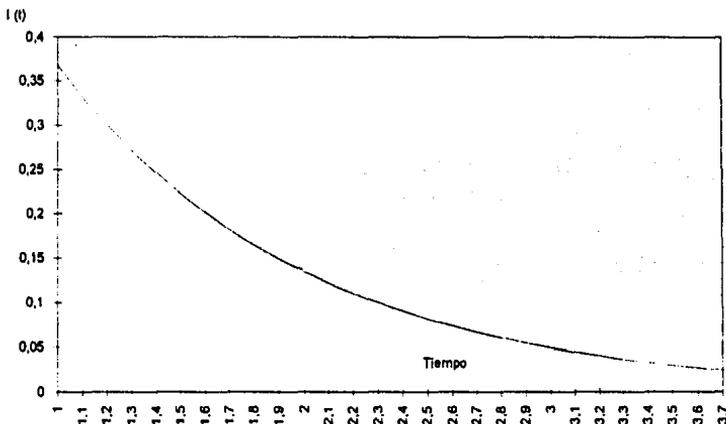


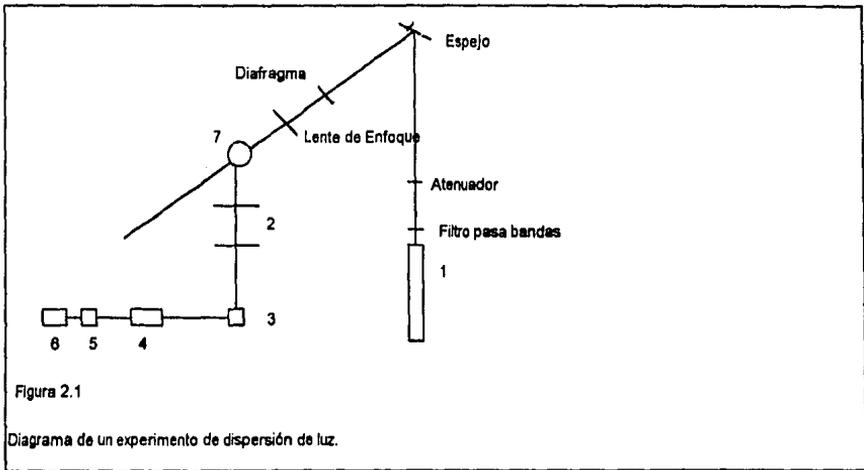
Figura 1.4
Gráfica de la función de correlación de intensidades del campo eléctrico dispersado en el espacio temporal.

CAPÍTULO 2

MÉTODO DE LA MEDIDA.

En el Capítulo anterior se dedujo la ecuación de la correlación de intensidades del campo eléctrico, la cual depende del coeficiente de difusión de las partículas que dispersan la luz. En este Capítulo, se describen en forma general, los detalles del método para poder medir el coeficiente de difusión de un sistema de partículas en solución, mediante la técnica de correlación de fotones.

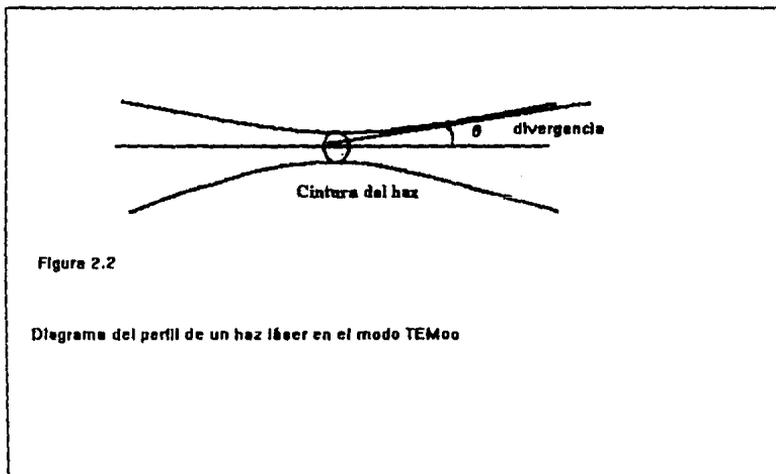
El esquema detallado de un experimento de dispersión de luz se muestra a continuación. Ver Figura 2.1.



1. Láser de iones de argón.
2. Sistema de captura de haz dispersado.
3. Fotomultiplicador
4. Amplificador discriminador.
5. Correlador.
6. Procesamiento de datos
7. Baño térmico y celda.

2.1 La Fuente de Luz.

El análisis teórico de la dispersión de la luz realizado en el Capítulo anterior, ha supuesto que el haz incidente a la muestra es unidireccional, monocromático coherente, continuo y polarizado. La radiación que satisface mejor las condiciones anteriores es la radiación láser [13], ya que dicha radiación es unidireccional, monocromática, coherente y continua, hay otras fuentes de luz como lo son las lámparas de sodio y de mercurio, pero éstas, no son unidireccionales ni coherentes. Del Capítulo 1, se tiene que la radiación incidente a la muestra, debe satisfacer la condición de que su frecuencia sea mucho mayor a la frecuencia de los modos normales de oscilación de sistema, es decir $\omega_i \gg \omega$ dónde $\omega \approx (10^{10} - 10^{12}) \text{ Hz}$ (líquidos). Existen una gran variedad de láseres que cumplen con las condiciones anteriores en la región del visible y ultravioleta del espectro electromagnético. En el visible existen por ejemplo los láseres de he-ne, colorante (rodamina), kriptón, argón, etc, [24]. En el ultravioleta existen los láseres exímeros [25]. En particular yo no hice ninguna elección del láser que radia la muestra, pero se que por razones obvias de alineación decidió utilizar un láser en la región del visible. El láser de helio-neón es de baja potencia (miliwatts), el de colorante necesita ser bombeado por otro láser y el de kriptón presenta pocas líneas en el visible. Por esta razón se eligió un láser de iones de argón [11], para realizar el experimento, el cual es continuo y tiene una divergencia de 0.69 mrad. y una anchura de haz sin enfocar de 1.25 mm. para la emisión unimodal (TEM₀₀) y una potencia de 2 watts. Ver Figura 2.2

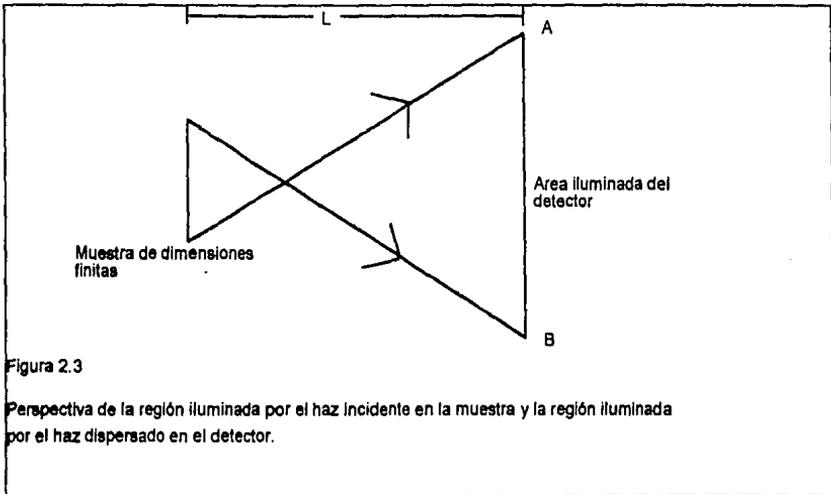


El principio de funcionamiento de un láser se describe en el Apéndice 4.

El láser utilizado en este arreglo fue un láser continuo de argón (Spectra-Physics) modelo 168, de 2 watts de potencia.

2.2 SISTEMA DE CAPTURA DEL HAZ DISPERSADO.

En el capítulo anterior se encontró que la ecuación del campo dispersado, ecuación (1.23), corresponde a una onda esférica que se propaga de una fuente puntual hacia el exterior de ésta. Experimentalmente aquí surge un problema: el haz nunca se va a poder concentrar en un sólo punto ya que la difracción de éste lo impide [24], de donde, la luz que recibe el fotomultiplicador no es de una fuente puntual, tal como se ha supuesto en el Capítulo 1. El problema a resolver es el siguiente: se tiene una fuente con dimensiones distintas de cero que ilumina el área del detector, las cuales están separadas una distancia L . Ver Figura 2.3

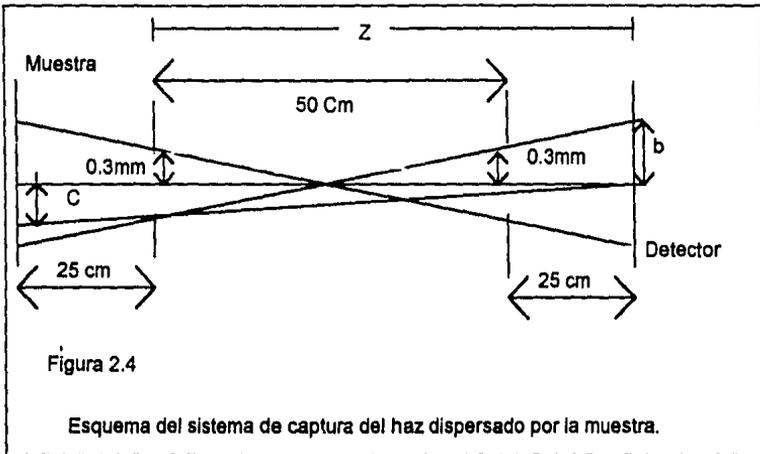


La pregunta a contestar es ¿de qué dimensiones debe ser el área iluminada en el detector para que en cualesquiera dos puntos iluminados, la correlación de los campos $\langle \bar{E}(a)\bar{E}(b) \rangle$ no decaiga considerablemente?, ya que de otra forma la correlación $\langle \bar{E}(a)\bar{E}(b) \rangle \approx 0$ y se confundiría con el ruido intrínseco del detector. El resultado de dicho análisis conduce a que el tamaño del área iluminada para que haya correlación entre los campos está dada [3], por :

$$A_{\text{coh}} \approx \frac{\lambda^2}{\Omega}$$

donde Ω es el ángulo sólido subtendido por la fuente en el detector y λ es la longitud de onda incidente, al realizar el experimento se debe asegurar que el área iluminada en el detector sea de las dimensiones del área de coherencia.

Para poder garantizar esto, al sistema de captura se le colocaron 2 orificios de 0.6mm de diámetro llamados pinholes. Ver Figura 2.4



El radio del área que subtiende el ángulo sólido del detector a la muestra es C. De la Figura (2.7) se tiene que:

$$C = \frac{r_p}{Z} \times l m = \frac{0.3 \times 10^{-3} m}{75.0 \times 10^{-2} m} \times 1 m = 0.4 mm.,$$

donde r_p es el radio del pinhole, y D la distancia del detector al pinhole l. El ángulo sólido iluminado del detector a la muestra está dado por:

$$\Omega = \frac{\pi C^2}{l^2} = \frac{\pi(0.4 \times 10^{-3} m)^2}{(1m)^2}.$$

El área de coherencia del problema es:

$$A_{\text{coh}} \approx \frac{\lambda^2}{\Omega} = \frac{(514.5 \times 10^{-9} \text{ m})^2 (1 \text{ m})^2}{\pi(0.4 \times 10^{-3} \text{ m})^2} = 5.27 \times 10^{-7} \text{ m}^2.$$

De la Figura 2.7 se tiene que el radio de la región iluminada en el detector esta dada por b donde:

$$b = \frac{(0.3 \text{ mm})(0.5 \text{ m})}{(0.25 \text{ m})} = 0.6 \text{ mm}$$

El área iluminada en el detector será entonces:

$$A_u = \pi b^2 = \pi(0.6 \times 10^{-3} \text{ m})^2 = 1.14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

De esta manera, el número de áreas de coherencia N esta dado por: $N = \frac{A_u}{A_{\text{coh}}} = 2.14.$

El área iluminada en el detector es 2 veces más grande que el área de coherencia del problema. De esta manera se garantiza, que la correlación del campo eléctrico en el área iluminada del detector para cualquiera dos puntos distintos de éste, sea distinta de cero, garantizándose así, poca contribución de ruido provocado por la geometría del arreglo de captura del haz incidente en el experimento.

2.3 EL FOTOMULTIPLICADOR

Los fotomultiplicadores son detectores de luz que funcionan bajo el principio del efecto fotoeléctrico, es decir, si ν es la frecuencia del fotón incidente y W la función de trabajo del material, el electrón emitido por el fotón incidente en dicho material fotoemisivo tendrá una energía cinética dada por: $K = h\nu - eW$. Ver Figura 2.5

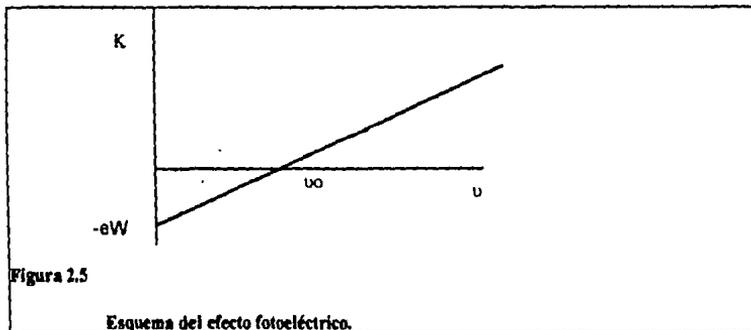


Figura 2.5

Esquema del efecto fotoeléctrico.

Hay que recordar que el fotón incidente debe tener una frecuencia mayor a eW para que se emita un fotoelectrón, esto define una frecuencia de corte debajo de la cual, no se emitirán fotoelectrones. Si el fotón incidente tiene una frecuencia mayor a la frecuencia de corte, el número de fotoelectrones emitidos por el material fotoemisor será proporcional al número de fotones incidentes, por lo que la corriente obtenida de los fotoelectrones es proporcional a la intensidad de la luz incidente. Este hecho es de suma importancia ya que en el análisis teórico se supuso que la corriente de salida del fotomultiplicador es proporcional a la intensidad de la luz incidente en éste.

En realidad cada fotón incidente que tenga una frecuencia mayor a la frecuencia de corte no siempre emitirá un fotoelectrón, sino que habrá una razón del número de fotoelectrones emitidos al número de fotones incidentes; a ésta razón se le conoce como eficiencia cuántica del material fotoemisor y está definida por:

$$G = \frac{\text{Número de Fotoelectrones}}{\text{Número de Fotones Incidentes}}$$

En general G es pequeña y sus valores promedios para la mayoría de los materiales fotoemisivos son del 10% al 20% [12].

