

24
ZEJ



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**DISPERSION DE LUZ EN EL POLIMERO VIVO
DEL - METIL ESTIRENO**

**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:**

RODRIGO VEGA



**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**

MEXICO, D. F.

1996

FALLA DE ORIGEN

**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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

DISPERSIÓN DE LUZ EN EL POLÍMERO VIVO DEL -MÉTIL METACRILATO
realizado por DOMINGO TOROZ VEGA
con número de cuenta 051557-0, pasante de la carrera de FÍSICA
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario DR. ROBERTO GABRIEL CASTILLO GARALERA
Propietario DR. RAMÓN PERALTA Y FARI
Propietario DR. JAIRO RUIZ GARCÍA
Suplente DR. VÍCTOR MANUEL CASTAÑO MENDEZ
Suplente DR. SALVADOR EDDY GALAS

[Firma]
[Firma]
[Firma]
[Firma]
[Firma]

Consejo Departamental de Física

[Firma]
DR. ALEJANDRO FUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

AGRADECIMIENTOS.

Los Señores Doctores Rolando C. Castillo Caballero, Ramón Peralta y Fabi, Víctor Manuel Castaño Meneses, Jaime Ruiz García y Salvador Godoy Salas, miembros del jurado al que fue sometida esta tesis, hicieron comentarios y sugerencias que la enriquecieron. A todos ellos mi sincero agradecimiento.

El Dr. Castillo, en su calidad de Director de la presente tesis, hizo además gala de una paciencia jobiana ante un tésico con hábitos de trabajo más bien erráticos. Resultaría tedioso enumerar las distintas formas en las que impulsó la realización de esta tesis.

El Dr. Jaime Ruiz García, además de proporcionar las muestras de polímero vivo con las que se realizó el trabajo experimental en el que se basa esta tesis, facilitó el acceso a parte de la bibliografía que en ella se cita y, de manera aún más importante, contribuyó con sus ideas al diseño de los experimentos.

Cabe señalar que el Dr. Peralta y Fabi cumplió con su papel de sinodal mucho más allá del llamado del deber.

La presente tesis fue elaborada mientras me encontraba asociado como estudiante al Instituto de Física de la UNAM.

A la Memoria de
José de Tapia Bujalance
"MAESTRO PEPE"
Educador Libertario
(1896 - 1988)

INDICE.

1. INTRODUCCION	(1)
2. TEORIA DE LA DISPERSION DE LUZ	(10)
3. MECANICA ESTADISTICA DE LOS POLIMEROS VIVOS	(42)
4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y TEORIA DE LA MEDICION	(57)
5. RESULTADOS Y DISCUSION	(75)
6. CONCLUSIONES	(79)
7. BIBLIOGRAFIA	(80)
8. APENDICES	(82)

1. INTRODUCCION.

En el presente trabajo se describe un experimento en el que se investigaron, por medio de técnicas de dispersión dinámica de luz, algunas propiedades termodinámicas de una solución de polímeros vivos de α -metil estireno. El significado de estos términos se aclarará más adelante en éste mismo capítulo.

El objetivo de este experimento era el establecer la dependencia del coeficiente de difusión del polímero con la temperatura, en condiciones cercanas a una transición de fase conocida como polimerización de equilibrio [13]. La existencia de esta transición de fase está bien establecida para el sistema investigado [5, 13, 14], y la temperatura a la que ocurre dicha transición en la muestra utilizada había sido determinada experimentalmente por el Dr. Ruiz.

Colateralmente, se buscaba obtener alguna información sobre la distribución de pesos moleculares de las cadenas poliméricas en la solución, particularmente la dependencia con la temperatura del radio hidrodinámico promedio de las cadenas.

Existen dos motivos importantes para el estudio de soluciones de polímeros vivos. Uno de ellos es de orden eminentemente práctico: la polimerización de equilibrio propia de estos sistemas permite la síntesis de materiales poliméricos con grado de polimerización controlado [3, 4]. De esta manera, podrían producirse en masa nuevos materiales con propiedades mecánicas mejoradas, entre otros ejemplos. En contraste, la polimerización por condensación, omnipresente en la industria, produce materiales con gran dispersión en el grado de polimerización (i. e., en el peso molecular de las cadenas): esto último dificulta el control de las propiedades de los materiales sintetizados [3, 4].

El segundo motivo para el estudio de los polímeros vivos es, al contrario del primero, completamente teórico: recientemente John Wheeler y colaboradores han descrito a estos sistemas poliméricos usando el modelo de vector n , cuya aplicación parecía estar circunscrita casi por completo a los sistemas magnéticos.

La teoría desarrollada por Wheeler permite tratar a la polimerización de equilibrio como una transición de fase de

segundo orden, y ha acrecentado el interés de los físicos por los polímeros vivos.

En esta introducción daremos algunos conceptos básicos sobre las macromoléculas en general, y haremos una breve exposición sobre las técnicas de dispersión dinámica de la luz [7].

1.1. POLIMEROS.

Un polímero es una molécula de alto peso molecular (llamada en ocasiones *macromolécula*), constituida por la adición de unidades más sencillas, llamadas *monómeros*. De manera más exacta, decimos que una molécula P_n , compuesta por n unidades más sencillas, es un polímero si la cantidad de energía requerida para que se lleve a cabo la reacción:



en donde m es un monómero, es la misma que la energía requerida para que ocurra la reacción:



Esta condición permite en principio la síntesis de moléculas con pesos moleculares arbitrariamente altos [1].

En nuestro caso, la molécula estudiada está compuesta de unidades monoméricas de una sola especie química, es decir que se trata de un *homopolímero*, como la mayoría de los polímeros sintetizados por el hombre [1]. Existen, por otra parte, macromoléculas constituidas por la sucesión de unidades monoméricas de especies químicas distintas entre sí; las proteínas y los ácidos nucleicos omnipresentes en los sistemas biológicos son un ejemplo de ello. Cuando una macromolécula se constituye por la adición de dos especies químicas distintas se dice que es un *copolímero* de esas especies.

Los polímeros pueden ser sintetizados por dos tipos de procesos distintos [2]. En primer lugar, tenemos la llamada polimerización por condensación, en la que dos cadenas, P_i y P_j , reaccionan para formar una cadena P_{i+j} , liberándose en muchos casos una molécula más pequeña:



o bien:



Nótese que tanto i como j pueden tomar cualquier valor entero positivo, incluyendo el 1, es decir, no está excluido el caso de la reacción con un monómero.

Es el segundo tipo de proceso, llamado polimerización por adición, el que resulta relevante para nosotros. En este proceso, la cadena polimérica crece incorporando a sí únicamente una unidad monomérica a la vez.

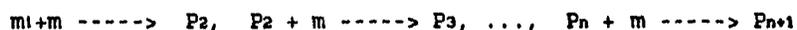
En la polimerización por adición ocurren, en la generalidad de los casos, tres distintos tipos de reacciones químicas [2, 3]:

1) Primero, una unidad monomérica es *iniciada*, ya sea porque reacciona con una molécula del así llamado *iniciador* (como ocurre en el sistema que estudiamos), o bien por otro medio, como en el caso de la síntesis *fotoiniciada*. En nuestro caso, la iniciación del polímero es descrita por la siguiente ecuación química:



donde i es iniciador, m es monómero y m_1 es una unidad monomérica iniciada.

2) A partir del monómero iniciado comienza la *propagación* de la cadena polimérica, que consiste en la adición de unidades monoméricas. Esto puede expresarse en las ecuaciones:



donde P_2 es el llamado dímero y P_n es el n -mero o polímero con *grado de polimerización* n .

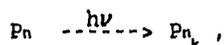
3) Por último, la propagación del polímero finaliza cuando sobreviene una reacción de *terminación* de la cadena. Esta reacción fija el grado de polimerización y , por tanto, el peso molecular de la cadena polimérica.

En el caso de los polímeros sintetizados por el hombre, esta reacción puede ser inducida por un operario una vez que el polímero alcanzó un grado de polimerización predeterminado, o puede ocurrir accidentalmente. La terminación puede deberse a la presencia en la solución de impurezas que actúen como *terminadores*, en otros casos puede deberse a una excesiva

exposición a la luz, etc. Los ejemplos citados pueden ser representados por las ecuaciones químicas:



para el primer caso, y:



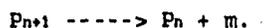
para el segundo. Aquí P_{n+k} es el polímero terminado (o "muerto") con grado de polimerización $n+k$ y k es el terminador. Existen otros mecanismos por los cuales un polímero puede ser terminado.

Los llamados polímeros "vivos" son aquellos que no han sufrido reacción de terminación. En consecuencia, las distribuciones de tamaños y de pesos moleculares de una solución de polímero vivo son funciones de las condiciones en las que se encuentre la solución, vale decir, de sus variables termodinámicas. En los polímeros "muertos", es decir, en los que han pasado por una reacción de terminación, las distribuciones de grados de polimerización y de pesos moleculares se encuentran fijas, independientemente de las condiciones a las que se les someta.

Dadas las concentraciones relativas y la temperatura favorables, la totalidad del monómero de una solución de polímero vivo se encontrará incorporada a las cadenas poliméricas y, en consecuencia; no podrá encontrarse monómero libre en la solución. En contraste, existen otras condiciones en las que la totalidad del monómero se encontrará libre en la solución y en las que, por lo tanto, no se formará cadena polimérica alguna. En el primer caso, la reacción:



resulta energéticamente más favorable que la reacción inversa:



En el segundo caso, por el contrario, es esta última reacción la que resulta más favorable.

De especial interés resultan para nuestros propósitos aquellas condiciones de temperatura y de concentraciones relativas en las que el polímero vivo y su monómero se encuentran en equilibrio termodinámico, es decir, cuando ambas reacciones mencionadas más arriba son igualmente favorables. La transición

entre el estado en el que todo el monómero se encuentra libre, y el estado en el que todo el monómero se encuentra incorporado a las cadenas poliméricas, presenta todas las características de una transición de fase de 2^{do}-orden, y la región de coexistencia entre el polímero y su monómero resulta entonces una línea crítica en el diagrama de fase de la solución [13, 14].

En la región de coexistencia, la distribución de grados de polimerización del polímero vivo, es decir, su distribución de pesos moleculares, se ajusta a una distribución de Poisson; los polímeros terminados o muertos tienen una distribución de grados de polimerización característica, conocida como distribución de Flory-Schulz [3, 4]. El grado de polidispersidad es menor en el caso de polímeros vivos.

Para estimar el grado de polimerización de la muestra, el primer problema al que nos enfrentamos es el de la polidispersidad del grado de polimerización, que ya hemos comenzado a discutir más arriba, y que como se explicará más adelante, tiene una solución más o menos directa. Mas difícil resulta el problema de determinar que es, o como puede medirse el "tamaño" de una macromolécula. Lo que buscamos es, por supuesto, una longitud con la cual caracterizar al polímero.

Si nuestro polímero adquiriera una forma aproximadamente esférica o elipsoidal, o si se comportara como una barra rígida, sería inmediato encontrar la longitud característica adecuada. Este, por desgracia, no es el caso, y ello nos lleva a abundar en las posibles configuraciones espaciales de un polímero.

La forma más sencilla que puede tomar una macromolécula es la de una cadena lineal. Sin embargo, muchas reacciones parasitarias que ocurren durante el proceso de polimerización pueden traer como consecuencia la aparición de ramificaciones en la cadena [6], siendo un ejemplo muy común los puntos de ramificación 3-funcionales (esto es, los puntos donde la cadena se bifurca) que aparecen en el polietileno industrial. Como consecuencia, tenemos polímeros con forma de peine (comb-like), con forma de estrella, o incluso redes formadas por cadenas poliméricas. Dado el grado de pureza de los reactivos utilizados

en la síntesis de nuestras muestras, es de esperarse que no aparezcan bifurcaciones en las cadenas de poli- α -metil estireno de las soluciones descritas en esta tesis.

Las posibles configuraciones espaciales de una molécula de polímero, aun en el caso de cadenas lineales, son muy variadas y dependen de la o las especies químicas de los monómeros que constituyen a la molécula [1]. Hay polímeros rígidos en forma de bastones (muchos de los polímeros sintéticos), en forma de espirales (ácidos nucleicos) y otros que forman planos al cristalizarse (proteínas). Por otro lado, el poli- α -metil estireno, como muchos de los polímeros sintéticos, tiene libertad rotacional en sus enlaces, y por tanto puede ser descrito por uno de los tantos modelos de "madeja libre gaussiana" que formalmente son idénticos al problema de caminata libre al azar, sin autocruzamiento, y de caminata libre al azar sin autocruzamiento con impedimentos [1].

Es posible definir varias longitudes características para una madeja gaussiana, que tienen mayor o menor significación dependiendo de en que contexto sean introducidas. Es común hablar del radio de giro de una cadena polimérica, definido como la distancia promedio de los segmentos del polímero al centro de masa de la molécula [1]. De especial interés resulta para nuestros propósitos el llamado radio hidrodinámico, que se calcula de la constante de difusión vía la ecuación de Stokes - Einstein [1, 7]. En capítulos posteriores tendremos ocasión de abundar sobre estas definiciones y de discutir su relevancia en la descripción del sistema bajo estudio.

1.2. DISPERSION DINAMICA DE LUZ.

La dispersión de luz es un fenómeno que observamos cotidianamente cuando miramos, por ejemplo, una nube o un vaso con leche. Tanto el aire como el hielo son transparentes, y a pesar de ello la nube, que es un conjunto de partículas de hielo suspendidas en el aire, no es transparente. La leche, una suspensión coloidal de grasa en suero, es en su mayor parte agua, y el agua es transparente, mientras que la leche dista mucho de

serlo.

Quien halla presenciado un atardecer nublado tampoco podrá afirmar que las nubes son opacas: cuando la luz del sol incide sobre una de ellas, la nube se ilumina como si el origen de la luz estuviera en ella misma, es decir, la nube *dispersa* en todas direcciones la luz proveniente del sol.

Los cristales de hielo que conforman a la nube y las minúsculas gotas de grasa que se encuentran suspendidas en el suero de la leche hacen las veces de *centros dispersores*, cambiando la trayectoria de los rayos de luz que inciden sobre ellas; como consecuencia de esto, un haz luminoso que pase por una nube o por cualquier otro así llamado *medio dispersor* perderá parte de su intensidad en la trayectoria, mientras que la intensidad restante se distribuirá en luz que parte del medio en todas direcciones.

La *dispersión de Rayleigh* que observamos en las nubes o en un vaso de leche es pues un fenómeno que:

a) a diferencia de la absorción, no implica pérdida en la intensidad total de la luz, es decir, la intensidad del haz incidente debe ser igual a la suma de las intensidades de los haces saliente y dispersados ($I_i = I_s + I_d$), y por tanto el medio dispersor no recibe energía del haz luminoso.

b) para presentarse requiere de la presencia de un medio dieléctrico suspendido en una matriz, dieléctrica también, con distinto índice de refracción. Claramente, si hablamos de un sólo medio con inhomogeneidades en su índice de refracción el resultado será el mismo.

c) a pesar de las apariencias (la nube y la leche son blancas) el fenómeno descrito no produce cambio alguno en la frecuencia de la luz dispersada. Decimos por ello que se trata de *dispersión elástica*. La celebre ley de Rayleigh, que explica el color azul del cielo, da cuenta de la dispersión preferencial en algunas frecuencias, bajo ciertas condiciones.

Ahora bien, a diferencia de algunos medios dispersores como el alabastro, en el que los centros de dispersión son burbujas de aire atrapadas en el material, en las nubes, en la

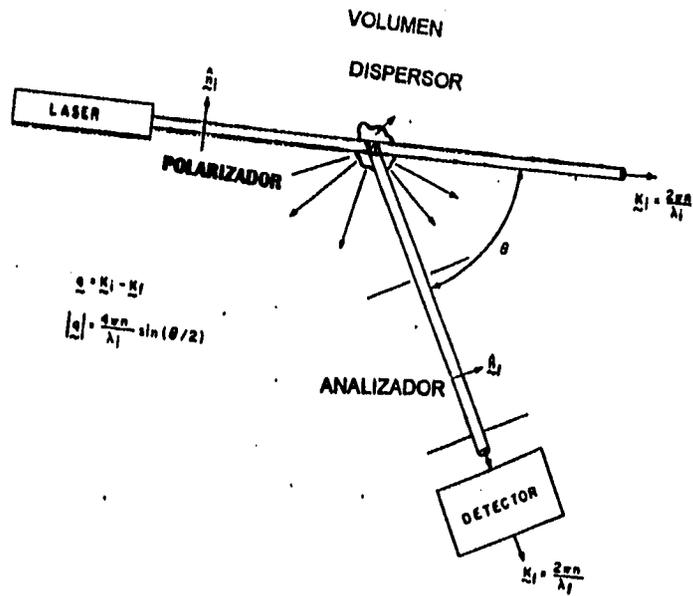


FIGURA 1.1. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UN EXPERIMENTO DE DISPERSION DE LUZ, (TOMADO DE LA REFERENCIA 7).

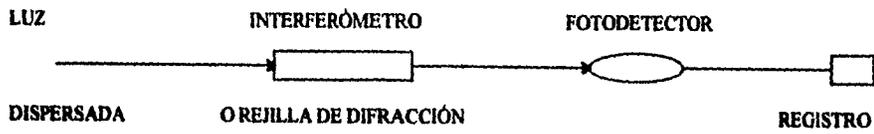
leche, o en una suspensión de partículas micrométricas en agua, los centros dispersores no tienen posiciones fijas, si no que se trata de pequeñas partículas suspendidas en un fluido y que consecuentemente presentan un movimiento de tipo browniano.

En capítulos posteriores mostraremos como las características de la luz dispersada dependen tanto de las propiedades del haz de luz que incide sobre el medio dispersor, como de las propiedades del medio mismo; por lo tanto: *si hacemos incidir un haz luminoso con propiedades conocidas (polarización, intensidad, longitud de onda) sobre un medio dispersor dado, podremos extraer información del medio dispersor mediante el análisis de la luz dispersada.* En particular, podremos obtener información sobre como se difunden, a causa de su movimiento browniano, los centros dispersores. Tal es, a grandes rasgos, el fundamento del método que hemos utilizado para investigar las propiedades de nuestras muestras.