Los materiales fotoemisivos comunmente utilizados en la región del visible son el K_2CsSb , $CsNa_2KSb$ y $Bi-Ag-O-Cs$. Los fotoelectrones emitidos por el material fotoemisor son pocos, por lo que hay que amplificar la corriente que será procesada; lo cual se logra enfocando los fotoelectrones, mediante un potencial electrostático hacia paredes, que por la colisión de estos en dichas paredes emitirán una serie de electrones secundarios; denominadas dinodos y están hechas generalmente de $BeCu$ y $SbCs$. En general dichos materiales tienen una ganancia de 5, es decir, por cada fotoelectrón incidente se emiten 5 electrones secundarios, los cuales son a la vez enfocados por un nuevo potencial hacia otro dinodo que emitirá a su vez otra serie de electrones secundarios. De esta manera se amplifica la señal incidente teniéndose a su salida una señal amplificada analógica siendo la ganancia total del sistema $GT = GN_g^n$, donde N es el número de fotones incidentes al fotomultiplicador, n el número de dinodos del fotomultiplicador y g la ganancia.

El tiempo de respuesta de un fotomultiplicador, es el tiempo que tarda un fotoelectrón desde su instante de emisión, hasta su llegada al ánodo. Éste tiempo depende del número de dinodos que tenga el fotomultiplicador, del potencial al que estén sometidos los dinodos y del material de que estén contruidos los dinodos. El tiempo de respuesta de un fotomultiplicador en general es de nanosegundos.

Los fotomultiplicadores presentan una señal de salida que no está relacionada con ninguna señal de entrada, la cual se conoce como corriente oscura [13] y se expresa de la siguiente manera:

$$i_D = AT^2 \exp\left(\frac{eW}{K_B T}\right),$$

donde A es el área del material fotoemisivo, T la temperatura de dicho material y K_B la constante de Boltzmann.

El laboratorio de espectroscopía de Rayleigh-Billouin del IFUNAM, cuenta para la realización del experimento con un fotomultiplicador de alta eficiencia cuántica en la región del visible, de alta ganancia, de tiempo de respuesta corto y poca área de material fotoemisivo. El fotomultiplicador que se utilizó en este arreglo fue un fotomultiplicador Thorn -Emi, serie S-20 y modelo 9824.

2.4 AMPLIFICADOR -DISCRIMINADOR DE SEÑAL.

La corriente de salida del fotomultiplicador es pequeña, del orden de μA , por lo que hay que amplificar dicha corriente antes de ser procesada; la amplificación debe hacerse en el mismo intervalo de tiempo en que se generan los pulsos de corriente en el fotomultiplicador, ya que de otra manera se perderá información en la etapa de la amplificación. La señal que otorga el amplificador es discreta y de distintas amplitudes en voltaje. Los tiempos de muestreo del amplificador son de 20 nanosegundos. La señal que otorga el amplificador se representa en la Figura 2.6

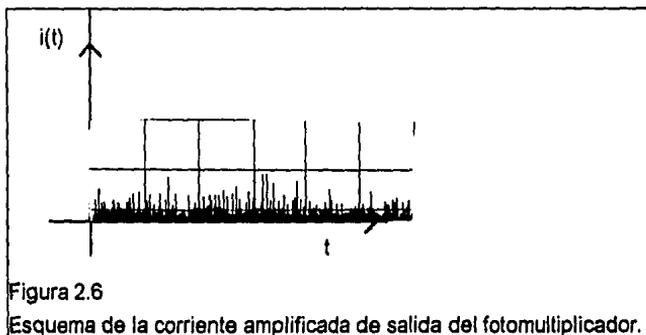
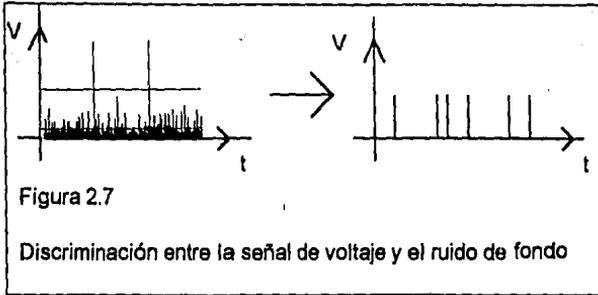


Figura 2.6

Esquema de la corriente amplificada de salida del fotomultiplicador.

Después de ser amplificada la señal del fotomultiplicador y convertida a voltaje se tendrá que diferenciar entre el ruido de fondo y la señal misma. Esto se logra mediante un discriminador TTL (transistor-transistor-logic) el cual convierte los picos de voltaje en una señal analógica cuya amplitud es constante y se encuentra dentro del intervalo de 3 a 5 volts. Ver Figura 2.7



En este caso el amplificador discriminador forma un mismo instrumento y el modelo utilizado en el arreglo fue el ALV-PM-PD [14].

2.5 EL CORRELADOR.

En el Capítulo anterior se ha mostrado que del valor del argumento de la función de correlación de intensidades del campo eléctrico dispersado, se puede obtener el coeficiente de difusión de partículas en solución. Por el principio de funcionamiento de los fotomultiplicadores dicha correlación de intensidades será proporcional a la correlación de corrientes de salida del fotomultiplicador de donde:

$$I_2 = \langle (\bar{E}^*(\bar{r}, 0) \cdot \bar{E}(\bar{r}, 0)) (\bar{E}^*(\bar{r}, t) \cdot \bar{E}(\bar{r}, t)) \rangle \approx \langle i(0) i(t) \rangle,$$

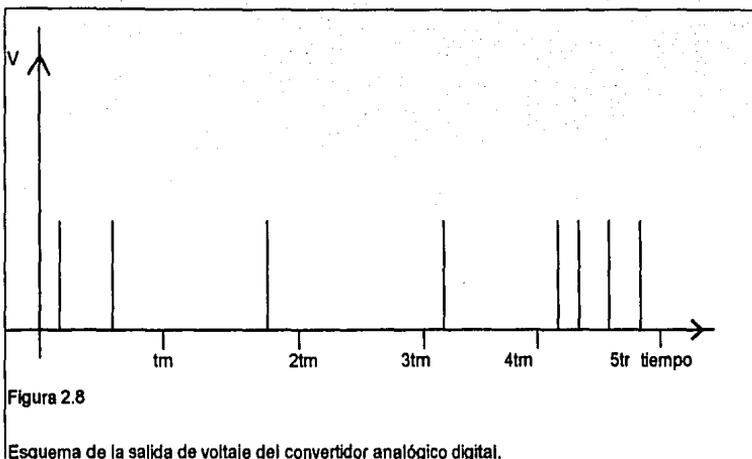
donde $i(t)$ es la corriente otorgada por el fotomultiplicador al tiempo t . Llamando

$$G_2'(t) = \langle i(0) i(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T i(t') i(t' + t) dt',$$

y aplicando la definición de la integral de Riemann, la correlación de corrientes se puede expresar como:

$$G_2'(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left[\lim_{J \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^J i(t_j') i(t_j' + t) \Delta t_j' \right]. \quad (2.1)$$

La salida del amplificador-discriminador tiene "unos" o "ceros" lógicos de voltaje. Ver Figura 2.8



En el tiempo de muestreo t_m , el correlador cuenta cuantos unos lógicos o picos de voltaje se encuentran dentro de un intervalo de muestreo, de modo que la corriente en el tiempo de muestreo $i(t_m)$ será igual al número total de unos lógicos o picos de voltaje de dicho intervalo.

El correlador guarda en un contador de registro la cantidad de picos contados, para cada intervalo de muestreo, para después correlacionarlos. El correlador a su vez tiene $K-1$ canales donde serán guardadas la correlación de $i(nt_m)$ donde n toma valores entre 1 a $K-1$ [15]; esto se hace de la siguiente forma.

De la ecuación 2.1) se tiene que adaptando la teoría al experimento:

$$G'_2(nt_m) = \frac{1}{T'} \sum_{j=1}^{K-1} i(jt_m) i((j+nt_m)t_m), \quad 3.2)$$

donde T' es el tiempo total del experimento. En el canal 1 se almacenará:

$$G'_2(t_m) = [i(t_m) i(2t_m) + i(2t_m) i(3t_m) + \dots + i((K-1)t_m) i(Kt_m)] t_m / T',$$

en el canal 2 se almacenará:

$$G'_2(2t_m) = [i(t_m) i(3t_m) + i(2t_m) i(4t_m) + \dots + i((K-2)t_m) i(Kt_m)] t_m / T'.$$

Así se efectuará hasta el último canal en el cual tiene valor $K-1$, siendo la correlación de este

$$G'_2((K-1)t_m) = [i(t_m) i(Kt_m)] t_m / T'.$$

De esta manera se obtiene la función de correlación para los diferentes canales del correlador. Ver Figura 2.9

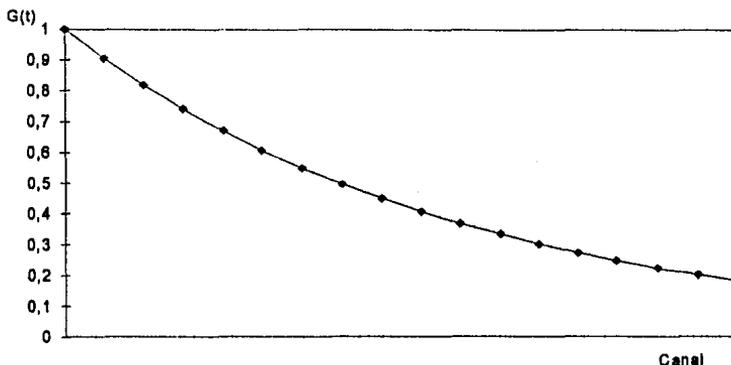


Figura 2.9
Gráfica de la función de correlación de corrientes respecto al canal.

El esquema correlador entonces se puede ver como se muestra a continuación. Ver Figura 2.10

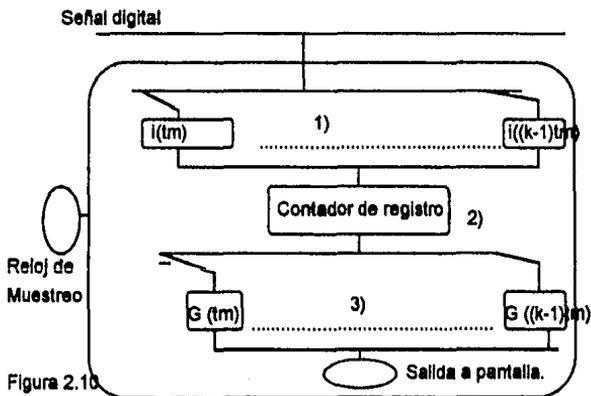


Figura 2.10

- 1) conteo de los "unos" lógicos
- 2) Correlación de los datos realizada por el contador de registro.
- 3) Correlación de los datos para los distintos intervalos de muestreo.

Es claro que el correlador funcionará mejor entre mayor sea el número de canales que este tenga y más rápida sea su velocidad de muestreo. Los correladores convencionales tienen 64 canales y su tiempo de muestreo es de 0.1 microsegundos.

El correlador que se utilizó en este arreglo es de 255 canales y su tiempo de muestreo es de 0.2 microsegundos (ALV) modelo ALV5000 [16].

Del análisis teórico se predice que la función de correlación de la luz dispersada por las partículas en solución es una exponencial decreciente; el correlador ajusta una exponencial decreciente a los datos obtenidos por éste. El argumento de la función ajustada por el correlador, es el cumulante, el cual es el dato más importante que otorga el correlador, ya que del mismo, se puede calcular directamente el coeficiente de difusión como se muestra a continuación. La ecuación que ajusta el correlador a la función de correlación es:

$$I_2 = c_1 e^{-2\Gamma t} + c_2 \quad (2.3)$$

donde c_1 y c_2 son constantes y Γ es el cumulante, cuyo intervalo en frecuencias es (10^{-10} Hz) .

Al igualar la ecuación (2.3) con su valor teórico ecuación (1.33), se tiene que los argumentos de la exponencial deben ser los mismos para que se cumpla la igualdad, por lo que:

$$Dq^2 = \Gamma. \quad (2.4)$$

De esta forma, del valor del cumulante, se mide el coeficiente de difusión de las partículas en solución, y al hacer la hipótesis de que éstas se mueven Brownianamente, se podrá conocer el diámetro hidrodinámico promedio de dichas partículas.

Al sustituir la expresión del coeficiente de difusión, de partículas que realizan un movimiento Browniano, ecuación (1.26), en la ecuación (2.4) se tiene que el diámetro hidrodinámico promedio de las partículas está dado por:

$$\phi = \frac{K_B T q^2}{3\pi\eta\Gamma} \quad (2.5)$$

De esta manera del ajuste que proporciona el correlador, se podrá obtener el coeficiente de difusión de las partículas en solución, y al hacer la hipótesis de que éstas se mueven Brownianamente, se podrá conocer el diámetro hidrodinámico promedio de dichas partículas.

2.6 RESOLUCIÓN DEL CORRELADOR.

Se ha expuesto que del valor de argumento de la función de correlación de la corriente se podrá medir el coeficiente de difusión de sistemas que se puedan modelar como partículas esféricas en solución. Pero para poder observar esto experimentalmente se debe cumplir que el proceso de difusión sea lo suficientemente lento como para que el término exponencial de la función de correlación de corrientes, no decaiga a cero en los primeros intervalos de muestreo. por lo que se debe cumplir que $Dq^2 (kt_m) < 1$, donde D es el coeficiente de difusión del sistema, q es el módulo de la diferencia de los vectores de onda incidente y dispersado, k es el número de canales del correlador y t_m es el tiempo de muestreo del correlador. Si $Dq^2 (kt_m) > 1$ la exponencial decaerá a cero en el intervalo n, antes del k-ésimo intervalo de muestreo; la contribución de los muestreos mayores o iguales que n no contribuirán a la correlación, ya que valdrán prácticamente cero. Esto se ve claramente de la información que almacenan los canales; por ejemplo, para el primer canal se tiene :

$$G'_2(t_m) = [i(t_m) i(2t_m) + i(2t_m) i(3t_m) + \dots + i((K-1)t_m) i(Kt_m)] t_m / T'$$

Si el proceso decae a cero en el e-nésimo intervalo de muestreo, $i(nt_m), i((n+1)t_m), \dots, i(kt_m)$ serán cero, por lo que no se podrá medir el coeficiente de difusión con información en todos los intervalos de muestreo si se cumple la relación $Dq^2 (kt_m) > 1$. Ver Figura 2.11

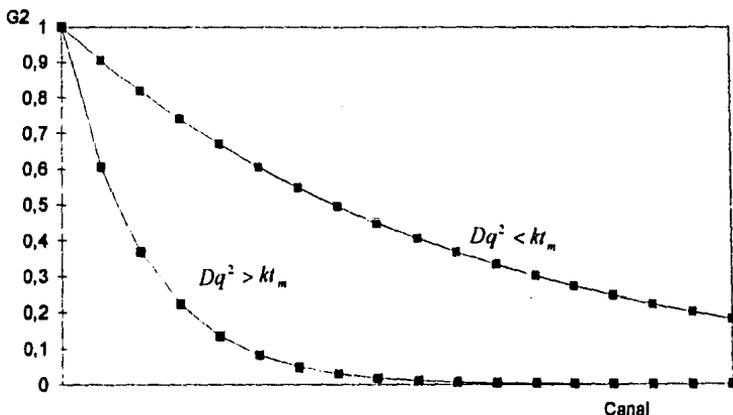


Figura 2.11
Gráfica de la dependencia de G_2 con respecto al valor de Dq^2 .