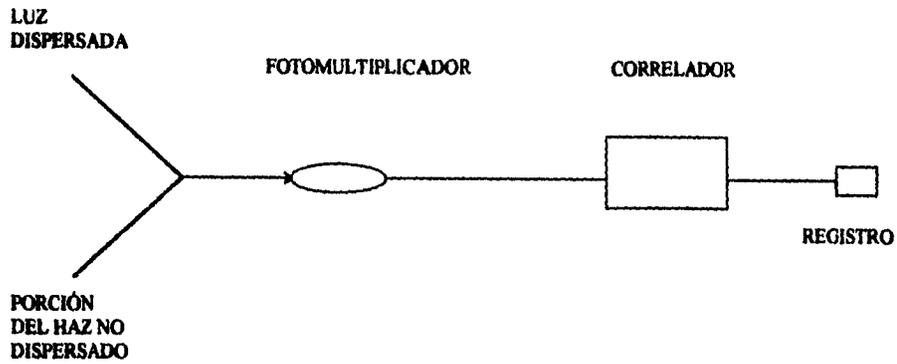
Para caracterizar a nuestra solución polimérica hemos escogido utilizar técnicas de dispersión dinámica de luz. En lo esencial, un experimento de dispersión de luz (figura 1.1) consiste en hacer pasar por la muestra un haz de luz monocromática coherente, previamente filtrada y polarizada. Se coloca, en un ángulo previamente determinado con respecto al haz incidente, un fotodetector que habrá de recibir la luz dispersada por la muestra a ese ángulo particular. La señal del fotodetector deberá de pasar después a través de un aparato que haga su análisis para poder obtener información relevante sobre la muestra dispersora [7].

Por supuesto, hay gran cantidad de montajes experimentales que se ajustan a esta descripción un tanto vaga; sin embargo, los experimentos de dispersión de luz pueden ser divididos en tres grandes clases (figura 1.2): en primer lugar, tenemos los experimentos que requieren para su uso de un filtro de frecuencias, generalmente un interferómetro de Fabry - Perot; ésta técnica, empleada para estudiar la dispersión (inelástica) de Brioullin, resulta inadecuada para nuestros fines. El resto de los montajes experimentales, aquellos que carecen de filtro, hacen uso de modernos sistemas electrónicos, llamados correladores, para

A) DISPOSITIVO CON INTERFERÓMETRO.



B) DISPOSITIVO HETERODINO.



C) DISPOSITIVO HOMODINO.

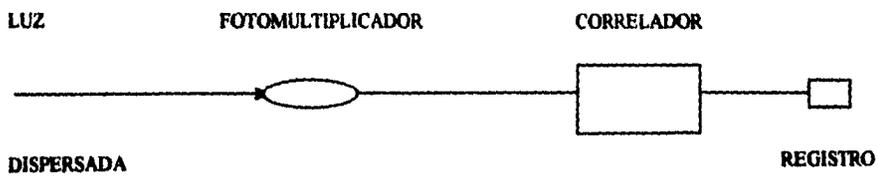


FIGURA 1.2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS VARIAS TÉCNICAS QUE ES POSIBLE UTILIZAR EN EXPERIMENTOS DE DISPERSIÓN DE LUZ.

analizar la luz proveniente de la muestra dispersora.

Entre los dispositivos que usan correlador están, por un lado, los montajes heterodinos, en los que antes de ser detectada, la luz dispersada por la muestra se mezcla con luz proveniente de un "oscilador local" (generalmente la fuente de la luz incidente sobre la muestra). Por otro lado están los montajes homodinos, en los que la luz dispersada pasa directamente a un detector.

Estos dos tipos de montajes experimentales permiten determinar cantidades distintas: mientras que con los montajes heterodinos es posible medir la función de correlación del campo eléctrico dispersado, el montaje homodino permite determinar la función de correlación temporal de la intensidad de la luz dispersada.

En particular nos interesa la luz dispersada por efecto de los grados de libertad traslacionales de las moléculas; a esto se le conoce, junto con la luz dispersada por efectos rotacionales de las moléculas, como *dispersión de Rayleigh*.

2. TEORIA DE LA DISPERSION DE LUZ.

En las páginas anteriores hemos descrito el fenómeno de la dispersión de Rayleigh y hemos señalado su origen. Pretendemos ahora, en el marco de la teoría electromagnética clásica, predecir como depende la intensidad de la luz dispersada de las propiedades del medio dispersor y de la luz incidente.

2.1. GENERALIDADES, MEDIOS DIELECTRICOS HOMOGENEOS.

En 1856, R. Kohlrausch y W. Weber determinaron la razón entre la capacitancia de un condensador medida en unidades electrostáticas y la misma cantidad medida en unidades electromagnéticas, encontrando que esta razón coincidía con la velocidad de la luz en el vacío, que había sido determinada experimentalmente por, entre otros, Römer (1675) y Fizeau (1849). Basado en este resultado, Maxwell desarrolló la teoría electromagnética de la luz y predijo la existencia de ondas electromagnéticas, predicción confirmada experimentalmente por Hertz en 1888. En los últimos cien años, innumerable cantidad de experimentos han confirmado la identificación de la luz visible con un intervalo particular del espectro electromagnético [8]. Es de esperarse, entonces, que todos los fenómenos ópticos puedan ser explicados por la teoría electromagnética de Maxwell; específicamente, la dispersión de luz por medios inhomogeneos deberá poder ser explicada a partir de las ecuaciones de Maxwell para medios dieléctricos (definidos, de acuerdo con Born y Wolf [8], como aquellos en los que la densidad de corriente es igual a cero, $\mathbf{j} = 0$). En ausencia de cargas externas ($\rho_{\text{libre}} = 0$), estas ecuaciones pueden ser escritas (en el sistema CGS-Gauss, [8]) como:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (2.1.a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.1.b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.1.c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.1.d)$$

y describen el comportamiento del medio dieléctrico, siempre y cuando se especifiquen, además, las ecuaciones constitutivas del medio particular bajo consideración:

$$D = D [E, B]$$

$$H = H [E, B]$$

En general, D y H pueden depender no solamente de los campos eléctrico y magnético, si no además de la historia previa del material, etc. [7]. La manera en como han sido obtenidas las ecuaciones constitutivas de un material dado, ya sea que hayan sido deducidas de una teoría microscópica, o bien que sean el resultado de mediciones directas, es una cuestión irrelevante en lo que concierne a nuestros propósitos.

En la gran mayoría de los materiales [8], H no depende de E y depende linealmente de B , en un intervalo muy amplio de intensidades, es decir, para la mayoría de los casos la relación constitutiva para H puede ser escrita como:

$$H = \frac{1}{\mu} B \quad (2.2)$$

Se conoce como medios no magnéticos a aquellos para los cuales $\mu=1$ [8], es decir, para aquellos que tienen por ecuación constitutiva:

$$H = B$$

Las soluciones poliméricas bajo estudio son medios no magnéticos, de acuerdo con esta definición, siempre y cuando despreciemos las fluctuaciones térmicas. Dado que precisamente consideraremos el campo dispersado debido a las fluctuaciones térmicas del medio, la definición dada tendrá que ser modificada.

Cuando la intensidad de los campos electromagnéticos a los que se ve sometido un material dieléctrico no magnético es baja, la respuesta del medio ante el campo eléctrico es lineal [7,9]; en estas condiciones la ecuación constitutiva del medio para el vector de desplazamiento eléctrico, D , puede ser escrita como:

$$D = \overleftrightarrow{\epsilon}(x, y, z) E \quad (2.3)$$

en donde la permitividad eléctrica, $\overleftrightarrow{\epsilon}$, es un tensor. Al considerar la conservación de la energía es posible demostrar que $\overleftrightarrow{\epsilon}$ es forzosamente simétrico [8]. Ahora bien, si el medio es isótropo además de lineal, entonces el tensor $\overleftrightarrow{\epsilon}$ resulta ser

proporcional en cada punto al tensor identidad (aunque con distinta constante de proporcionalidad), y la ecuación constitutiva (2.3) puede ser escrita como:

$$\mathbf{D} = \epsilon (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t) \mathbf{E}$$

Si por último consideramos que el comportamiento del medio es independiente del tiempo y nos restringimos a medios que además de lineales e isótropos son homogéneos, la permitividad dieléctrica es un escalar constante y la relación constitutiva puede ser escrita como:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2.4)$$

Las ecuaciones constitutivas (2.2) y (2.4) describen, pues, medios lineales, isótropos y homogéneos. Ellas establecen que en el interior del medio dieléctrico los campos \mathbf{H} y \mathbf{D} son meramente proporcionales a los campos eléctrico y magnético, \mathbf{E} y \mathbf{B} . Substituir (2.2) y (2.4) en las ecuaciones de Maxwell (2.1) arroja por resultado el siguiente grupo de ecuaciones:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.5.a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.5.b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.5.c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{\mu \epsilon}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.5.d)$$

De (2.5) es posible encontrar ecuaciones de onda para \mathbf{E} y \mathbf{B} . Para encontrar una ecuación de onda para \mathbf{E} basta con tomar el rotacional de la ec. (2.5), obteniéndose:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \nabla \times \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.6)$$