Experimentalmente se determinó que los ángulos mínimos con que se puede medir la correlación de intensidades del haz dispersado sin problema de ruido causado por reflexiones del haz incidente dentro de la celda, son aproximadamente entre 10 y 20 grados.

Supongamos que se realiza un experimento bajo las siguientes condiciones:

$$\theta = 20^\circ,$$

$$n = 1.33,$$

$$\lambda = 514.5 \times 10^{-9} \text{ m},$$

$$t_m = 0.2 \times 10^{-6} \text{ s}.$$

Por lo anterior el coeficiente de difusión máximo que se puede medir, con información en todos los intervalos de muestreo, está dado por:

$$D_{max} = \frac{1}{q^2 (kt_m)}$$

Al calcular D_{max} se tiene que:

$$D_{max} = \frac{1}{\left[\frac{4\pi(1.33)\text{sen } 10^\circ}{514.5 \times 10^{-9} \text{ m}} \right]^2 (255 \times (0.2 \times 10^{-6} \text{ s}))} = 6.16 \times 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}.$$

Suponiendo que la partícula dispersora cumpla aún con las condiciones de movimiento Browniano, se tiene que el diámetro mínimo que puede ser medido por esta técnica está dado por:

$$\phi_{mn} = \frac{K_B T}{3\pi\eta(D_{max})}$$

Para un sistema con:

$$T = 298 \text{ K},$$

$$\eta = 1 \times 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{(\text{m})(\text{s})},$$

se obtiene

$$\phi_{min} = \frac{1.38 \times 10^{-23} (298)}{3\pi \times 10^{-3} (1.16 \times 10^{-10})} m = 7.083 \times 10^{-10} m.$$

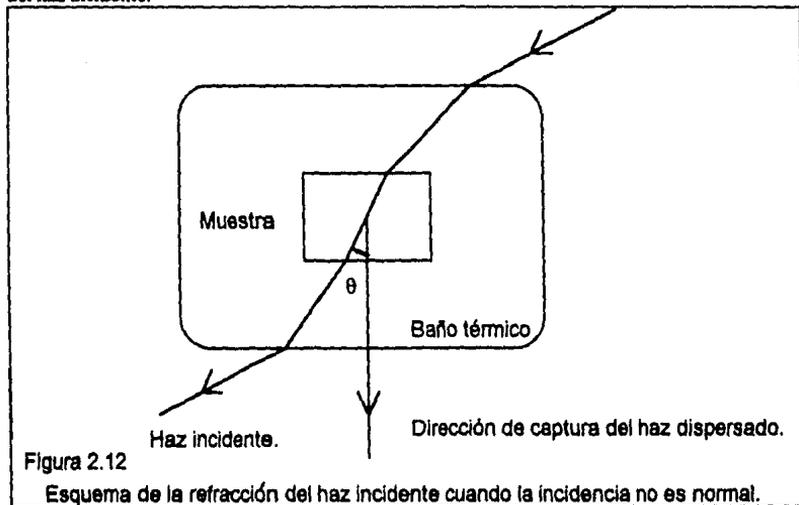
De esta manera se tiene que la técnica de correlación de luz es un método eficaz para poder estimar el tamaño de partículas realmente pequeñas, que se encuentran en solución.

2.7 BAÑO TÉRMICO Y CELDA

De la hipótesis de suponer un movimiento Browniano de las partículas dispersoras del sistema se tiene que su coeficiente de difusión está dado por:

$$D = \frac{K_B T}{3\pi\eta\phi}$$

Se observa que la difusión depende de la temperatura y si durante el experimento no se tiene control de ésta, el coeficiente de difusión oscilará, por lo que la muestra debe tener un baño térmico, que no estorbe a la radiación incidente, ni al sistema de captura del haz dispersado por la muestra. El problema se resolvió colocando la muestra en un baño térmico de agua. Por otra parte, el experimento depende del ángulo entre el haz dispersado y el haz incidente. Al colocar la muestra en un baño con paredes planas y transparentes al láser, el haz se desvió ya que la incidencia del haz no fue normal con respecto a las paredes de la celda, de esta forma la medida del ángulo dentro de la muestra debe tomar en cuenta dichas desviaciones del haz incidente.



Se tuvo que desarrollar una celda donde la incidencia fuera normal, de esta manera se aseguró que el rayo incidente no cambiara su trayectoria al pasar por la muestra. Este arreglo corresponde a dos cilindros concéntricos transparentes al haz láser (Borosilicato), uno de estos cilindros contiene al baño térmico y el otro a la muestra, el arreglo se muestra en la Figura 2.13

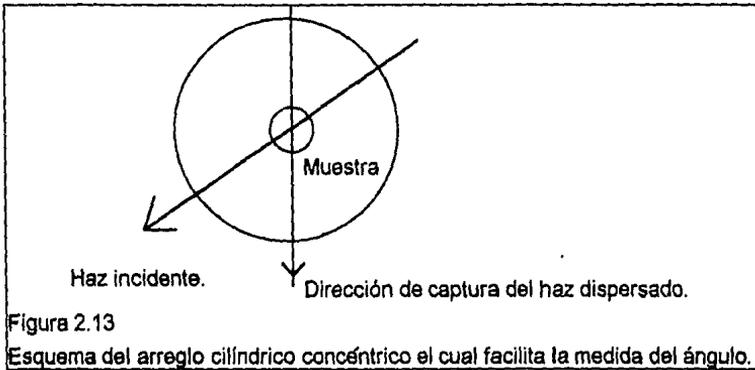


Figura 2.13

Esquema del arreglo cilíndrico concéntrico el cual facilita la medida del ángulo.

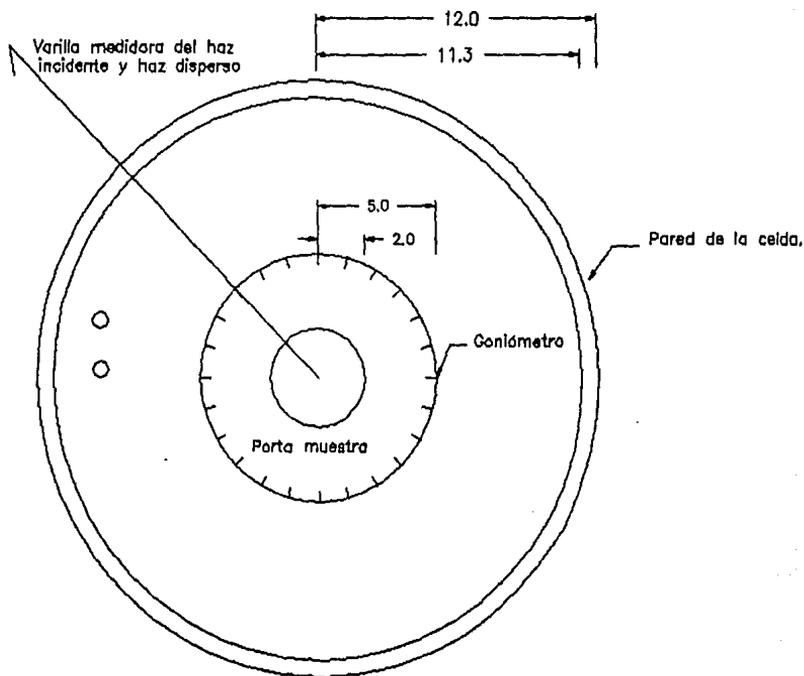
La celda desarrollada en este trabajo tiene las siguientes cualidades.

- a) Permite obtener una medida directa del ángulo que hay entre el haz incidente y el haz dispersado en la muestra.
- b) El volumen que ocupa el baño térmico es de 7000 cm^3 , mientras que el volumen que ocupa la muestra es de 25 cm^3 , lo cual permite estabilizar la muestra hasta centésimas de Kelvin.
- c) Las paredes de la celda no contribuyen a la información del haz dispersado por la muestra, debido a que están hechas de borosilicato.

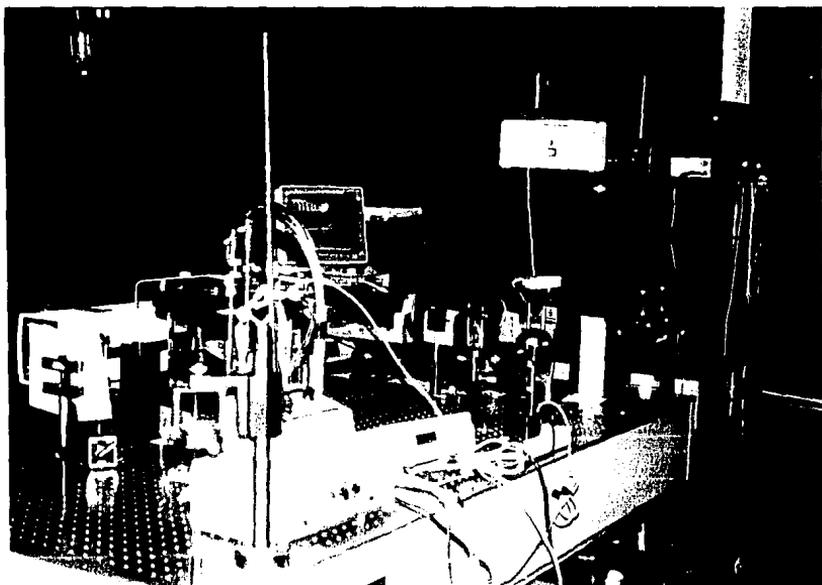
Las dimensiones de la celda se muestran en la Figura 2.14.

Cabe mencionar que el diseño de esta celda es de mi asesor y mío, y no fue influenciado por ningún otro diseño reportado en la literatura.

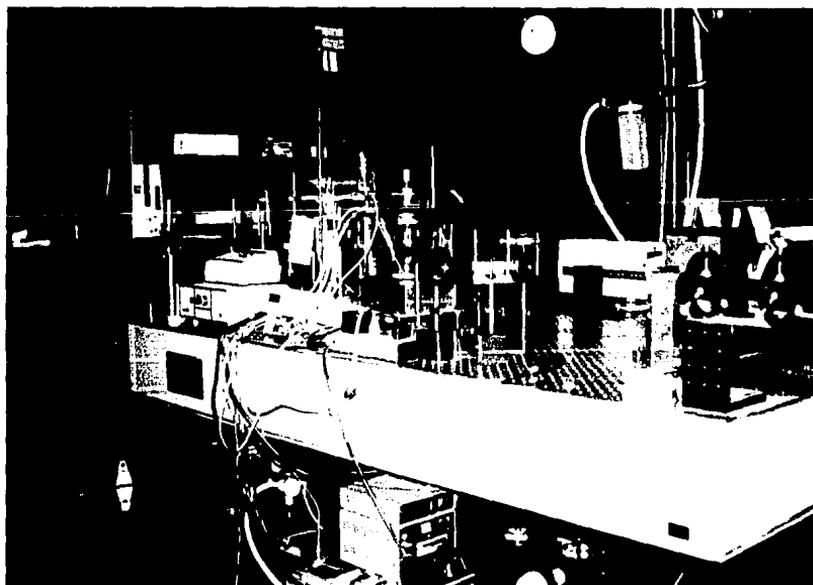
Fig. 2.14



Vista superior de la celda para el estudio de la dispersión de luz. (Acotaciones en cm.)



Arreglo Experimental para el estudio de la dispersión de la luz, al fondo se observa el correlador y los fotomultiplicadores.



Arreglo para el estudio de la dispersion de luz, al fondo se observa la celda y el sistema de control térmico.

2.8 CALIBRACIÓN DEL SISTEMA.

Las bases teóricas descritas hasta el momento están hechas con base a un modelo de partículas esféricas que se mueven Brownianamente. Un sistema real que modela dichas bases, es el sistema de esferas de látex disueltas en agua, las cuales se encuentran en un régimen diluido. Las esferas fueron previamente calibradas y el tamaño del diámetro que da el fabricante (Ernest Fullman Inc.), es de 1.069 micras de diámetro.

La muestra de esferas de látex se estabilizó en el baño térmico por 20 minutos a una temperatura de 20°C, a la cual después se le hizo incidir radiación láser de longitud de onda $\lambda=514.5 \times 10^{-9} \text{m}$ y potencia de 200mw. Antes, el haz se enfocó con una lente $f=25 \text{cm}$, con el objetivo de reducir la cintura del haz en la muestra, la luz dispersada fue capturada a un ángulo $\theta=27^\circ$, la luz dispersada se detectó con un fotomultiplicador (Thorn-Emi S-20), para después ser analizada por un correlador de 255 canales (ALV-5000).

La viscosidad e índice de refracción que se consideraron en el análisis de datos corresponde al valor del agua a 20°C; esta hipótesis es válida, ya que la solución se encuentra en su régimen diluido.

El coeficiente de difusión se calculó a partir de la ecuación (2.4), y el diámetro promedio, a partir de la ecuación (2.5).

Los datos obtenidos a partir de las curvas de correlación de dicho sistema se muestran en la TABLA 2.1

TABLA 2.1

| Tiempo de muestreo | Cumulante en Hz. | Diámetro en micras | Coefficiente de difusión en m^2/s |
|--------------------|------------------|--------------------|---|
| 1 minuto | 21.9 | 1.127 | 3.808×10^{-13} |
| 2 minutos | 22.7 | 1.087 | 3.947×10^{-13} |
| 5 minutos | 21.3 | 1.159 | 3.704×10^{-13} |

$$\text{Cumulante} = \Gamma = Dq^2$$

De la TABLA 2.1 se observa que el valor del diámetro más alejado al valor que da el fabricante es el $\Phi=1.159$ micras, la cual presenta una desviación porcentual con respecto al valor del fabricante del 8.4%; los demás datos muestran una desviación porcentual del 5.4% y del 1.6%. Todos estos datos son satisfactorios ya que la precisión de la técnica de

correlación de fotones es del 10%, esto indica que las bases teóricas y la forma en que se ha realizado el experimento hasta este momento; han sido correctas para modelar un sistema de partículas en solución que se mueven Brownianamente.

CAPÍTULO 3.

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE SISTEMAS MICELARES POR LA TÉCNICA DE CORRELACIÓN DE FOTONES.

En este Capítulo se determinará, por la técnica de correlación de fotones, el coeficiente de difusión de dos sistemas ternarios de micelas invertidas. El primero formado por agua-tolueno-AOT y el segundo por agua-decano-AOT. A partir de esta información, se calculará el diámetro hidrodinámico promedio de las micelas invertidas, usando la hipótesis de que estas puedan ser modeladas como partículas esféricas que realizan un movimiento Browniano.