(Para llegar a esta expresión nos hemos valido del hecho de que el campo vectorial $\mathbf{B} (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t)$ es lo suficientemente bien comportado). Substituir (2.5.d) en (2.6) arroja por resultado:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

Si en esta última ecuación aplicamos la identidad:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{C} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{C}) - \nabla^2 \mathbf{C} \quad (2.8)$$

válida para cualquier campo vectorial lo suficientemente bien comportado, y sustituimos en la ecuación así obtenida la ec. (2.5.a) llegamos a una ecuación de onda para el campo \mathbf{E} :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.9)$$

Es posible obtener de manera análoga una ecuación de onda para \mathbf{B} . Para ello tomamos el rotacional de la ecuación (2.5.d) y sustituimos (2.5.c) en la expresión así obtenida, lo que arroja como resultado:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = - \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2}$$

Ahora aplicamos en esta última ecuación la identidad (2.8) y la ecuación (2.5.b) para obtener finalmente:

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.11)$$

Las ecuaciones (2.9) y (2.11) son idénticas a las ecuaciones de onda de los campos eléctrico y magnético en vacío, con la única diferencia de que el coeficiente $1/c^2$ debe de ser remplazado en este caso por $\epsilon\mu/c^2$. Esto significa, evidentemente, que en medios dieléctricos lineales, isótropos y homogéneos las perturbaciones del campo electromagnético se propagan exactamente igual que en el vacío, pero con una velocidad disminuida, dada por $c/\sqrt{\mu\epsilon}$. Es bien sabido que un tren de ondas plano viaja en el vacío sin cambiar de forma, de frecuencia o de dirección; por tanto, ni en el vacío, ni en los medios dieléctricos lineales, isótropos y homogéneos es posible la dispersión de las ondas electromagnéticas.

Vale la pena recalcar este último resultado: en un medio dieléctrico perfectamente lineal, isótropo y homogéneo no existe dispersión de la luz; cualquier medio dispersor debe de violar al menos una de las condiciones que se encuentran establecidas en las ecuaciones constitutivas (2.2) y (2.4). Es fácil generalizar las ecuaciones (2.9) y (2.11) para el caso de medios lineales y homogéneos, pero anisótropos; en este caso, se verá que la velocidad de la perturbación en el medio dependerá de la dirección en la que se propague, pero tampoco existirá en este caso la dispersión.

2.2. UN CASO ILUSTRATIVO, MEDIOS INHOMOGÉNEOS.

Tratemos de describir a un medio como el alabastro, al que hemos hecho referencia antes. Se trata de un medio con inhomogeneidades en la permitividad dieléctrica independientes del tiempo, originadas en parte por las burbujas de aire que se encuentran atrapadas en el material. Para frecuencias visibles e intensidades lo suficientemente bajas el medio tendrá respuesta lineal e isotrópica. Las ecuaciones constitutivas que describen a este medio estarán dadas por (2.3) con $\mu = 1$, y por:

$$\mathbf{D} = \epsilon(x, y, z) \mathbf{E} \quad (2.12)$$

Aquí ϵ es un campo escalar del cual no podemos afirmar gran cosa, salvo que es independiente del tiempo. Substituyendo las ecuaciones (2.3) y (2.12) en las ecuaciones de Maxwell (2.1) se obtiene:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{\epsilon} \mathbf{E} \cdot \nabla \epsilon = -\mathbf{E} \cdot \nabla \ln \epsilon \quad (2.13.a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.13.b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.13.c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.13.d)$$

Es posible deducir de las ecuaciones (2.13) una ecuación en la cual únicamente aparece el campo \mathbf{E} . Para hacer esto, tomemos el rotacional de la ecuación (2.13.c) y substituyamos en la expresión así obtenida la ecuación (2.13.d), obteniendo como resultado:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}$$

Substituyendo en esta última expresión la identidad (2.8) y la ecuación (2.13.a) se obtiene por resultado:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\nabla(\mathbf{E} \cdot \nabla \ln \epsilon) \quad (2.14)$$

De manera análoga a lo hecho para el campo eléctrico, es posible deducir de las ecs. (2.13) una expresión para el campo magnético, expresión que resulta ser la ecuación de onda (2.11) que habíamos obtenido para medios casi homogéneos.

Basta con hacer ϵ constante, en (2.14) para recuperar la

ecuación de onda (2.9); por tanto, podemos en cierto sentido tratar a la ecuación (2.14) como una ecuación de onda con un término forzante que depende del campo mismo, a diferencia de lo que ocurre con las ecuaciones de onda en sentido estricto. La ecuación (2.14) nos dice que las inhomogeneidades del medio originan perturbaciones en el campo eléctrico (a través de $\nabla \ln \epsilon$), pero las perturbaciones así generadas dependen del campo mismo (a través de $\nabla(\mathbf{E} \cdot \nabla \ln \epsilon)$). Por el contrario, la parte magnética de la onda se transmite exactamente igual que en el caso homogéneo, claramente esto es consecuencia del carácter no magnético del medio. Resulta entonces natural identificar a las perturbaciones del campo eléctrico generadas por el término $\nabla(\mathbf{E} \cdot \nabla \ln \epsilon)$ con las ondas electromagnéticas dispersadas por el medio; más adelante habremos de hacer esta identificación clara.

2.3. MEDIOS FLUCTUANTES, METODO PERTURBATIVO.

Formalmente, siempre es posible encontrar soluciones para las ecuaciones de Maxwell (2.1). Para ver esto apliquemos a la ecuación (2.1.a), la identidad vectorial (2.8), para concluir que:

$$\nabla^2 \mathbf{D} = -\nabla \times \nabla \times \mathbf{D} \quad (2.15)$$

Tomando el rotacional a ambos lados de la igualdad (2.1.c) y multiplicando por la constante ϵ se tiene:

$$\nabla \times \nabla \times \epsilon \mathbf{E} + \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{B} = 0 \quad (2.16)$$

Al multiplicar la ecuación (2.1.d) por $\mu \epsilon / c$ y derivar con respecto al tiempo la expresión así obtenida es posible concluir que:

$$\frac{\mu \epsilon}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \quad (2.17)$$

Sumando (2.15), (2.16) y (2.17) es posible llegar a la expresión:

$$\nabla^2 \mathbf{D} - \frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = - \nabla \times \nabla \times (\mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E}) + \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times (\mathbf{B} - \mu \mathbf{H}) \quad (2.18)$$

La ecuación (2.18) es válida para cualesquiera campos que cumplan con las ecuaciones (2.1), es decir, para campos electromagnéticos en un medio dieléctrico cualquiera, y para cualesquiera constantes μ y ϵ , sin importar su significado. Formalmente [10], la solución de (2.18) puede obtenerse via la función de Green $G(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')$ del problema, y está dada por:

$$\mathbf{D}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{D}(t = -\infty) - (4\pi)^{-1} \int \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x}', t')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' \quad (2.19)$$

con t' el tiempo retardado dado por:

$$t'(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = t - (\sqrt{\mu\epsilon}/c) |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \quad (2.20)$$

y con \mathbf{f} dada por:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}', t') = \left[- \nabla \times \nabla \times (\mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E}) + \frac{\epsilon_0}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times (\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{H}) \right] (\mathbf{x}', t') \quad (2.21),$$

en donde la integración se realiza sobre todo el espacio, con la consideración de que las intensidades de los campos caen a cero rápidamente fuera de una subregión del volumen ocupado por el medio dieléctrico, subregión que recibe el nombre de volumen iluminado. Por otra parte, $\mathbf{D}(t = -\infty)$ es el vector de desplazamiento eléctrico en un tiempo remotamente lejano.

Esta solución meramente formal no nos puede proporcionar información alguna sino hasta después de haber especificado las ecuaciones constitutivas del medio que pretendamos estudiar.

Consideremos ahora un medio dieléctrico que es en promedio, y en escala macroscópica, no magnético, lineal, isótropo y homogéneo, y cuyas propiedades son independientes del tiempo, pero que presenta pequeñas fluctuaciones espaciales y temporales en su permitividad dieléctrica y en su permeabilidad magnética. La

fluctuación de $\overleftrightarrow{\epsilon}(\mathbf{x}, t)$ alrededor del valor promedio $\langle \epsilon \rangle$ puede ser definida mediante $\Delta \epsilon = \langle |\overleftrightarrow{\epsilon} - \langle \epsilon \rangle \overleftrightarrow{I}|^2 \rangle$ en donde \overleftrightarrow{I} es el tensor identidad y las barras indican una de las varias normas que es posible definir para tensores. La fluctuación $\Delta \mu$ es definida de manera completamente análoga. El origen de estas fluctuaciones será explicado más adelante, pero de momento resulta irrelevante.