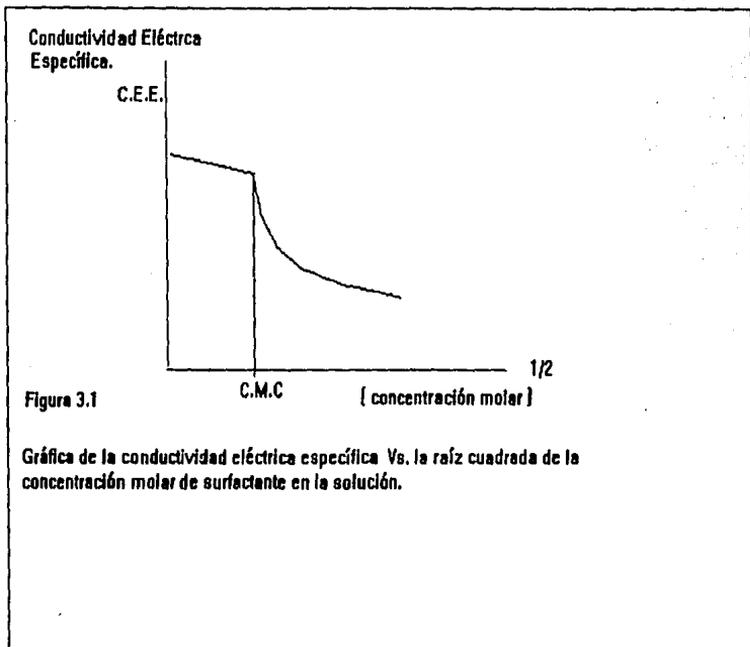
Técnicamente no debe existir ningún problema durante la experimentación con los sistemas micelares, si estos cumplen con las hipótesis anteriormente citadas, ya que la técnica y desarrollo experimental asociado a la medida se confirmó al calibrar el arreglo experimental con partículas en solución (esferas de látex en agua), obteniéndose resultados satisfactorios. Este trabajo constituye la primera experiencia que tiene el laboratorio de espectroscopia de Rayleigh-Brillouin del IFUNAM en estudiar sistemas micelares. Por esta razón se decidió realizar dicha investigación con un sistema previamente conocido, el cual es un sistema ternario de micelas invertidas formadas a partir de agua, tolueno y AOT (ethylhexylsulfosuccinato doble de sodio), para después estudiar un sistema micelar no caracterizado por la técnica de correlación de fotones constituido por agua, decano y AOT.

3.1 INTRODUCCIÓN A LOS SISTEMAS MICELARES.

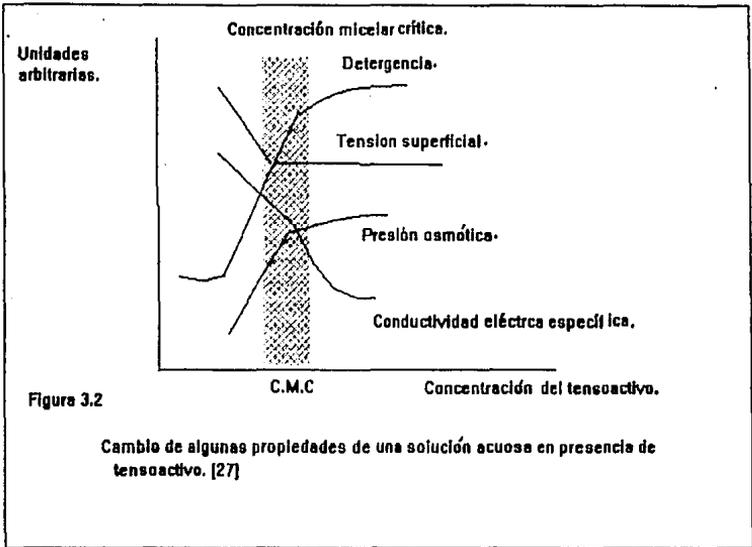
Cuando se mezcla agua y aceite se separan en fases ya que no son solubles entre sí; si éstos se mezclan en presencia de un tensoactivo (macromolécula orgánica, formada generalmente de hidrocarburos o fluorocarburos que presentan propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas las cuales se explicarán más adelante), puede ocurrir una solubilización espontánea del agua en el aceite o del aceite en el agua, para algún intervalo de concentración de los integrantes del sistema y de temperatura de éstos.

El estudio de las propiedades de los tensoactivos disueltos en distintos solventes (decano, benceno, ciclohexano, isoetano, etc.), demuestra que las propiedades de bulto de dichos sistemas, no corresponden a la disolución homogénea de los tensoactivos en la solución, sino a la presencia de agregados en ésta [17], [22],[26] .

Una prueba de la presencia de agregados es el estudio de la conductividad eléctrica específica de la solución en presencia de un tensoactivo. Se encontró que al aumentar la concentración de éste en la solución, se llega a un punto donde la conductividad específica decrece dramáticamente [17]. Ver Figura 3.1

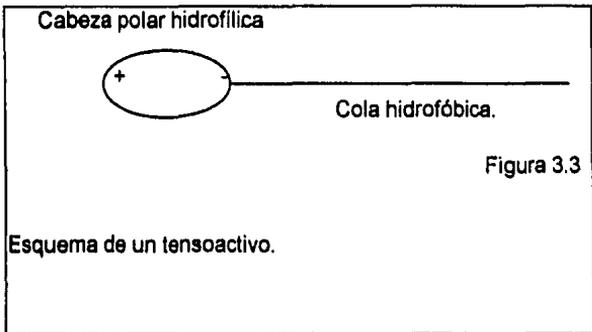


Del experimento anterior, se tiene que al aplicar una diferencia de potencial a la solución cuando la concentración de tensoactivo en ésta es baja, las cargas que constituyen al tensoactivo se pueden separar fácilmente, provocándose así, una corriente en la solución, la cual es proporcional a la conductividad eléctrica específica. A partir de una cierta concentración de tensoactivo, que se le conoce como concentración micelar crítica, ocurre un cambio abrupto en la conductividad eléctrica específica, como se observa en la Figura 3.1, esto indica que el tensoactivo disociado se estructuró en forma de agregados neutros, que reducen el número de cargas libres en el sistema, ésta no es la única propiedad que cambia abruptamente a partir de la concentración micelar crítica, la tensión superficial, detergencia (capacidad de hacer espuma) y presión osmótica, presentan dichos cambios también [17]. Ver Figura 3.2



Esto fue una evidencia de la formación de agregados moleculares en el sistema a los cuales se les denominó micelas.

Se mencionó anteriormente que los tensoactivos son macromoléculas orgánicas, generalmente en forma de cadena, las cuales están formados por una cabeza polar hidrofílica y una cola hidrofóbica, usualmente constituidos por hidrocarburos o flurocarburos. Ver Figura 3.3



Por su estructura, los tensoactivos se pueden clasificar como:

ANIÓNICOS

Cuando la carga positiva de la cabeza hidrofóbica apunta hacia el exterior de éste, por ejemplo, El dodecilsulfato de sodio o SDS, $C_{11}H_{23}COO^- Na^+$.

CATIÓNICOS

Cuando la carga positiva de la cabeza hidrofóbica apunta hacia el interior de este, por ejemplo, el Bromuro dodeciltrimetilamonio o DTAB, $C_{12}H_{25}N^+ Me_3 Br^-$.

NOIÓNICOS

Cuando la cabeza hidrofóbica es neutra, por ejemplo el dodecilsulfoetanol, $C_{12}H_{25}SOOCH_2CH_2OH$.

Por lo anterior, si el tensoactivo se mezcla a baja concentración en agua, las cabezas que constituyen a los tensoactivos estarán sumergidas hacia el agua y la cola de éstos apuntarán hacia afuera; por el contrario si el tensoactivo se mezcla con aceite las colas estarán sumergidas dentro de éste mientras que las cabezas apuntarán hacia afuera. Lo que esta haciendo el sistema es buscar la configuración que minimice su energía libre [18]. Ver Figura 3.4

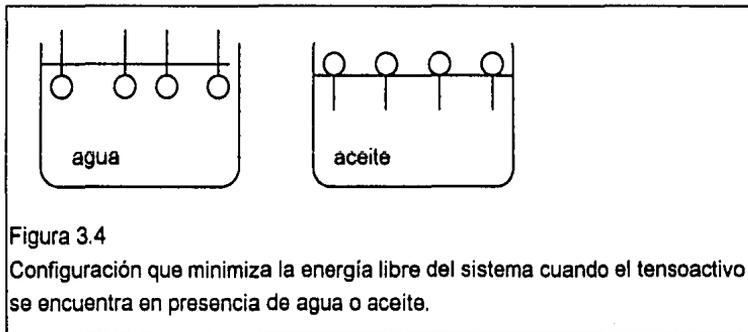
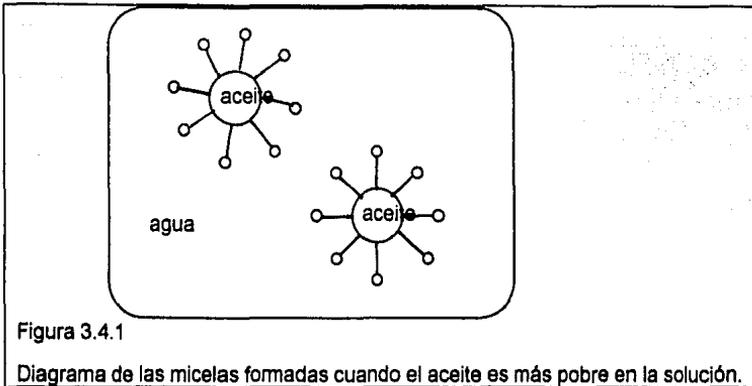


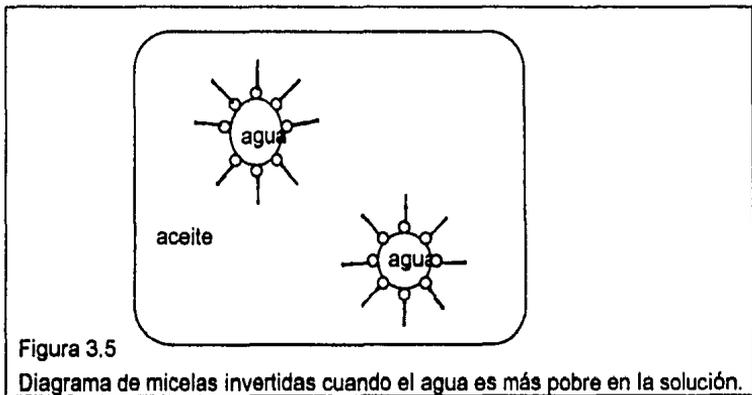
Figura 3.4

Configuración que minimiza la energía libre del sistema cuando el tensoactivo se encuentra en presencia de agua o aceite.

Cuando se encuentran los tres compuestos, tanto el agua como el aceite tienden a formar dominios con el tensoactivo, los cuales dependen de la concentración del tensoactivo y de la temperatura a que se encuentre la solución. Si éstas son las adecuadas, se formarán micelas teniendo en su núcleo el líquido más pobre en la solución. Para una solución pobre en aceite se tendrá la siguiente configuración. Ver Figura 3.4.1



Si la mezcla es pobre en agua se tendrá la configuración que se muestra en la Figura 3.5. Esta es la configuración de micelas invertidas por la simple razón la cabeza del tensoactivo apunta hacia el interior del núcleo.



Estas estructuras son del orden de nanómetros y son termodinámicamente estables [23].

Las micelas no son el único tipo de agregados que puede formar un sistema ternario de agua-aceite-tensoactivo, este sistema también se puede asociar en forma de cristales líquidos, estructuras laminares o estructuras irregulares bicontinuas. Cada una de las formas en que se puede asociar el sistema, constituye una fase y su existencia depende de la concentración en que se encuentren los componentes del sistema y la temperatura.

El diagrama de fases en términos de las concentraciones, a temperatura constante de un sistema ternario hipotético agua-aceite-tensoactivo, se muestra en el la Figura 3.6.

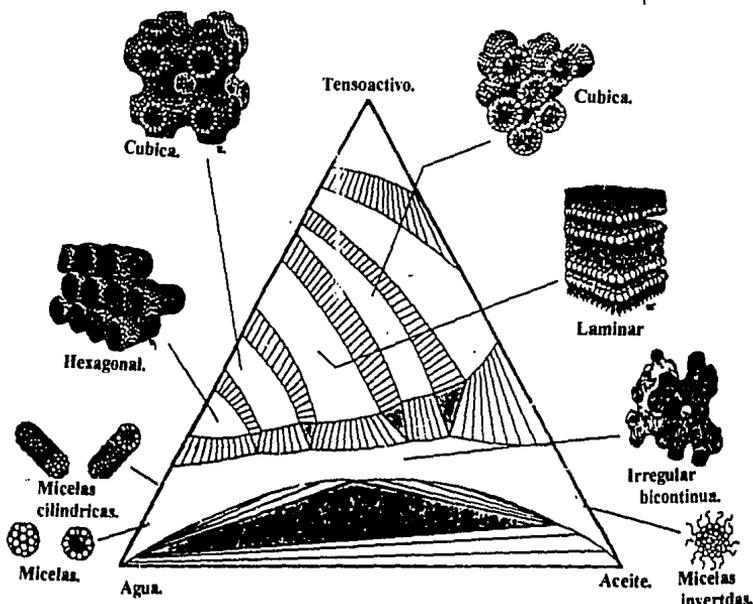


Figura 3.6

Esquema de un diagrama de fase hipotético formado por agua, aceite y un tensoactivo.

El entendimiento teórico de estos sistemas consiste en calcular la energía libre de Gibbs, a partir de modelos microscópicos y a partir de ésta calcular la geometría que minimice dicha energía, ya que el sistema adoptará la configuración donde su energía libre de Gibbs sea mínima [18]. En esta tesis no se dará un tratamiento teórico de estos sistemas.

De todas las fases que puede tener un sistema ternario agua-aceite-tensoactivo, en esta tesis sólo se estudiará la fase de micelas invertidas para dos sistemas específicos; el primero está constituido por agua-tolueno-AOT y el segundo por agua-decano-AOT.

El tensoactivo para los dos sistemas es el AOT (etilxilulfosuccinato doble de sodio), el cual es un tensoactivo aniónico de doble cola [19]; la forma de éste se muestra en la Figura 3.7

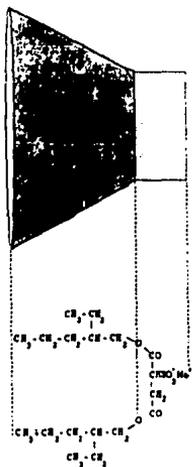


Figura 3.7
Esquema de la molécula de AOT.

Este tensoactivo se caracteriza por solubilizar grandes cantidades de agua en solventes orgánicos, por ejemplo: para n-heptano, 0.1 mol. por decímetro cúbico, puede solubilizar arriba del 10% de agua en la solución [20].

El esquema de la micela invertida que formará el AOT en el tolueno y decano se muestra en la Figura 3.8

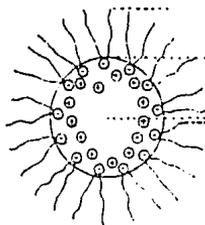


Figura 3.8
Esquema de una micela invertida formada cuyo tensoactivo es el AOT.

Los masas molares del AOT, tolueno, decano y agua se muestran a continuación:

| Compuesto | Masa molar |
|-------------------------------|------------|
| AOT | 444.5 g. |
| tolueno ($C_6H_5CH_3$) | 92.1 g. |
| decano ($CH_3(CH_2)_8CH_3$) | 142.3 g. |
| agua | 18 g. |

De los datos anteriores se tiene que una micela invertida que contenga 10 moléculas de AOT y 10 moléculas de agua tendrá una masa 32 veces y media mayor que la de una molécula de decano y cincuenta veces mayor que la de una molécula de tolueno.