Buscando tratar el problema de la dispersión de luz por el método de pequeñas perturbaciones, desarrollamos a los campos electromagnéticos \mathbf{E} , \mathbf{B} , \mathbf{D} y \mathbf{H} y a las propiedades $\overleftrightarrow{\epsilon}$ y $\overleftrightarrow{\mu}$ del medio como polinomios de un parámetro adimensional de pequeñez, λ , relacionado con las fluctuaciones por medio de:

$$\lambda = \Delta \epsilon / \langle \epsilon \rangle$$

Tenemos pues las siguientes igualdades:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 + \mathbf{D}_1 \lambda + \mathbf{D}_2 \lambda^2 + \dots$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 \lambda + \mathbf{E}_2 \lambda^2 + \dots$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 \lambda + \mathbf{H}_2 \lambda^2 + \dots$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 \lambda + \mathbf{B}_2 \lambda^2 + \dots$$

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \overleftrightarrow{\epsilon}_0 + \lambda \overleftrightarrow{\epsilon}_1 + \lambda^2 \overleftrightarrow{\epsilon}_2 + \dots$$

$$\overleftrightarrow{\mu} = \overleftrightarrow{\mu}_0 + \lambda \overleftrightarrow{\mu}_1 + \lambda^2 \overleftrightarrow{\mu}_2 + \dots$$

Substituyendo éstas expresiones en las ecuaciones constitutivas para un medio lineal general:

$$\mathbf{D} = \overleftrightarrow{\epsilon} \mathbf{E}$$

$$\mathbf{B} = \overleftrightarrow{\mu} \mathbf{H}$$

se obtiene las expresiones:

$$\mathbf{D}_0 + \mathbf{D}_1 \lambda + \mathbf{D}_2 \lambda^2 + \dots =$$

$$= (\overleftrightarrow{\epsilon}_0 + \lambda \overleftrightarrow{\epsilon}_1 + \lambda^2 \overleftrightarrow{\epsilon}_2 + \dots) (\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 \lambda + \mathbf{E}_2 \lambda^2 + \dots)$$

(2.22.a)

$$\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 \lambda + \mathbf{B}_2 \lambda^2 + \dots =$$

$$= (\overleftrightarrow{\mu}_0 + \lambda \overleftrightarrow{\mu}_1 + \lambda^2 \overleftrightarrow{\mu}_2 + \dots) (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 \lambda + \mathbf{H}_2 \lambda^2 + \dots)$$

(2.22.b)

Igualando coeficiente a coeficiente en cada una de las ecuaciones (2.22) se obtiene un conjunto infinito de ecuaciones. Para los tres primeros ordenes estas ecuaciones son, en cada caso:

$$\mathbf{D}_0 = \overleftarrow{\epsilon}_0 \mathbf{E}_0 \quad (2.23.a)$$

$$\mathbf{D}_1 = \overleftarrow{\epsilon}_0 \mathbf{E}_1 + \overleftarrow{\epsilon}_1 \mathbf{E}_0 \quad (2.23.b)$$

$$\mathbf{D}_2 = \overleftarrow{\epsilon}_0 \mathbf{E}_2 + \overleftarrow{\epsilon}_1 \mathbf{E}_1 + \overleftarrow{\epsilon}_2 \mathbf{E}_0 \quad (2.23.c)$$

$$\mathbf{B}_0 = \overleftarrow{\mu}_0 \mathbf{H}_0 \quad (2.23.d)$$

$$\mathbf{B}_1 = \overleftarrow{\mu}_0 \mathbf{H}_1 + \overleftarrow{\mu}_1 \mathbf{H}_0 \quad (2.23.e)$$

$$\mathbf{B}_2 = \overleftarrow{\mu}_0 \mathbf{H}_2 + \overleftarrow{\mu}_1 \mathbf{H}_1 + \overleftarrow{\mu}_2 \mathbf{H}_0 \quad (2.23.f)$$

Hemos dicho que en promedio y en escala macroscópica el medio es no magnético, lineal, isótropo y homogéneo. Aquí medio no magnético significa que además de:

$$\mathbf{B}_0 = \overleftarrow{\mu}_0 \mathbf{H}_0 = \overleftarrow{I} \mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_0 \quad (2.24)$$

se debe cumplir que $\overleftarrow{\mu}_1 = 0$. Expresado en palabras, esto significa que a orden cero del parámetro de pequeñez, el medio es no magnético en el sentido primero que dimos esta expresión, pero que además la fluctuación de μ es cero a primer orden de pequeñez; estrictamente deberíamos decir que $|\overleftarrow{\mu}_1| \ll |\overleftarrow{\epsilon}_1|$. De la ecuación (2.23.a) se tiene:

$$\mathbf{D}_0 = \overleftarrow{\epsilon}_0 \mathbf{E}_0 = \langle \epsilon \rangle \overleftarrow{I} \mathbf{E}_0 = \langle \epsilon \rangle \mathbf{E}_0 \quad (2.25)$$

es decir, a orden cero del parámetro de pequeñez el medio es isótropo y homogéneo con permitividad dieléctrica $\langle \epsilon \rangle$.

Los campos \mathbf{E}_0 , \mathbf{B}_0 , \mathbf{D}_0 , y \mathbf{H}_0 coinciden entonces con campos electromagnéticos totales \mathbf{E} , \mathbf{B} , \mathbf{D} , y \mathbf{H} calculados en el caso en el que no se consideraron fluctuaciones. Si se desprecian las fluctuaciones, el medio es no magnético, isótropo y homogéneo, por tanto, el medio no dispersaría las ondas electromagnéticas si no fuera por las fluctuaciones. De aquí deducimos que los campos \mathbf{E}_0 , \mathbf{B}_0 , \mathbf{D}_0 , y \mathbf{H}_0 no pueden tener una contribución debida a la dispersión. Podemos entonces definir a:

$$\mathbf{E}_D = \mathbf{E}_0 - \mathbf{E} = \lambda \mathbf{E}_1 + \lambda^2 \mathbf{E}_2 + \dots \quad (2.26.a)$$

$$\mathbf{B}_D = \mathbf{B}_0 - \mathbf{B} = \lambda \mathbf{B}_1 + \lambda^2 \mathbf{B}_2 + \dots \quad (2.26.b)$$

$$\mathbf{D}_D = \mathbf{D}_0 - \mathbf{D} = \lambda \mathbf{D}_1 + \lambda^2 \mathbf{D}_2 + \dots \quad (2.26.c)$$

$$\mathbf{H}_D = \mathbf{H}_0 - \mathbf{H} = \lambda \mathbf{H}_1 + \lambda^2 \mathbf{H}_2 + \dots \quad (2.26.d)$$

como los campos dispersados. Aproximando estas expresiones hasta el primer orden en el parámetro λ , y tomando el límite cuando $\lambda = 1$, para llegar a la llamada (primera) aproximación de Born [10], se obtienen $\mathbf{E}_D = \mathbf{E}_1$, $\mathbf{B}_D = \mathbf{B}_1$, $\mathbf{D}_D = \mathbf{D}_1$, $\mathbf{H}_D = \mathbf{H}_1$. Substituyendo estas últimas igualdades en (2.23.b) y (2.23.e) se obtiene:

$$\mathbf{D}_D = \overleftrightarrow{\epsilon}_0 \mathbf{E}_D + \overleftrightarrow{\epsilon}_1 \mathbf{E}_0$$

$$\mathbf{B}_D = \overleftrightarrow{\mu}_0 \mathbf{H}_D + \overleftrightarrow{\mu}_1 \mathbf{H}_0$$

y de las ecuaciones (2.24) y (2.25) tenemos:

$$\mathbf{D}_D = \langle \epsilon \rangle \mathbf{E}_D + \overleftrightarrow{\epsilon}_1 \mathbf{E}_0$$

$$\mathbf{B}_D = \mathbf{H}_D + \overleftrightarrow{\mu}_1 \mathbf{H}_0$$

Como el medio es no magnético, las relaciones anteriores pueden ser escritas como:

$$\mathbf{D}_D = \langle \epsilon \rangle \mathbf{E}_D + \overleftrightarrow{\epsilon}_1 \mathbf{E}_0 \quad (2.27.a)$$

$$\mathbf{B}_D = \mathbf{H}_D \quad (2.27.b)$$

Ahora bien, dado que \mathbf{E}_0 , \mathbf{D}_0 , \mathbf{B}_0 y \mathbf{H}_0 son los campos en el caso isótropo, homogéneo y no magnético, entonces deben cumplir con las ecuaciones (2.5), que son un caso particular de las ecuaciones de Maxwell (2.1). Obviamente, los campos totales \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{B} y \mathbf{H} también deben cumplir con (2.1). Como la divergencia, el rotacional y la derivada parcial con respecto al tiempo son operadores lineales, debemos concluir en consecuencia que los campos dispersados \mathbf{E}_D , \mathbf{D}_D , \mathbf{B}_D y \mathbf{H}_D también cumplen con (2.1), en virtud de las definiciones (2.26). Es decir, tenemos que los campos dispersados cumplen con:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_D = 0 \quad (2.28.a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}_D = 0 \quad (2.28.b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_D = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}_D}{\partial t} \quad (2.28.c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_D = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}_D}{\partial t} \quad (2.28.d)$$

mientras que los campos no perturbados cumplen con:

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_0 = 0 \quad (2.29.a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}_0 = 0 \quad (2.29.b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_0 = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}_0}{\partial t} \quad (2.29.c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B}_0 = \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c} \frac{\partial \mathbf{E}_0}{\partial t} \quad (2.29.d)$$

Estamos ahora en posibilidades de resolver la ecuación (2.21) para un medio fluctuante, cuyas ecuaciones constitutivas están dadas por (2.24), (2.25) y (2.27). Ahora bien, por la ecuación (2.9), válida para medios lineales, isótropos y homogéneos, y por la relación (2.25), tenemos que:

$$\nabla^2 \mathbf{D}_0 - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_0}{\partial t^2} = 0 \quad (2.30)$$

al aplicar la definición (2.26.c) y la ecuación (2.30) a la ecuación (2.18) se llega a que:

$$\nabla^2 \mathbf{D}_0 - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_0}{\partial t^2} = - \nabla \times \nabla \times (\mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E}) + \frac{\langle \epsilon \rangle}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times (\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{H}) \quad (2.31)$$

y por las definiciones (2.26) y las relaciones constitutivas (2.24), (2.25) y (2.27) tenemos las siguientes relaciones:

$$\mathbf{D} - \langle \epsilon \rangle \mathbf{E} = - \overleftarrow{\epsilon}_1 \mathbf{E}_0$$

$$\mathbf{B} - \langle \mu \rangle \mathbf{H} = \mathbf{B} - \mathbf{H} = 0$$

Substituyendo estas relaciones en (2.31) se concluye:

$$\nabla^2 \mathbf{D}_D - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_D}{\partial t^2} = \nabla^2 \mathbf{D}_D - \frac{\langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_D}{\partial t^2} = - \nabla \times \nabla \times (\overleftarrow{\mathbf{c}}_1 \mathbf{E}_0) \quad (2.32)$$

La ecuación (2.32) es el análogo para medios fluctuantes de la ecuación (2.14) para medios inhomogeneos, la diferencia radica en que el "término de fuentes" $\nabla \times \nabla \times (\overleftarrow{\mathbf{c}}_1 \mathbf{E}_0)$ depende implícitamente del tiempo, y en que $\langle \epsilon \rangle$ es aquí, explícitamente, un promedio de cantidades microscópicas.

Podemos encontrar una solución para (2.32) sin necesidad de resolver la ecuación (2.19) si utilizamos el llamado vector Π de Hertz [7, 11].

En el apéndice 2.A se justifica el hecho de que \mathbf{D}_D puede ser escrito como:

$$\mathbf{D}_D = \nabla \times \nabla \times \Pi \quad (2.33)$$

y que además para la elección que se ha hecho del vector Π de Hertz se satisface la ecuación:

$$\nabla^2 \Pi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} = - \overleftarrow{\mathbf{c}}_1 \mathbf{E}_0 \quad (2.34)$$

Para resolver (2.32) basta entonces con resolver (2.34) para Π y encontrar \mathbf{D}_D por medio de (2.33). De acuerdo con lo dicho más arriba, la solución de (2.34) está dada por:

$$\Pi(\mathbf{x}, t) = \Pi(t = -\infty) + (4\pi)^{-1} \int \frac{\overleftarrow{\mathbf{c}}_1(\mathbf{x}', t')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \mathbf{E}_0(\mathbf{x}', t') d^3x' \quad (2.35)$$

En donde la integral se realiza sobre el volumen iluminado, y t' es el tiempo retardado dado en la ecuación (2.20). Ahora bien, dado que se pretende describir un experimento de dispersión de Rayleigh, resulta natural el pedir como condición inicial que

antes de un tiempo t_0 , en que el experimentador hizo incidir un haz de luz sobre el medio, $\mathbf{D}_D = 0$. La condición sobre el vector de Hertz, $\Pi(t < t_0) = 0$, es compatible con la condición que acabamos de exigirle a \mathbf{D}_D y en consecuencia podemos hacer $\Pi(t = -\infty) = 0$ en la ecuación (2.35). Por todo lo anterior tenemos que el campo dispersado \mathbf{D}_D está dado en la primera aproximación de Born por:

$$\mathbf{D}_D(\mathbf{x}, t) = (4\pi)^{-1} \nabla_x \nabla_x \left[\int \frac{\overleftarrow{\mathbf{E}}_1(\mathbf{x}', t')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \mathbf{E}_0(\mathbf{x}', t') d^3x' \right]$$

(2.36)

Ahora bien, si escogemos hacer incidir sobre el medio dieléctrico fluctuante en cuestión un haz de luz monocromática, descrita por un tren de ondas plano con amplitud E_0 , polarizado en la dirección \mathbf{n}_1 , con vector de propagación \mathbf{k}_1 y frecuencia ω_1 (cumpliéndose la relación $|\mathbf{k}_1|/\omega_1 = c^{-1}$), entonces, de acuerdo con la ecuación (2.36):

$$\mathbf{D}_D(\mathbf{x}, t) = E_0 (4\pi)^{-1} \nabla_x \nabla_x \left[\int \frac{\overleftarrow{\mathbf{E}}_1(\mathbf{x}', t') \cdot \mathbf{n}_1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \exp(\mathbf{x} \cdot \mathbf{k}_1 - \omega_1 t') d^3x' \right]$$

(2.37)

Quisieramos obtener de la teoría desarrollada hasta ahora una predicción que pudiéramos comparar con el experimento. Buscamos pues una cantidad que pueda ser medida en el laboratorio y cuyo comportamiento pueda ser predicho a través de la ecuación (2.37). La magnitud física media por un fotodetector es la intensidad del campo eléctrico total, $\langle \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E} \rangle$. La intensidad del vector de desplazamiento \mathbf{D} no es medible físicamente pues ¿Cómo podría un fotodetector distinguir entre los campos generados por cargas libres de aquellos generados por cargas ligadas?. Afortunadamente, como el dispositivo se encuentra imbuido en aire (fig. 2.1), en el punto de observación \mathbf{x}_0 se tiene:

$$E_D(\mathbf{x}_0, t) = D_D(\mathbf{x}_0, t) \quad (2.38)$$

Resulta conveniente hacer ahora una traslación del origen de coordenadas: $\mathbf{r} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_c$, en donde \mathbf{x}_c es el centro del volumen iluminado. Sea $\mathbf{R} = \mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_c$ la posición del fotodetector en el nuevo sistema de coordenadas. Al considerar el campo observado en el fotodetector es posible hacer una simplificación importante: Dado que las dimensiones de la muestra (el medio fluctuante a describir), son pequeñas comparadas con la distancia, $R = |\mathbf{R}|$, entre el fotodetector y la muestra, es posible aproximar $|\mathbf{R} - \mathbf{r}'| = |\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}'|$ al primer término de su desarrollo:

$$|\mathbf{R} - \mathbf{r}'| \approx R - \mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{k}}_r + \dots \quad (2.39)$$

en donde $\hat{\mathbf{k}}_r$ es un vector unitario en la dirección de \mathbf{R} . Consecuentemente, el tiempo retardado puede ser aproximado mediante:

$$t' \approx t - (R - \mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{k}}_r)/c \quad (2.40)$$

Para obtener una fórmula manejable de (2.37), además de las consideraciones hechas hasta aquí (ecs. (2.38), (2.39) y (2.40)), es necesario imponer una condición más a $\overleftrightarrow{\epsilon}_1$, relacionada con el mecanismo microscópico de la dispersión. Como hemos dicho, la dispersión de Rayleigh tiene su origen en los movimientos de traslación y de rotación de las moléculas del medio dispersor. Las frecuencias características asociadas con estos movimientos son típicamente menores a 10^{13}seg^{-1} [7], a esta frecuencia límite la designaremos de aquí en adelante como Ω_1 . Las frecuencias ópticas son, por otra parte, al menos dos ordenes de magnitud mayores que Ω_1 . Al realizar el análisis de Fourier de $\overleftrightarrow{\epsilon}_1$ en un intervalo de tiempo finito T se debe entonces de obtener que la contribución de las frecuencias mayores a Ω_1 debe ser despreciable, es decir que si escribimos a $\overleftrightarrow{\epsilon}_1(\mathbf{r}', t')$ como:

$$\overleftrightarrow{\epsilon}_1(\mathbf{r}', t') = \sum_{p=-\infty}^{\infty} \overleftrightarrow{\epsilon}_{1p}(\mathbf{r}') \exp(i2\pi p t'/T) \quad (2.41)$$

entonces: $\overleftrightarrow{\epsilon}_{1p}(\mathbf{r}') = 0$ si $|p| > \Omega_1 T/2\pi$, y la expansión (2.41) se

reduce a:

$$\vec{e}_i(\mathbf{r}', t') = \sum_{|p| < \Omega_1 T / 2\pi} \vec{e}_{1p}(\mathbf{r}') \exp i \Omega_p t' \quad (2.42)$$

en donde, por definición, $\Omega_p = 2\pi p / T$.