Las micelas invertidas son eléctricamente neutras por lo que no interactúan eléctricamente entre sí, si la solución está diluida; por otra parte, un buen modelo de la geometría que describe a las micelas es la esférica. (Ver Figura 3.8), por lo que las micelas se pueden considerar como macromoléculas esféricas en solución.

Dado que la masa de las micelas invertidas es mayor que el de las moléculas del solvente al menos 10 veces y su tamaño también es mayor que el de las moléculas del medio, se trabajará bajo la hipótesis que el movimiento que siguen éstas, es Browniano no deslizante [20], [21]. (Ver Apéndice 2.)

De esta manera el coeficiente de difusión de las micelas invertidas está dado por la relación de Stokes-Einstein, siendo este

$$D = \frac{K_B T}{3\pi\eta\Phi}$$

donde Φ es el diámetro hidrodinámico promedio de las micelas invertidas.

3.2.1 SISTEMA MICELAR AGUA TOLUENO Y AOT.

Se ha mencionado anteriormente que la formación de las micelas, depende tanto de la temperatura como de la concentración de los compuestos que constituyen la solución. De la referencia [20] se tiene que para el sistema micelar agua-tolueno-AOT se han observado micelas invertidas a una temperatura de $20^\circ C$ y un porcentaje de agua de 3 a 12 veces mayor en número de moles que el porcentaje de AOT que tenga la solución, es

decir, una razón en masa (molar), $W = \frac{[H_2O]}{[AOT]}$ de 3 a 12 y no menciona el porcentaje en

masa de AOT utilizado para obtener dicho sistema. De la referencia [22] se tiene que la concentración porcentual en masa del AOT para obtener la concentración micelar crítica es del 0.5% en benceno, 0.2% en ciclohexano 0.6% en isotano y 0.73% en decano; puesto que el tolueno tiene características parecidas a dichos solventes su concentración micelar crítica de AOT debe ser del orden de los valores que los presentados en los

solventes anteriores. Como para poder caracterizar el sistema por la técnica de correlación de fotones se necesita que haya una cantidad suficiente de partículas dispersoras en el sistema, la concentración en masa del AOT debe ser mayor que para la que se obtiene la concentración micelar crítica en dicho sistema.

Este estudio tiene por objetivo determinar para una temperatura y una razón en masa W constantes, la cuál es una región del intervalo de concentraciones en masa del AOT donde se puede caracterizar a las micelas invertidas por la técnica de correlación de fotones.

Una vez establecido una región del intervalo de concentración de AOT donde se observan micelas invertidas se estudiará para una de estas concentraciones la dependencia que tiene dicho sistema al variar la cantidad de agua en éste.

3.2.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La preparación de la muestra se realizó en un matraz, y se masó en una balanza digital para saber el porcentaje en masa de cada compuesto en la solución. Una vez determinadas dichas concentraciones, se agitó la solución por 15 minutos lo que provocó, la obtención de una solución transparente y uniforme. Se hizo pasar la muestra por una jeringa milipore (XX3002500), la cual tiene un sistema de filtro de 0.22 micras de diámetro de poro, para ser colocada después en la celda, con el fin de que el sistema esté libre de polvo ya que en caso de no filtrarse la contribución de la dispersión ocasionada por el polvo no permitirá obtener las medidas deseadas. La celda se colocó dentro del baño térmico y se le dejó estabilizar por 20 minutos, para después hacer incidir sobre ésta radiación láser polarizada de longitud de onda $\lambda = 514.5nm$. Esta radiación se enfoca con una lente $f = 25cm$ antes de incidir en la celda. La potencia con la cual se radió a la muestra vario de 150mw a 350mw. La luz dispersada por la muestra se detectó a un ángulo θ fijo con un fotomultiplicador Thorn-Emi serie S-20 modelo 9824. La corriente de salida del fotomultiplicador se analizó con un correlador de 255 canales (ALV-5000). Los tiempos de muestreo de la luz dispersada por la muestra fueron de 4 a 10 minutos de duración.

3.2.3 RESULTADOS

El análisis de los resultados se hizo bajo la hipótesis de que todo el AOT se encuentra formando micelas invertidas por lo que no hay nada de tensoactivo en el disolvente; por esta razón, la viscosidad del sistema será la del disolvente, asimismo el índice de refracción que se considerará será el del disolvente.

Se realizó un análisis de la correlación para una razón en masa $W=10$ constante y concentraciones del 5%, 7%, 10%, 16% y 32% en masa del AOT de la solución completa (25ml de tolueno, agua y AOT); los datos se obtuvieron a un ángulo de captura fijo $\theta = (18.9 \pm 0.05)^\circ$ y una temperatura constante de $(22 \pm 0.03)^\circ C$.

La viscosidad del tolueno a $22^\circ C$ es:

$$\eta = (0.576 \pm 2\%) \times 10^{-3} \frac{Kg}{m.s}$$

y el índice de refracción es $n=1.496$. El coeficiente de difusión se calculó a partir de la ecuación (2.4)

$$D = \frac{\Gamma}{q^2}$$

y el diámetro hidrodinámico promedio a partir de la ecuación (2.5)

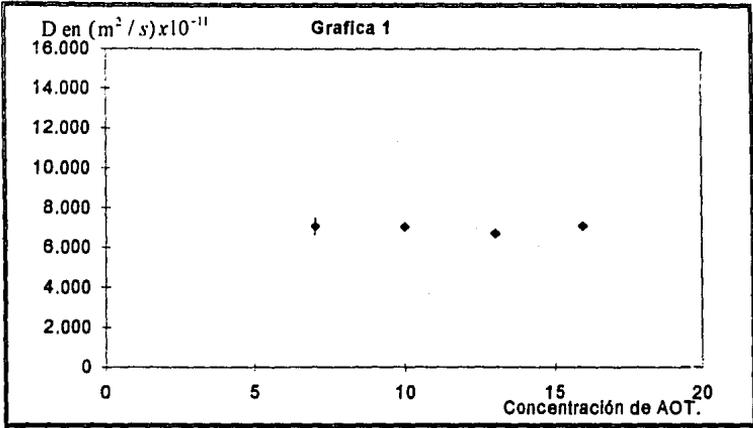
$$\Phi = \frac{K_B T q^2}{3\pi\eta\Gamma}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la TABLA 3.1

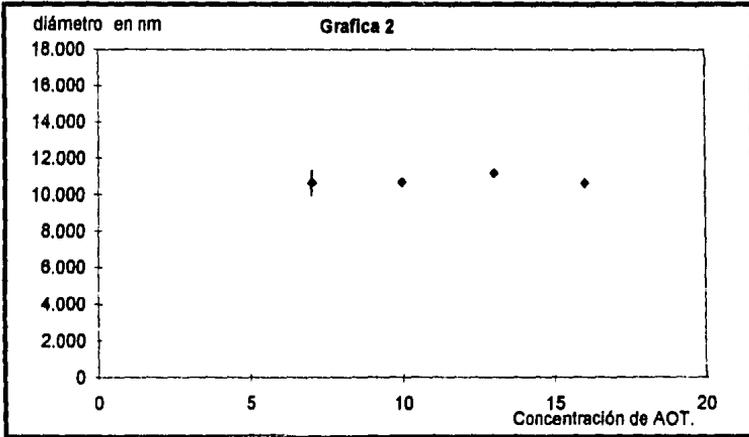
TABLA 3.1

| Concentración en masa del AOT en la solución | Cumulante en Hz. | Coficiente $22^\circ c$ de difusión en m^2 / s | Diámetro hidrodinámico promedio en nm. |
|--|---------------------------|--|--|
| 5% | no se observa correlación | ----- | ----- |
| 7% | 2.535×10^3 | $7.043 \times 10^{-11} \pm 5.92\%$ | $10.652 \pm 8.9\%$ |
| 10% | 2.525×10^3 | $7.016 \times 10^{-11} \pm 4.68\%$ | $10.692 \pm 7.65\%$ |
| 13% | 2.416×10^3 | $6.713 \times 10^{-11} \pm 6.55\%$ | $11.177 \pm 9.52\%$ |
| 16% | 2.536×10^3 | $7.046 \times 10^{-11} \pm 2.54\%$ | $10.648 \pm 5.52\%$ |
| 32% | 0.011×10^3 | $3.084 \times 10^{-13} \pm 4.54\%$ | $2432.731 \pm 6.09\%$ |

Los datos de la TABLA 3.1 se encuentran representados en las Gráficas 1 y 2.



Gráfica del coeficiente de difusión del sistema agua-tolueno-AOT con respecto a la concentración de AOT.



Gráfica del diámetro promedio hidrodinámico de las micelas invertidas del sistema agua-tolueno-AOT con respecto a la concentración en masa del AOT.

De la TABLA 3.1 se tiene que las concentraciones donde se pueden observar micelas invertidas para una W=10 es del 16% al 7% de AOT. La concentración del 5% de AOT no presentó la suficiente cantidad de micelas para que su dispersión pudiera ser estudiada por el método de correlación de fotones. Al aumentar la concentración de AOT al 32% se observa que el sistema sufrió una transición de fase donde las macromoléculas de

dicho sistema cambiaron de un tamaño promedio de 10nm a un tamaño de 2000nm, la cual se piensa puede corresponder a una fase de cristales líquidos [23]. Ver dibujo 3.6.

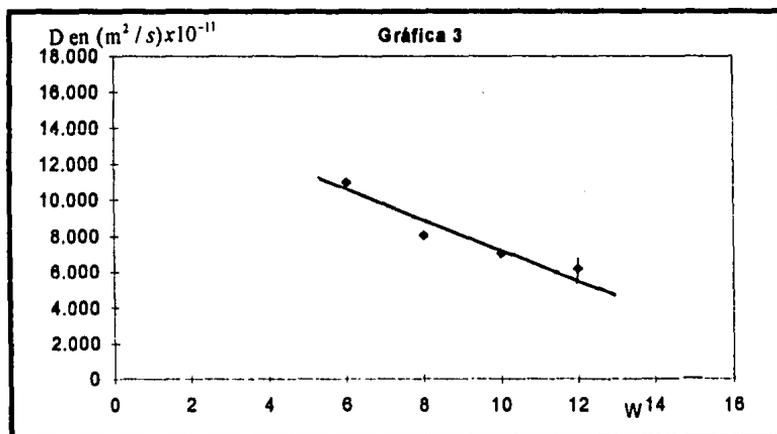
Del experimento anterior se tiene que el tamaño de las micelas invertidas, como el coeficiente de difusión de éstas, no depende de la concentración de AOT que tenga la solución para una razón en masa constante $W=10$, tal como se observa en las Gráficas 1 y 2.

El siguiente punto a estudiar es la dependencia que el sistema tiene con respecto a la concentración de agua. El experimento se realizó a la misma temperatura y al mismo ángulo; la concentración de AOT fue constante, siendo el valor de ésta del 13% en masa con respecto a la masa total de la solución, W se hizo variar entre el 6% y 12%, los valores obtenidos se muestran en la TABLA 3.2

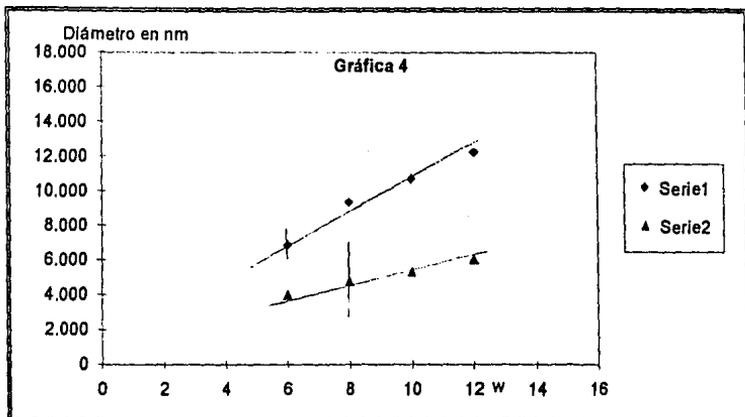
TABLA 3.2

| Razón de masa entre el agua y el AOT en la solución =W | Cumulante en Hz. | Coefficiente de difusión en m^2/s | Diámetro hidrodinámico promedio en nm. |
|--|---------------------|-------------------------------------|--|
| 6% | 3.938×10^3 | $10.943 \times 10^{-11} \pm 2.51\%$ | $6.857 \pm 5.49\%$ |
| 8% | 2.894×10^3 | $8.041 \times 10^{-11} \pm 1.39\%$ | $9.331 \pm 4.37\%$ |
| 10% | 2.525×10^3 | $7.016 \times 10^{-11} \pm 4.67\%$ | $10.692 \pm 7.65\%$ |
| 12% | 2.211×10^3 | $6.143 \times 10^{-11} \pm 7.37\%$ | $12.213 \pm 10.35\%$ |

Los valores de la TABLA 3.2 se encuentran representados en las Gráficas 3 y 4



Gráfica del Coeficiente de difusión del sistema agua-tolueno-AOT con respecto a la razón en masa W



Serie 1 Datos obtenidos.

Serie 2 Datos reportados en la literatura

Gráfica del diámetro hidrodinámico promedio de las micelas invertidas del sistema agua-tolueno-AOT con respecto a la razón en masa W.

De la TABLA 3.2 se tiene que el diámetro hidrodinámico promedio de las micelas invertidas depende linealmente de la cantidad de agua que contenga la solución.

De los datos anteriores se puede concluir que:

- El tamaño de las micelas invertidas permanece constante cuando se varía la concentración de AOT y la razón en masa constante $W = 10$.
- El tamaño de las micelas invertidas depende linealmente de la razón en masa W para una concentración constante de AOT del 13% en masa.
- La técnica de correlación de fotones no permite estudiar los sistemas micelares en todo el intervalo de concentraciones donde éstos existen, ya que para regímenes demasiado diluidos, su dispersión no es suficiente para ser estudiada por dicha técnica.

El comportamiento de las micelas invertidas con respecto a la concentración de tensoactivo para una razón en masa W constante y la dependencia del tamaño de las micelas invertidas con respecto a la razón en masa W para una concentración constante de tensoactivo, son congruentes a los reportados en la literatura [20], ya que en dicho estudio, se obtuvo también, que el tamaño del diámetro no depende de la concentración de AOT a una W constante y que las micelas invertidas crecen linealmente al aumentar W . Los valores reportados la literatura difieren aproximadamente un 50 % con los obtenidos en este trabajo. La incertidumbre de los datos reportados en la literatura es del 50%, mientras que la nuestra es del 11% aproximadamente, esto se debe a que en

nuestro arreglo cuenta con simetría cilíndrica que provoca una medida directa del ángulo de incidencia, un baño térmico controlado a centésimas de Kelvin y un correlador de 255 canales; por otra parte la viscosidad utilizada en la referencia [20] , es la de el sistema completo y no la del disolvente, la cual tiene un valor de $\eta = (0.9 \pm 5\%) \times 10^{-3} \text{ Kg}(ms)^{-1}$, que a su vez provoca que el diámetro hidrodinámico de las micelas invertidas sea menor.