En resumen, al substituir las ecuaciones (2.38), (2.39), (2.40) y (2.41) en (2.37), obtendremos una expresión para el campo eléctrico dispersado \mathbf{E}_p en un punto exterior y lejano del medio fluctuante considerado, tal como el punto en donde está ubicado el fotodetector. Esta expresión se obtiene de la primera aproximación de Born y de haber despreciado las contribuciones al espectro de \vec{e} de las frecuencias mayores a Ω_1 . Antes de escribir esta expresión, sin embargo, haremos algunas definiciones que nos permitirán escribirla de manera más compacta. Sean:

$$\omega_f(p) = \omega_i - \Omega_p \quad (2.43.a)$$

$$\mathbf{k}_f(p) = \frac{\omega_f}{c} \hat{\mathbf{k}}_f \quad (2.43.b)$$

$$\mathbf{q}(p) = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_p \quad (2.43.c)$$

Al substituir las ecuaciones (2.38), (2.39), (2.40) y (2.42), junto con las definiciones (2.43), en la ecuación (2.38) obtenemos:

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{R}, t) =$$

$$= \frac{E_0}{4\pi R} \sum \exp i(k_f(p)R - \omega_f t) \nabla_x \nabla_x \left[\int \vec{e}_{1p}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}_i \exp i \vartheta_p(\mathbf{r}', t) d^3 r' \right]$$

(2.44)

En donde $\vartheta_p(\mathbf{r}', t) = \mathbf{q}_p \cdot \mathbf{r}' + \Omega_p t$, y en donde se sobreentiende que la suma se realiza sobre p tales que $|p| < \Omega_1 T / 2\pi$ y la integración se realiza sobre el volumen iluminado. Tomando en cuenta que las

Ω_p son al menos dos ordenes de magnitud más pequeñas que ω_1 , podemos hacer la llamada aproximación de dispersión cuasi elástica [7], suponiendo:

$$\omega_r \approx \omega_1 \quad (2.45)$$

por lo cual k_f y q se vuelven independientes de p . Ahora bien, la expresión:

$$\int \overleftrightarrow{\epsilon}_{1p}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}_1 \exp i \vartheta_p(\mathbf{r}', t) d^3 r' = \int \left[\overleftrightarrow{\epsilon}_{1p}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}_1 \exp i \Omega_p t \right] \exp i \mathbf{q}_p \cdot \mathbf{r}' d^3 r'$$

puede ser vista como la transformada de Fourier de $\overleftrightarrow{\epsilon}_{1p}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}_1 \exp i \Omega_p t$. Por las propiedades conocidas de la transformada de Fourier es posible demostrar que:

$$\nabla \times \nabla \times \int F(\mathbf{x}) \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) d^3 x = \mathbf{k} \times \left[\mathbf{k} \times \int F(\mathbf{x}) \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) d^3 x \right]$$

Tomando esto en cuenta, junto con la aproximación (2.45) se obtiene finalmente:

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{R}, t) =$$

$$= \frac{E_0}{4\pi R} \exp i(k_f R - \omega_1 t) \mathbf{k}_f \times$$

$$\times \left[\mathbf{k}_f \times \exp i \mathbf{q}_p \cdot \mathbf{r}' \right] \left(\sum \overleftrightarrow{\epsilon}_{1p}(\mathbf{r}') \exp i \Omega_p t \cdot \mathbf{n}_1 d^3 r' \right)$$

$$(2.46)$$

en donde la suma y la integración deben ser tomadas como en (2.44). Al substituir (2.44) en (2.46) se llega a que:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{R}, t) =$$

$$= \frac{E_0}{4\pi R} \exp i(k_f R - \omega_1 t) \int \exp(i\mathbf{q}_p \cdot \mathbf{r}') [\mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times \{\overleftarrow{\mathbf{e}}_1(\mathbf{r}', t) \cdot \mathbf{n}_1\}] d^3 r'$$

o, expresando este último resultado en términos de la transformada de Fourier de $\overleftarrow{\mathbf{e}}_1(\mathbf{r}', t)$ [7]:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R} \exp i(k_f R - \omega_1 t) \mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times [\overleftarrow{\mathbf{e}}_1(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_1]$$

(2.46)

Con la ecuación (2.46) es posible evaluar la componente de $\mathbf{E}_0(\mathbf{R}, t)$ en una dirección cualquiera \mathbf{n}_f :

$$\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R} \exp i(k_f R - \omega_1 t) \mathbf{n}_f \cdot (\mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times [\overleftarrow{\mathbf{e}}_1(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_1])$$

(2.47)

Ahora bien, por medio de la conocida identidad vectorial:

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$$

y del hecho de que el vector de polarización tiene que ser perpendicular al vector de propagación (en el aire), tenemos que, $\mathbf{c}_{11f}(\mathbf{q}, t)$, definido mediante:

$$\mathbf{c}_{11f}(\mathbf{q}, t) = \mathbf{n}_f \cdot (\mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times [\overleftarrow{\mathbf{e}}_1(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_1])$$

es igual a:

$$\mathbf{c}_{11f}(\mathbf{q}, t) = k_f^2 (\mathbf{n}_f \cdot \overleftarrow{\mathbf{e}}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$$

y substituyendo esta última igualdad en (2.47) se llega a que:

$$\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}, t) = -\mathbf{c}_{11f} \frac{k_f^2 E_0}{4\pi R} \exp i(k_f R - \omega_1 t) \quad (2.48)$$

Hemos comentado ya que el fotodetector mide la intensidad de la luz, o lo que es lo mismo, mide, el cuadrado de la amplitud del campo eléctrico:

$$i = |\mathbf{E}_D^* \cdot \mathbf{E}_D|$$

y como todo aparato de medición, los resultados que arroja son por fuerza el promedio de la cantidad instantánea medida durante un cierto intervalo de tiempo. Por tanto, la cantidad que puede ser medida experimentalmente de manera más inmediata es:

$$I(t) = \langle i \rangle(t) = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} |\mathbf{E}_D^* \cdot \mathbf{E}_D|(t') dt'$$

y de la ecuación (2.48) tenemos:

$$I(t) = \frac{k_f^4 |\mathbf{E}_0|^2}{16\pi^2 R^2} \langle \epsilon_{11f}^2 \rangle \quad (2.49)$$

la ecuación (2.49) puede ser reescrita como la celebre ley de Rayleigh [10] por medio de la cual es posible explicar el color azul del cielo. Una función relacionada con de la intensidad $I(t)$ es la llamada función de correlación heterodina, definida por:

$$I_1(t) = \langle \mathbf{E}_D^*(0) \cdot \mathbf{E}_D(t) \rangle$$

De la ecuación (2.48) se encuentra que:

$$I_1(t) = \frac{k_f^4 |\mathbf{E}_0|^2}{16\pi^2 R^2} \langle \epsilon_{11f}^*(\mathbf{q}, 0) \epsilon_{11f}(\mathbf{q}, t) \rangle \exp(-i\omega_1 t) \quad (2.50)$$

La ecuación (2.49) nos da una relación definitiva entre la intensidad de la luz dispersada por un medio dispersor fluctuante y las fluctuaciones del tensor de permitividad eléctrica que ocurren en el seno del medio. De manera similar la ecuación (2.50) relaciona a la función de correlación heterodina con esas mismas fluctuaciones. La dispersión de Rayleigh nos proporciona por tanto un método para investigar las fluctuaciones que ocurren en el seno de un medio dispersor, mediante el análisis de la luz que dispersa.

Para obtener un valor de la función I_1 es necesario evaluar el campo eléctrico dispersado en dos instantes distintos de tiempo, a diferencia de lo que ocurre con la intensidad I . Por tanto, cabe esperar que I_1 contenga más información sobre las

fluctuaciones que I.

Desafortunadamente, I_1 no puede ser medida con el dispositivo experimental que hemos descrito (esto implicaría medir E_0 en dos tiempos distintos, y nosotros solo podemos medir intensidades). Podemos medir, sin embargo, la llamada función de correlación homodina, dada por:

$$I_2(t) = \langle i(0)i(t) \rangle$$

La relación de Siegert, de la que hablaremos más adelante, nos permite encontrar I_1 dado I_2 y vice versa.

2.4. DISPERSION DE LUZ POR UNA SOLUCION POLIMERICA.

Las funciones heterodina, I_1 (ec.2.50), y homodina, I_2 de una solución cualquiera, serán el resultado de la fluctuación de las permitividades dieléctricas tanto del soluto como del disolvente. Sin embargo, en soluciones poliméricas típicas la polarizabilidad de las macromoléculas es enorme comparada con la polarizabilidad de las moléculas del disolvente y su velocidad cuadrática media es mucho menor que la velocidad cuadrática media de éstas, dado que las macromoléculas son mucho más masivas [7]. Bajo estas condiciones, puede considerarse que las funciones heterodina y homodina se generan únicamente por efecto de las fluctuaciones en la densidad del polímero en solución, lo que simplifica el análisis de la luz dispersada por los mencionados sistemas.

Para comprobar lo anterior, consideremos que la permitividad dieléctrica de un solución polimérica en un punto dado es función tanto de las polarizabilidades α_s de las moléculas del disolvente y α_p del polímero como de sus respectivas densidades, ρ_s y ρ_p , tenemos entonces que, desarrollando $\epsilon(\mathbf{q}, t) = \epsilon(T, \alpha_p, \alpha_s, \rho_p, \rho_s)$ en serie de Taylor:

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \delta T(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \delta \rho_p(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_s} \delta \rho_s(\mathbf{r}, t) + \dots$$

(2.51)

en donde se omiten términos de segundo orden y de ordenes superiores. Estos términos son despreciables en virtud de que nuestro sistema tiene un número de moléculas comparable al número de Avogadro, y por tanto, en él las fluctuaciones tienden a cero.