4.3 SISTEMA AGUA-DECANO-AOT .

Para el estudio del sistema ternario constituido por agua-decano-AOT, se siguió el procedimiento explicado anteriormente.

Se realizó un análisis de las curvas de correlación para una W constante y un intervalo de concentraciones del 16% al 2% en masa del AOT con respecto a la solución.

La viscosidad del sistema, tal como en el caso, anterior es la del solvente; en este caso el

decano: $\eta = (0.865 \pm 2\%) \times 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{m.s}}$, el índice de refracción también será el del solvente; $n=1.410$.

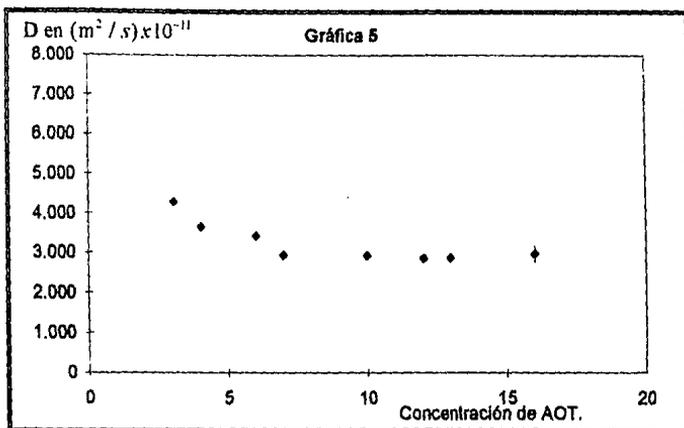
Las mediciones para concentraciones del 16%, 12%, 10% y 7% de AOT se hicieron a un ángulo de captura $\theta=(29.5 \pm 0.05)^\circ$ para el 6%, 4%, 3% y 2% estas se realizaron a un ángulo de captura $\theta=(29 \pm 0.05)^\circ$ y la del 13% se hizo a un ángulo de captura $\theta=(29.7 \pm 0.05)^\circ$. Todas las medidas se realizaron a una temperatura constante de $(25 \pm 0.03)^\circ \text{C}$, y una W constante de 10.

Los datos obtenidos se muestran en la TABLA 3.3

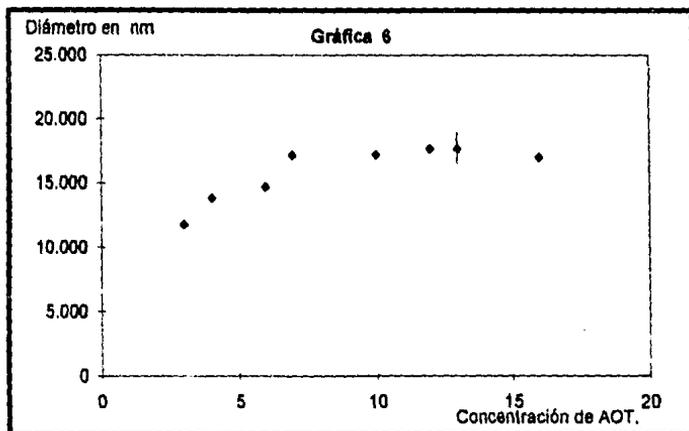
TABLA 3.3

| Concentración en masa del AOT en la solución | Cumulante en Hz. | Coefficiente de difusión en m^2/s | Diámetro hidrodinámico promedio en nm. |
|--|---------------------------|---|--|
| 2% | No se observa correlación | ----- | ----- |
| 3% | 3.190×10^3 | $4.290 \times 10^{-11} \pm 7.06\%$ | $11.763 \pm 8.42\%$ |
| 4% | 2.711×10^3 | $3.646 \times 10^{-11} \pm 4.68\%$ | $13.841 \pm 6.56\%$ |
| 6% | 2.550×10^3 | $3.430 \times 10^{-11} \pm 4.09\%$ | $14.710 \pm 6.12\%$ |
| 7% | 2.263×10^3 | $2.943 \times 10^{-11} \pm 4.26\%$ | $17.146 \pm 6.17\%$ |
| 10% | 2.252×10^3 | $2.929 \times 10^{-11} \pm 3.10\%$ | $17.229 \pm 5.34\%$ |
| 12% | 2.198×10^3 | $2.859 \times 10^{-11} \pm 4.37\%$ | $17.653 \pm 6.14\%$ |
| 13% | 2.277×10^3 | $2.859 \times 10^{-11} \pm 3.94\%$ | $17.654 \pm 5.81\%$ |
| 16% | 2.281×10^3 | $2.967 \times 10^{-11} \pm 4.26\%$ | $17.010 \pm 5.93\%$ |

Los datos de la tabla 3.3 se encuentran representados en las Gráficas 5 y 6.



Gráfica del coeficiente de difusión para el sistema agua-decano-AOT con respecto a la concentración de AOT en la solución.



Gráfica del diámetro hidrodinámico promedio de micelas invertidas de la solución agua-decano-AOT con respecto a la concentración de AOT.

De la tabla 3.3 se tiene que por la técnica de correlación de fotones se pudieron caracterizar micelas invertidas en intervalo de 3% al 16% de concentración de AOT en la solución, las cuales presentaron tamaños promedio de 11nm a 17nm.

Como en el caso anterior la técnica de correlación de fotones no pudo caracterizar todo el intervalo donde existen micelas invertidas, ya que hay regiones donde la dispersión provocada por éstas no es lo suficientemente intensa para ser analizada por dicha técnica. Tal fue el caso para una concentración del 2% en masa de AOT en la solución y una razón en masa $W = 10$, donde no se observó curva de correlación.

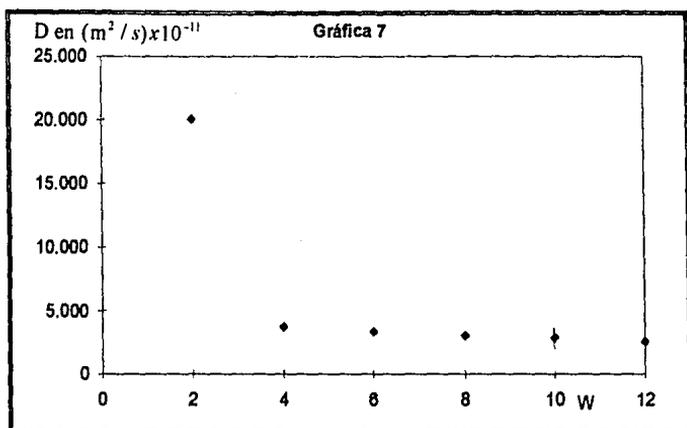
Las micelas invertidas presentan un tamaño independiente de la cantidad de tensoactivo a para un intervalo del 7% al 16% concentraciones en masa del AOT en la solución, mientras que en el intervalo del 3% al 6% el tamaño de las micelas si depende de la concentración en masa del AOT en la solución. (ver Gráfica 6).

El siguiente experimento consistió en estudiar la dependencia que el sistema tiene para distintos valores de la razón en masa W para una concentración constante de AOT del 13% en la solución. El experimento se realizó a una temperatura constante de $(25 \pm 0.03)^\circ\text{C}$ y un ángulo de captura de $\theta = (29.7 \pm 0.5)^\circ$, los resultados obtenidos se muestran en la TABLA 3.4.

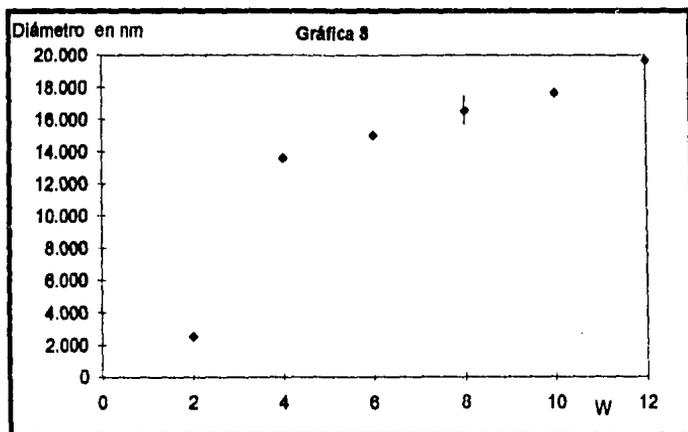
TABLA 3.4

| Razón en masa entre el agua y el AOT en la solución =W | Cumulante en Hz. | Coefficiente de difusión en m^2/s | Diámetro hidrodinámico promedio en nm. |
|--|----------------------|---|--|
| 2% | 15.598×10^3 | $2.002 \times 10^{-10} \pm 7.47\%$ | $2.521 \pm 13.06\%$ |
| 4% | 2.891×10^3 | $3.715 \times 10^{-11} \pm 5.84\%$ | $13.600 \pm 8.39\%$ |
| 6% | 2.616×10^3 | $3.358 \times 10^{-11} \pm 10.72\%$ | $15.029 \pm 13.44\%$ |
| 8% | 2.377×10^3 | $3.051 \times 10^{-11} \pm 4.93\%$ | $16.540 \pm 7.705\%$ |
| 10% | 2.227×10^3 | $2.859 \times 10^{-11} \pm 4.93\%$ | $17.654 \pm 7.71\%$ |
| 12% | 1.998×10^3 | $2.565 \times 10^{-11} \pm 4.8\%$ | $19.678 \pm 7.63\%$ |

Los datos de la TABLA 3.4 se encuentran representados en las Gráficas 7 y 8.



Gráfica del coeficiente de difusión para el sistema agua-decano-AOT con respecto a la razón en masa W.



Gráfica del diámetro hidrodinámico promedio de micelas invertidas del sistema agua-decano-AOT con respecto a la razón en masa W.

De la TABLA 3.4 se tiene que el tamaño promedio de las micelas invertidas depende de la razón en masa W siendo más grandes entre mayor sea el valor de dicha razón.

Los valores obtenidos se pueden modelar por una relación donde el tamaño de las micelas invertidas dependerá linealmente de la concentración del tensoactivo en el intervalo de concentraciones del 4% al 12%.

Los resultados anteriores se pueden resumir en que:

- a) El tamaño promedio de las micelas invertidas no depende de la concentración en masa del AOT con respecto a la solución para intervalo de concentraciones del 7% al 16% y una razón en masa constante $W = 10$.
- b) Para el intervalo del 3% al 6% de concentración de AOT en la solución el tamaño de las micelas invertidas depende de dicha concentración, siendo el tamaño de éstas menor entre menor sea la concentración de AOT en la solución, para una razón en masa constante $W = 10$.
- c) El tamaño promedio de las micelas invertidas con respecto a razón en masa W a una concentración constante de AOT al 13% en la solución, sigue una relación lineal en intervalo W de 4 a 12.

CONCLUSIONES.

Del estudio del fenómeno de la dispersión de luz en un medio isotrópico de respuesta lineal, se encontró que las fluctuaciones en la susceptibilidad eléctrica ϵ y la permeabilidad magnética μ , son las cantidades que provocan que la luz se disperse.

Al hacer un estudio de la correlación de intensidades del campo eléctrico dispersado por una solución de partículas esféricas que realizan movimiento Browniano se encontró que el argumento de dicha correlación es proporcional al coeficiente de difusión de las partículas que dispersan la luz, de esta manera si se determina experimentalmente la función de correlación de intensidades del campo eléctrico, se podrá medir el coeficiente de difusión y con base a este calcular el diámetro hidrodinámico promedio de dichas partículas.

Técnicamente un experimento de dispersión de luz, depende del funcionamiento óptimo y simultáneo de varios instrumentos y dispositivos que constituyen al experimento, tales como el láser, la celda óptica, el baño térmico, la alineación óptica, el amplificador discriminador, el fotomultiplicador y el correlador.

Dentro de la parte experimental de este trabajo, se construyó una celda, la que demostró tener las siguientes cualidades:

- a) Permite obtener una medida directa del ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado en la muestra.
- b) Permite controlar la temperatura de la muestra hasta centésimas de Kelvin.
- c) Las paredes de la celda no alteran la información del haz dispersado.

La celda se calibró con esferas de látex (Ernest-Fullman) de 1.069 micras de diámetro, obteniéndose resultados satisfactorios.

Se aplicó la técnica de correlación de fotones al estudio de dos sistemas de micelas invertidas. El primero constituido por tolueno-agua-AOT, y el segundo por decano-agua-AOT. Los análisis de dichos sistemas se obtuvieron bajo la hipótesis de que las micelas invertidas se pueden modelar como macromoléculas en solución que realizan un movimiento Browniano.

Los resultados obtenidos del estudio de ambos sistemas se pueden resumir en:

- a) El tamaño de las micelas invertidas para una razón en masa constante $W=10$ no depende de la concentración en masa de AOT que tenga la solución.
- b) El tamaño de las micelas invertidas para una concentración constante de AOT del 13%, depende linealmente de la razón en masa W .
- c) No todo el intervalo de concentraciones, donde existen micelas invertidas puede ser estudiado por la técnica de correlación de fotones, ya que para concentraciones pequeñas (menores al 3% aproximadamente) de AOT y agua, la intensidad de la dispersión de las micelas fue muy pequeña para poder ser analizada por el correlador.

El estudio del sistema formado por tolueno-agua-AOT, ha sido estudiado previamente [20]. Los resultados reportados en la literatura son congruentes con los obtenidos en este trabajo, lo cual nos motiva a seguir realizando investigación en los sistemas micelares, y posteriormente estudiar el efecto que éstos tendrán al añadir distintos alcoholes (hexadecanol y colesterol) a la solución.

APÉNDICE 1

RELACIÓN ENTRE LA CORRELACIÓN DEL CAMPO ELÉCTRICO Y LA CORRELACIÓN DE SU INTENSIDAD PARA UN CAMPO ELÉCTRICO ALEATORIO, (RELACIÓN DE SIGERT.)

Este Apéndice tiene por objetivo, mostrar la relación que existe entre la función de correlación del campo eléctrico y la función de correlación de intensidad de éste cuando el campo es aleatorio [10], tal como sucede con el campo dispersado por partículas en solución, que realizan un movimiento Browniano.

A la relación entre la correlación de campo y la correlación de intensidades de éste para un campo aleatorio se le conoce como relación de Sigert.

El campo eléctrico se puede expresar como una suma infinita de modos normales de amplitudes aleatorias que se propagan en una sola dirección z ,

$$E(z, t) = \sum_k E_k \exp(ikz - i\omega_k t)$$

de donde la correlación del campo esta dada por:

$$I_1(z, t) = \langle E^*(z_1, t_1) E(z_2, t_2) \rangle = \sum_{kk'} \langle E_k^* E_{k'} \exp[i(-kz_1 + \omega_k t_1 + k'z_2 - \omega_{k'} t_2)] \rangle$$

Puesto que $E_k E_{k'}$ son amplitudes aleatorias la correlación será cero para $k \neq k'$, por lo que $k = k'$ para que la suma sea distinta de cero, de donde:

$$I_1(z, t) = \langle E^*(z_1, t_1) E(z_2, t_2) \rangle = \sum_k \left\langle E_k^* E_k \exp \left[i\omega \left(\frac{z_2 - z_1}{c} + t_1 - t_2 \right) \right] \right\rangle$$

llamado a $\tau = t_1 - t_2 - \left(\frac{z_1 - z_2}{c} \right)$,

se tiene que:

$$I_1(z, t) = \langle E^*(z_1, t_1) E(z_2, t_2) \rangle = \sum_k \langle |E_k|^2 \rangle \exp(i\omega \tau) \quad 1)$$

Ahora se calculará la correlación de intensidades del campo eléctrico, para después relacionarla con la ecuación (1) La correlación de intensidades del campo eléctrico, expresada en términos de sus modos normales y amplitudes aleatorias.

La correlación de intensidades del campo eléctrico se expresa como:

$$\begin{aligned}
 I_{2t}(z, t) &= \langle E^*(z_1, t_1) E^*(z_2, t_2) E(z_3, t_2) E(z_4, t_1) \rangle \\
 &= \left\langle \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} E^*_{k_1} E^*_{k_2} E_{k_3} E_{k_4} \exp \left[i \left[-\frac{w_1 z_1}{c} + w_1 t_1 - \frac{w_2 z_2}{c} + w_2 t_2 \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. + \frac{w_3 z_2}{c} - w_3 t_2 + \frac{w_4 z_1}{c} - w_4 t_1 \right] \right] \right\rangle. \quad 2)
 \end{aligned}$$

Puesto que k_1, k_2, k_3 y k_4 son amplitudes aleatorias, la correlación de éstos es cero para $k_1 \neq k_2 \neq k_3 \neq k_4$, las únicas posibilidades para que los términos no promedien cero son:

$$\begin{aligned}
 A) \quad w_1 &= w_2 & k_1 &= k_3, \\
 w_2 &= w_4 & k_2 &= k_4.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B) \quad w_1 &= w_4 & k_1 &= k_4, \\
 w_2 &= w_3 & k_2 &= k_3.
 \end{aligned}$$

En el caso A) el argumento de la exponencial es:

$$\left(\frac{z_2 - z_1}{c} - (t_2 - t_1) \right) w_1 - \left(\frac{z_2 - z_1}{c} + t_2 - t_1 \right) w_2 = (w_1 - w_2) \tau.$$

En el caso B) el argumento de la exponencial es:

$$\left(\frac{w_1 - w_1}{c} \right) z_1 + (w_1 - w_1) t_1 \left(\frac{w_2 - w_2}{c} \right) z_2 + (w_2 - w_2) t_2 = 0,$$

lo cual contribuye con un uno en la ecuación (2). Entonces la ecuación (2) se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
 I_2(z, t) &= \langle E^*(z_1, t_1) E^*(z_2, t_2) E(z_3, t_2) E(z_4, t_1) \rangle \\
 &= \sum_{k_1, k_2} \langle E^*_{k_1} E^*_{k_2} E_{k_1} E_{k_2} \rangle \left[\exp(i(w_1 - w_2) \tau) + 1 \right]. \quad 3)
 \end{aligned}$$

Desarrollando los términos de la ecuación (3) se tiene que:

$$\begin{aligned}
 I_1(z, t) &= \langle E^*(z, t_1) E^*(z, t_2) E(z, t_2) E(z, t_1) \rangle \\
 &= \underbrace{\left(\sum_{k_1} \langle |E_{k_1}|^2 \rangle \exp(i\omega_1 \tau) \right) \left(\sum_{k_2} \langle |E_{k_2}|^2 \rangle \exp(i\omega_2 \tau) \right)} \\
 &+ \left(\sum_{k_1} \langle |E_{k_1}|^2 \rangle \right) \left(\sum_{k_2} \langle |E_{k_2}|^2 \rangle \right). \quad 4)
 \end{aligned}$$

De la ecuación (4) se observa que los términos subrayados corresponden a la correlación de campo expresada en la ecuación (1) y los dos términos restantes, a la correlación del campo en un mismo punto y un mismo tiempo, de donde la ecuación (4) se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
 I_2(z, t) &= \langle E^*(z, t_1) E^*(z, t_2) E(z, t_2) E(z, t_1) \rangle \\
 &= \langle E^*(z, t_1) E(z, t_2) \rangle \langle E(z, t_1) E^*(z, t_2) \rangle + I_1(0) I_1(0) \quad 5)
 \end{aligned}$$

finalmente se obtiene que:

$$I_2(z, t) = \left| \langle E^*(z, t_1) E(z, t_2) \rangle \right|^2 + |I_1(0)|^2 \quad 6)$$

A la ecuación (6) se le conoce como relación de Sigert la cual como ya se mencionó permite relacionar, la función de correlación del campo con la función de correlación de intensidades de ésta.

APÉNDICE 2

MOVIMIENTO BROWNIANO

Cuando una partícula se mueve aleatoriamente sin presentar correlación en la fuerza que origina su movimiento, es decir $\langle F(t)F(t') \rangle = \beta\delta(t-t')$, se dice que dicha partícula realiza un movimiento Browniano. Existen dos condiciones con respecto a la velocidad que tiene la partícula con respecto al medio, la primera es cuando la partícula se mueve en el medio sin resbalar (stick boundary condition), es decir, la velocidad en la frontera de la partícula con respecto al medio es cero, y la segunda cuando la partícula se mueve en el medio deslizando, es decir, cuando la velocidad en la frontera de la partícula con respecto al medio es distinta de cero. Al primer caso se le conoce como movimiento Browniano deslizando y al segundo se le conoce como movimiento Browniano no deslizando [30],[31].

El movimiento Browniano no deslizando en general se presentará cuando la partícula se mueve en un medio continuo, es decir, que las dimensiones de la partícula son mucho mayores que las moléculas del medio, además se ha observado experimentalmente que cuando la masa de las partículas es mayor (al menos 10 veces) a la masa de las moléculas del medio, el movimiento que siguen éstas, es un movimiento Browniano no deslizando [31].

El movimiento Browniano deslizando en general se presentará, cuando el tamaño de las partículas sea comparable a el tamaño de las moléculas del medio.

Este Apéndice tiene como objetivo, encontrar el coeficiente de difusión de una partícula que se mueve bajo un movimiento Browniano, esto se hará calculando cuanto vale el desplazamiento cuadrático medio a partir de la función de probabilidad que describe a dicha partícula, para después empatar este resultado con el desplazamiento cuadrático medio, obtenido a partir de la ecuación de Langevin.

La función de probabilidad de una partícula que realiza un movimiento Browniano cumple con una ecuación de difusión.

$$\frac{\partial w(L,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w(L,t)}{\partial L^2} \quad 1)$$

donde L es la posición de la partícula, t es el tiempo, D es el coeficiente de difusión y $w(L,t)$ es la probabilidad de encontrar a la partícula en una posición L a un tiempo t .

sea $F(q,t)$ la transformada de Fourier de $w(L,t)$

Al obtener la transformada de Fourier de la ecuación 1) se tiene que:

$$\frac{\partial F(q,t)}{\partial t} = -Dq^2 F(q,t) \quad 2)$$

De donde:

$$F(q,t) = \exp(-Dtq^2) \quad 3)$$

Al aplicar la transformada inversa de Fourier a la ecuación (3) se encuentra que:

$$w(L,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right) \quad 4)$$

Al calcular el desplazamiento cuadrático medio a partir de la función de probabilidad ecuación 4) se tiene que:

$$\overline{L^2} = \int_{-\infty}^{\infty} L^2 w(L,t) dL = \int_{-\infty}^{\infty} L^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right) dL = 2Dt \quad 5)$$

Ahora se calculará el desplazamiento cuadrático medio a partir de la ecuación de Langevin, la cual supone que la fuerza de fricción es proporcional a la velocidad de la partícula.

$$M \frac{d^2 L}{dt^2} = -\alpha \frac{dL}{dt} + F_L(t) \quad 6)$$

donde α es una constante y $F_L(t)$ es la fuerza fluctuante, que le da el carácter de aleatorio a dicho movimiento donde el promedio de $F_L(t)$ es igual a cero $\overline{F_L(t)} = 0$ y la correlación de dichas fuerzas están determinadas por:

$$\langle F_L(t) F_L(t') \rangle = \beta \delta(t-t') \langle F_L(t) F_L(t') \rangle = \beta \delta(t-t')$$

como
$$\frac{d^2 L^2}{dt^2} = 2L \frac{d^2 L}{dt^2} + 2 \left[\frac{dL}{dt} \right]^2$$

$$\frac{d^2 L}{dt^2} = \left(\frac{d^2 L^2}{dt^2} - 2 \left[\frac{dL}{dt} \right]^2 \right) \frac{1}{2L} \quad (7)$$

sustituyendo la ecuación (7) en la ecuación (6)

$$\frac{M}{2} \frac{d^2 L^2}{dt^2} - M \left(\frac{dL}{dt} \right)^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{dL^2}{dt} + LF_L(t) \quad (8)$$

Ahora, suponiendo que la energía de la partícula tiene la misma energía que las partículas del medio (principio de la equipartición) y que las partículas que constituyen al sistema siguen una estadística de Maxwell-Boltzmann, la energía cinética media de éstas, en la dirección de movimiento L está dada por:

$$E = \frac{M}{2} \left(\frac{dL}{dt} \right)^2 = \frac{K_B T}{2} \quad (9)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (8) se tiene que:

$$\frac{M}{2} \frac{d^2 L^2}{dt^2} - K_B T = \frac{\alpha}{2} \frac{dL^2}{dt} + LF_L(t) \quad (10)$$

Al calcular el promedio temporal de la ecuación (10) se tiene que:

$$\frac{M}{2} \frac{d^2 \overline{L^2}}{dt^2} - K_B T = \frac{\alpha}{2} \frac{d \overline{L^2}}{dt} \quad (11)$$

ya que el promedio temporal de la fuerza fluctuante es cero.

Haciendo $\frac{d \overline{L^2}}{dt} = \mu$, la ecuación (11) se puede escribir como:

$$\frac{M}{2} \frac{d\mu}{dt} - \frac{K_B T}{N} = \frac{\alpha}{2} \mu$$

separando variables e integrando

$$\int_0^t \frac{d\mu}{\mu - 2 \frac{K_B T}{\alpha}} = - \int_0^t \frac{\alpha}{M} dt$$

de donde

$$\ln \left[\mu - \frac{2K_B T}{\alpha} \right] \tau = - \frac{K_B}{M} \tau$$

donde $\tau = t_f - t$, exponenciando y sustituyendo el valor de μ se tiene que:

$$\overline{L^2} = \frac{2kT}{\alpha} \tau + \exp\left(-\frac{\alpha}{M} \tau\right) \quad (12)$$

si se ha supuesto que el movimiento es no deslizante, la constante $\alpha = 6\pi\eta r$ y si el movimiento es deslizante $\alpha = 4\pi\eta r$, donde η es la viscosidad del medio que rodea a la partícula y r el radio de la partícula.

Ahora suponiendo que la partícula y el medio tengan los siguientes valores.

$$M = 1 \times 10^{-20} \text{ kg}$$

$$r = 1 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\eta = 1 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$$

se tiene que:

$$\frac{6\pi\eta r}{M} = 1.9 \times 10^{10} \frac{1}{s}$$

$$\frac{4\pi\eta r}{M} = 1.27 \times 10^{10} \frac{1}{s}$$

por lo que para $\tau > 1 \times 10^{-10} \text{ s}$ el argumento de la exponencial decaerá prácticamente a cero.

Así que la exponencial se puede despreciar para ambos dos movimientos, de donde:

El desplazamiento cuadrático medio de la partícula es:

$$\overline{L^2} = \frac{2K_B T}{\alpha} \tau \quad (13)$$

Al igualar el desplazamiento cuadrático medio encontrado a partir de la ecuación de Langevein ecuación (13), con el encontrado a partir de la función de probabilidad ecuación (5) se obtiene finalmente la expresión para el coeficiente de difusión de una partícula que realiza movimiento Browniano, que está dado por:

$$D = \frac{K_B T}{\alpha}$$

Sustituyendo el valor de α para los dos distintos tipos de movimiento Browniano se tiene que:

$$D = \frac{K_B T}{6 \pi \eta r} = \frac{K_B T}{3 \pi \eta \phi}, \quad \text{caso no deslizante.}$$

$$D = \frac{K_B T}{4 \pi \eta r} = \frac{K_B T}{2 \pi \eta \phi}, \quad \text{caso deslizante.}$$

donde ϕ es el diámetro de la partícula.

APÉNDICE 3

SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ONDA QUE CUMPLE EL VECTOR DE DESPLAZAMIENTO ELÉCTRICO DISPERSADO POR UN MEDIO DE RESPUESTA LINEAL.

Del Capítulo 1 se tiene que la ecuación de onda que cumple el campo eléctrico dispersado está dada por:

$$\nabla^2 \bar{D}_z - \frac{1}{C_M^2} \frac{\partial^2 \bar{D}_z}{\partial t^2} = -\nabla_x \nabla_x (\delta \bar{E}_z) \quad 1)$$

La solución de la ecuación (1) se encuentra utilizando la función de Green [7], cuya ecuación está dada por:

$$\nabla^2 G - \frac{\partial^2 G}{C_M^2 \partial t^2} = \delta(\bar{r} - \bar{r}_0) \delta(t - t_0),$$

La solución a la ecuación (2.1) en términos de G es:

$$\bar{D}_z(\bar{r}, t) = \int \int G(\bar{r}', t') [-\nabla_x \nabla_x (\delta \bar{E}_z)] d\bar{r}' dt'$$

2)

donde G cumple con las siguientes condiciones:

G debe estar acotada para cuando $t \rightarrow \infty$

$G = 0$ cuando $t < t_0$.

Realizando los cambios de variables $(\bar{r} - \bar{r}_0) = \bar{\xi}$ y $(t - t_0) = \tau$ se tiene que:

$$\nabla^2 G(\bar{\xi}, \tau) - \frac{\partial^2 G(\bar{\xi}, \tau)}{C_M^2 \partial \tau^2} = \delta(\bar{\xi}) \delta(\tau) \quad 3)$$

La ecuación (3) se resolverá aplicando la transformada de Fourier a dicha ecuación, donde la transformada y transformada inversa de Fourier de G se definen como:

$$g(\bar{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_x^x \int_\tau^\tau G(\bar{\xi}, \tau) e^{i(\bar{k} \cdot \bar{\xi} + \omega \tau)} d\bar{\xi} d\tau$$

$$G(\bar{\xi}, \tau) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_x^x \int_\tau^\tau g(\bar{k}, \omega) e^{-i(\bar{k} \cdot \bar{\xi} + \omega \tau)} d\bar{k} d\omega$$

Al obtener la transformada de Fourier a la ecuación (3) y utilizar las propiedades de integración de la delta de Dirac se tiene que:

$$-k^2 g(\bar{k}, \omega) + \frac{\omega^2}{C_M^2} g(\bar{k}, \omega) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^4} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\bar{k} \cdot \bar{s} + \omega t)} \delta(\bar{\xi} \cdot \bar{0}) \delta(\tau - 0) d\bar{\xi} d\tau$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2}$$

de donde:

$$g(\bar{k}, \omega) = \frac{C_M^2}{(2\pi)^2 (\omega^2 - C_M^2 k^2)}$$

como :

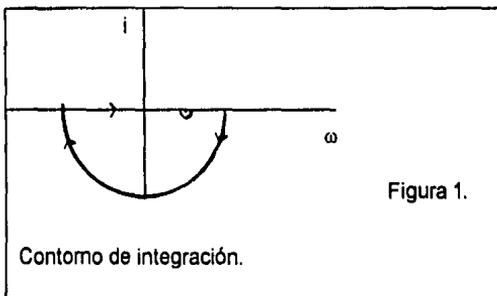
$$G(\bar{\xi}, \tau) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(\bar{k}, \omega) e^{-i(\bar{k} \cdot \bar{s} + \omega \tau)} d\bar{k} d\omega = \frac{C_M^2}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i(\bar{k} \cdot \bar{s} + \omega \tau)} d\bar{k} d\omega}{(\omega^2 - C_M^2 k^2)}$$

Desarrollando en fracciones parciales la integral anterior se tiene que:

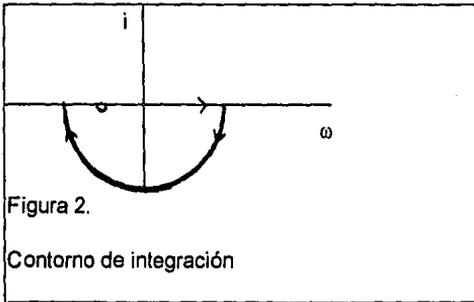
$$G(\bar{\xi}, \tau) = \frac{C_M^2}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\bar{k} \cdot \bar{s})} d\bar{k} \frac{1}{2C_M k} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega \tau}}{(\omega - C_M k)} d\omega + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega \tau}}{(\omega + C_M k)} d\omega \right) \quad 4)$$

Las integrales que dependen de ω se pueden llevar a una integral cerrada semicircular de variable compleja, ya que su contorno fuera del eje real tiende a cero cuando el radio del semicirculo tiende a infinito

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega \tau}}{(\omega - C_M k)} d\omega = -2\pi \operatorname{Re} s[e^{-i\omega \tau}]_{C_M k} = -\pi i e^{-iC_M k \tau}$$



$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega\tau}}{(\omega + C_M k)} d\omega = -2\pi i \operatorname{Re} s[e^{-i\omega\tau}]_{-C_M k} = -\pi i e^{-iC_M k\tau}$$



Al sustituir estas dos integrales en la ecuación (4) se obtiene :

$$G(\bar{\xi}, \tau) = \frac{C_M^2}{(2\pi)^3} \int_{-C_M k}^{\infty} \frac{1}{C_M k} \operatorname{sen}(C_M k \tau) e^{ik\xi} d\bar{k},$$

al expresar a \bar{k} en coordenadas esféricas se tiene que

$$d\bar{k} = \operatorname{sen} \theta k d\theta d\varphi \quad \text{y} \quad \bar{k} \cdot \bar{\xi} = k\xi \cos \theta,$$

de donde la función de Green se puede escribir como:

$$G(\bar{\xi}, \tau) = \frac{C_M^2}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \frac{k^2}{C_M k} \operatorname{sen}(C_M k \tau) dk \int_0^{\pi} e^{ik\xi \cos \theta} \operatorname{sen} \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= \frac{C_M^2}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} \frac{2 \operatorname{sen}(C_M k \tau) \operatorname{sen}(k\xi) dk}{C_M \xi},$$

como $2\operatorname{sen}(a)\operatorname{sen}(b) = \cos(a-b) - \cos(a+b)$ y aprovechando las propiedades de simetría del coseno la función de Green se puede escribir como:

$$G(\bar{r}, \tau) = \frac{C_M}{4\pi\xi} \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{2} \int_{-x}^x \cos(C_M \tau - \xi) k dk - \frac{1}{2} \int_{-x}^x \cos(C_M \tau + \xi) k dk \right] \quad (5)$$

La delta de Dirac tiene muchas representaciones, una de éstas es la siguiente:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(kx) dk,$$

al sustituir esta representación de la delta de Dirac en la función de Green, ecuación (5) se tiene que:

$$G(\xi, \tau) = \frac{C_M}{4\pi\xi} [\delta(C_M \tau - \xi) - \delta(C_M \tau + \xi)]$$

Al problema se le ha dado simetría esférica, por lo que las soluciones ondulatorias del problema se propagan del origen hacia el exterior o del exterior hacia el origen. El término $\delta(C_M \tau + \xi)$ corresponde a la onda que se propaga del exterior hacia el origen, pero el fenómeno de la dispersión no presenta tales ondas, por esto, no será tomado en cuenta en la solución. De esta manera, finalmente se tiene:

$$G(\bar{r}, \tau) = G(\bar{r} - \bar{r}_o, t - t_o) = \frac{1}{4\pi|\bar{r} - \bar{r}_o|} \delta\left(t - t_o - \left|\bar{r} - \bar{r}_o\right| \frac{1}{C_M}\right) \quad t > t_o$$

$$G(\bar{r}, \tau) = G(\bar{r} - \bar{r}_o, t - t_o) = 0 \quad t < t_o \quad (5.1)$$

Al sustituir la función de Green ecuación (5.1) en la ecuación (1), se encuentra la solución para el vector de desplazamiento eléctrico dispersado:

$$\bar{D}_s(\bar{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \nabla_x \nabla_x \int \int \delta\epsilon(\bar{r}', t') \bar{E}(\bar{r}', t') \frac{\delta(t' - t + \frac{|\bar{r} - \bar{r}'|}{C_M})}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' dt' \quad (6)$$

Al escribir la en la ecuación (6) en términos del vector de campo eléctrico dispersado se tiene finalmente que :

$$\vec{E}_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0(1 + \langle\chi_e\rangle + \delta\chi_e)} \nabla \times \nabla \times \int \epsilon_0 \delta\chi_e(\vec{r}', t') \vec{E}(\vec{r}', t') \frac{\delta(t' - t + \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{c_M})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' dt'$$

7)

La ecuación (7) es la solución de la ecuación de onda que cumple el campo eléctrico dispersado.

APÉNDICE 4.

PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE UN LÁSER.

El principio de funcionamiento de un láser es el siguiente: supongamos un sistema de 3 niveles de energía los cuales son: estado base, estado excitado y estado metaestable. Ver Figura 1.

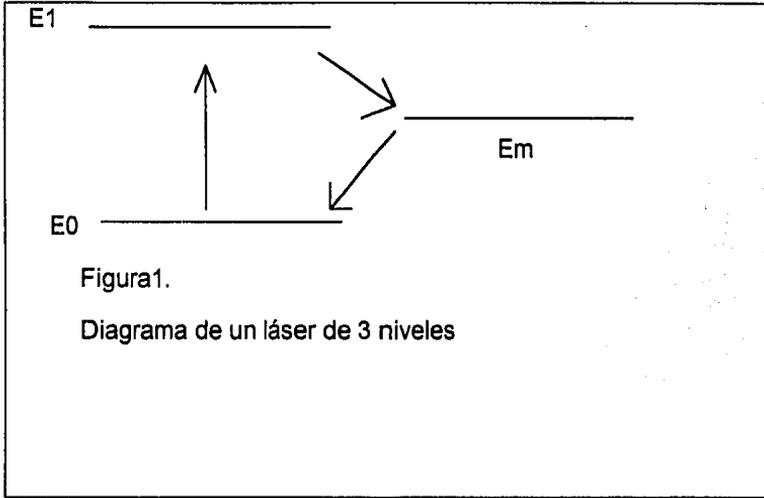


Figura 1.

Diagrama de un láser de 3 niveles

Por algún mecanismo, que puede ser eléctrico, luminoso, térmico, etc, se provoca que el estado base del sistema tenga un número menor de electrones que el estado excitado E_1 , es decir, se invierte la población en el sistema. Luego se le hace incidir al sistema un fotón de frecuencia $(E_1 - E_m) / h$, esto provoca el decaimiento de los electrones que se encuentran en el estado excitado, hacia el estado metaestable del sistema y cada uno de estos electrones al decaer de nivel de energía emiten, un fotón de frecuencia $(E_1 - E_m) / h$, a tal emisión de fotones se le conoce como emisión estimulada. La característica de la emisión estimulada es que los fotones originados por tal emisión, están en fase con el fotón incidente y tienen la misma dirección que dicho fotón. Así que lo único que se necesita para provocar la emisión láser en un sistema es garantizar la inversión de población de éste.

Generalmente, los sistemas láser no son de 3 niveles de energía, sino de mucho más. En estos sistemas, la frecuencia de emisión láser, estará entre todos aquellos niveles donde se haya logrado invertir la población, por lo que habrá distintas frecuencias láser. En particular un láser de argón se puede modelar como un sistema de 4 niveles de energía. Ver Figura 2.

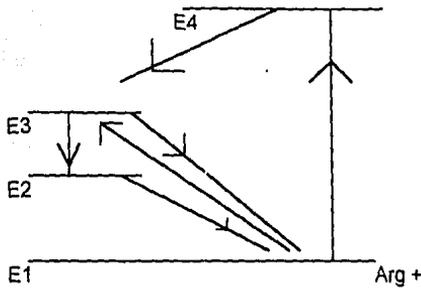
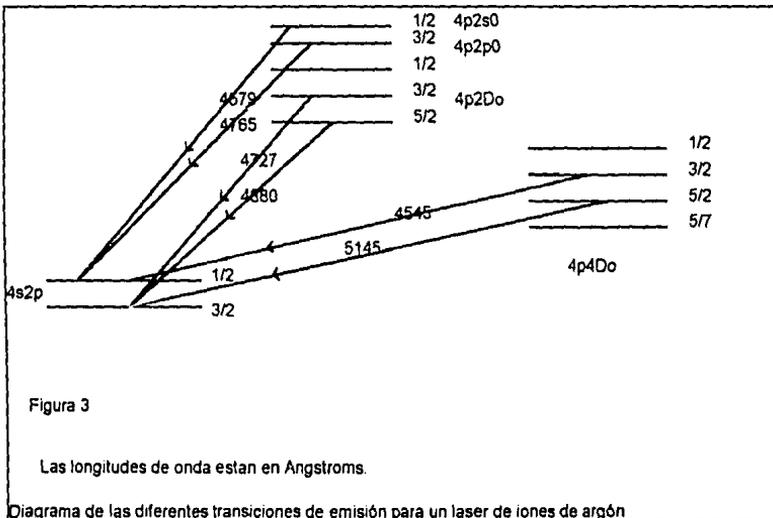


Figura 2

Diagrama de un sistema de 4 niveles de energía.

El ión de argón es excitado por medio de una descarga, de su estado base E_1 al estado E_3 o E_4 ; si llega a E_4 , casi inmediatamente decae a E_3 , por lo que no se puede invertir la población entre E_4 y E_3 . De E_3 puede caer a E_2 por el mecanismo de emisión estimulada anteriormente descrita, o bien de E_3 , decae espontáneamente al estado base E_1 , para de ahí repetirse el ciclo; así que la inversión de población se efectúa entre los estados E_3 y E_2 . Entre los estados E_3 y E_2 pueden haber muchas transiciones tal como se muestra en la Figura 3



De esta manera se explica el por qué el láser de argón tiene varias longitudes de onda en las cuales pueden emitir radiación láser, siendo las más importantes 514.5 nm, 488 nm, 472.7 nm y 454.5 nm.

Una de las condiciones que tiene el experimento es que el haz incidente a la muestra debe ser monocromático por lo que se deberá colocar un prisma en la cavidad del láser de argón para garantizar que sólo se tenga una longitud de onda a su salida. La longitud de onda que se seleccionó para el experimento fue la de 514.5 nm, ya que ésta es la más intensa en el láser de argón.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. B. Chu, J. Chem. Edu; **45**, 224, (1968)
- [2]. B. Chu, Laser Light Scattering, Academic Pres (1974).
- [3]. B.J. Berne, R. Pecora, Dynamic Light Scattering, John Wiley and Sons, (1976).
- [4]. K.Kraft, A. Leipertz, Appl. Opt; **21**, 3886, (1993).
- [5]. H. Z. Cumins, N. Knable, Y. Yeh, Phys. Rev. Lett.; **6**, 150 (1964)
- [6]. J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley and Sons. (1965)
- [7]. E. Butkov Mathematical Physics, John Wiley and Sonns (1968).
- [8]. G.D. Phillies J. Phys. Chem, **19**, 2838 (1981).
- [9]. J.P.Hansen , I.R. Mc Donald, Theory of Simple Liquids. Academic Press (1976).
- [10]. R.Loudon, The Quantum Theory of Light, Clarendon Press, (1978).
- [11]. Model 186 and 168-b OEM and Scientific Ion Lasers, Instruction Manual; Spectra Physics, (1989).
- [12]. Instruction Manual, Thorn Emi Electron Tubes , (1986).
- [13]. J.Wilson, Optoelectronics an Introduction, Prentiece Hall (1983).
- [14]. (A/D) Photomultiplier Amplifier Discriminator, Instruction Manual (1992).
- [15]. R. Pecora, B.J Berne Dynamic light Scattering, Penum Press (1985).
- [16]. ALV5000 Multi Tau Digital Correlator, Instruction Manual.
- [17]. Rosen, Surfactans and Interfacial Phenomena, John Wiley and Sons (1978).
- [18]. A. Robledo Statiscal Mechanical Models for Micelar. Solutions and Microemulsions, publicaciones UNAM,(1987).
- [19]. M. P. Pileni, J. Phys. Chem; **97**, 6961, (1993).
- [20]. R.Day, B.H. Robinson, J. Chem. Soc; **75**,132, (1979).
- [21]. P.L.Luisi, B.E. Straub, Reverse Micelles, Plenum Press, (1982).
- [22]. M. Kotlarchyk, J.S.Huang, J. Phys. Chem ; **20**, 4382, (1985).
- [23]. V. Degiorgio, M. Corti, Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesilles and Microemulsions, North Holland (1985).
- [24]. E.Hetch, A. Zajac Óptica, Addison-Wesley Iberoamericana (1990).
- [25]. Ch.K.Rhodes, Eximer Lasers Spriger-Verlag (1979).
- [26]. Th. F. Tadros Surfactants Academic Press (1983).
- [27]. W. J. Preston, J.Phys.Colloid Chem; **52**, 84, (1948).
- [28]. G. W. Castellan Fisicoquímica Addison-Wesley Iberoamericana (1987).
- [29]. H. Z. Cummins, E. R. Pike Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy, Plenum Press, (1973).
- [30]. R. Castillo, C. Garza, S. Ramos, J. Phys Chem. (1994).
- [31]. R. Peralta-Fabi, R. Chicharro-Serra, T. Vázquez Rev. Mex. Fis; **36**, 532 (1990).

Son interesantes las micelas pero en realidad nosotros preferimos a las damicelas.

La banda.