Hemos dicho que la polarizabilidad de las cadenas poliméricas es mucho mayor que la de las moléculas del disolvente, por tanto:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \approx 0$$

por otra parte, en todos los líquidos la permitividad dieléctrica es, de manera muy aproximada, independiente de la temperatura:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \approx 0$$

substituyendo estas dos ecuaciones en (2.51) se obtiene:

$$\delta \epsilon(\mathbf{r}, t) \approx \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \delta \rho_p(\mathbf{r}, t)$$

en donde $\delta \epsilon$ es la fluctuación de la permitividad dieléctrica de la solución, y la derivada parcial debe ser evaluada en los valores medios de T , ρ_p y ρ_s .

Ahora bien, el término $\epsilon_{1r}(\mathbf{q}, t)$ que aparece en la ecuación (2.51) no es sino la transformada de Fourier de la fluctuación espacial de ϵ , es decir:

$$\epsilon_{1r}(\mathbf{q}, t) = \int \delta \epsilon(\mathbf{r}, t) \exp(i \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}) d\mathbf{r}$$

de donde:

$$\langle \epsilon_{11r}^*(\mathbf{q}, 0) \epsilon_{11r}(\mathbf{q}, t) \rangle = \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \right]^2 \langle \delta \bar{\rho}(\mathbf{r}, t) \delta \bar{\rho}^*(\mathbf{r}, 0) \rangle$$

(2.52)

con $\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t)$ definido mediante:

$$\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) = \int \delta\rho_p(\mathbf{r}, t) \exp\{i \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}\} d\mathbf{r} \quad (2.53)$$

De manera estricta, la integral que aparece en (2.53) debe de realizarse sobre el volumen iluminado. En lo subsecuente, sin embargo, aproximaremos la integral en el volumen iluminado por la integral en todo el espacio. Esta aproximación es válida debida a que las dimensiones del volumen iluminado (con longitudes típicas de 10^{-1} cm) son cuatro ordenes de magnitud mayores que la magnitud de \mathbf{q}^{-1} (del orden de 10^{-5} cm).

Substituyendo (2.52) en la ecuación (2.50) obtenemos:

$$I_1(t) = \frac{k_r^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2} \exp(-i\omega_1 t) \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \right]^2 \langle \delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) \delta\tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (2.54)$$

La ecuación (2.54) es de suma importancia: relaciona a la función heterodina, que en principio puede ser determinada experimentalmente, con la correlación de las fluctuaciones en la densidad.

Si numeramos las cadenas poliméricas de 1 a N podemos utilizar a delta de Dirac $\delta[\mathbf{r}]$ para expresar a densidad puntual instantanea $\rho(\mathbf{r}, t)$ de cadenas poliméricas, por medio de la expresión:

$$\rho_p(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)] \quad (2.55)$$

$(\rho_p(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r})$ es el número de partículas en un volumen $d\mathbf{r}$ alrededor de \mathbf{r} y \mathbf{r}_j es la posición de la j -ésima partícula al tiempo t). De acuerdo con la ecuación (2.55), la transformada de Fourier de

$\rho_p(\mathbf{r}, t)$ será proporcional a:

$$\tilde{\rho}_p(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N \exp\{i \mathbf{r}_j(t) \cdot \mathbf{q}\} \quad (2.56)$$

y la fluctuación $\delta\rho_p$ podrá ser escrita como:

$$\delta\rho_p(\mathbf{r}, t) = -\langle\rho_p\rangle + \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)]$$

Substituyendo ésta última ecuación en (2.53) se concluye que:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) &= -\langle\rho\rangle \int \exp\{i \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}\} d\mathbf{r} + \sum_{j=1}^N \int \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)] \exp\{i \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}\} d\mathbf{r} = \\ &= -2\pi \langle\rho\rangle \delta[\mathbf{q}] + \sum_{j=1}^N \exp\{i \mathbf{r}_j(t) \cdot \mathbf{q}\} \end{aligned} \quad (2.57)$$

por otra parte, la definición que hemos hecho del vector de dispersión \mathbf{q} implica que cuando $\mathbf{q} = 0$ el ángulo de dispersión es un múltiplo entero de 2π . Dado que en nuestro dispositivo experimental el ángulo de dispersión fue fijado en $\theta = 30^\circ$, tenemos entonces que $\mathbf{q} \neq 0$, por lo cual $\delta[\mathbf{q}] = 0$ y consecuentemente la ecuación (2.56) puede ser reescrita como:

$$\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N \exp\{i \mathbf{r}_j(t) \cdot \mathbf{q}\}$$

substituyendo (2.56) en ésta última ecuación se encuentra que:

$$\delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) = \tilde{\rho}(\mathbf{q}, t)$$

y por lo tanto:

$$\langle \delta \tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) \delta \tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle \tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) \tilde{\rho}^*(\mathbf{0}, 0) \rangle$$

(2.58)

Por otra parte, la función de correlación de pares, $G(\mathbf{r}, t)$, está definida como:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))] \right\rangle$$

(2.59)

Tomando en cuenta las propiedades de la delta de Dirac es posible, con el uso de la definición (2.59), obtener:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N \int d\mathbf{r}' \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i(0))] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \int d\mathbf{r}' \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i(0))] \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle \end{aligned}$$

substituyendo la ecuación (2.55) en ésta última expresión (y utilizando el hecho de que la delta es una función simétrica) se encuentra que:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \int d\mathbf{r}' \rho_p(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, 0) \rho_p(\mathbf{r}', t) \right\rangle$$

(2.60)

Ahora bien, definamos la función intermedia de dispersión, $F(\mathbf{q}, t)$, como:

$$F(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} \exp[i \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}] G(\mathbf{r}, t)$$

(2.61)

(notemos que $F(\mathbf{q}, t)$ resulta ser proporcional a la transformada

espacial de Fourier de $G(\mathbf{r}, t)$). Substituyendo la ecuación (2.60) en la definición (2.61) obtenemos:

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r} \rho_p(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, 0) \rho_p(\mathbf{r}', t) \exp[i \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}] \right\rangle$$

y esta última expresión puede ser reescrita trivialmente como:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}, t) &= \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r} \rho_p(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, 0) \rho_p(\mathbf{r}', t) \exp[-i(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{q}] \exp[i\mathbf{r}' \cdot \mathbf{q}] \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \rho_p(\mathbf{r}'', 0) \rho_p(\mathbf{r}', t) \exp[-i \mathbf{r}'' \cdot \mathbf{q}] \exp[i\mathbf{r}' \cdot \mathbf{q}] \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N} \langle \tilde{\rho}_p(\mathbf{q}, 0) \tilde{\rho}_p^*(\mathbf{q}, t) \rangle \end{aligned}$$

(2.62)

en donde hemos hecho el cambio de variable $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Substituyendo la ecuación (2.58) en la ecuación (2.62) encontramos que:

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \delta \tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) \delta \tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle$$

(2.63)

y substituyendo (2.63) en la ecuación (2.54) concluimos que: $I_1(\mathbf{q},$

$$t) = \frac{k_r^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2} \exp(-i\omega_1 t) \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \right]^2 N F(\mathbf{q}, t)$$

(2.64)

Buscaremos ahora una forma simplificada de la expresión (2.64) que pueda ser usada en el caso de soluciones con baja concentración de polímeros. Supondremos en lo siguiente que la densidad de cadenas poliméricas en la solución es tan pequeña, i. e., que la distancia promedio entre cadenas es tan grande, que la probabilidad de que dos cadenas distintas ocupe una misma posición en dos tiempos diferentes, t y $t + \Delta t$, es nula, si el intervalo Δt es del mismo orden de magnitud que el tiempo de medición, o de un orden menor. Cuando una solución cumple con esta condición decimos que se

encuentra en el régimen de disolución infinita.

Otra forma de expresar la condición anteriormente impuesta para las soluciones de disolución infinita, es decir que la cantidad $G_d(r, t)$, definida mediante:

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta[r - (r_i(t) - r_j(0))] \right\rangle \quad (2.65)$$

debe de ser igual a cero para $t \rightarrow \infty$, es decir, $G_d(r, t) = 0$.

Ahora bien, la función de correlación de pares, $G(r, t)$, puede considerarse como la suma de dos funciones, una de las cuales, G_s , la llamada función de autocorrelación, contiene únicamente los términos diagonales $i=j$, y la otra parte, G_d , que ya definimos en la ecuación (2.65), es la contribución de los términos cruzados $i \neq j$, es decir:

$$G = G_s + G_d \quad (2.66)$$

con G_s dada por:

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[r - (r_i(t) - r_i(0))] \right\rangle \quad (2.67)$$

La función G_s es la probabilidad condicional de que una partícula cualquiera se encuentre en la posición r al tiempo t dada la condición de que esa misma partícula se encontrara en r al tiempo $t = 0$. De manera similar, la función G_d es la probabilidad condicional de que una partícula cualquiera se encuentre en la posición r al tiempo t dada la condición de que una partícula distinta se encontrara en r al tiempo $t = 0$. Tal como la función G ha sido expresada como la suma de dos partes distintas "diagonal" y "cruzada", de la misma manera es posible, utilizando la ecuación (2.61), expresar a la función intermedia $F(q, t)$ como:

$$F(\mathbf{q}, t) = F_s(\mathbf{q}, t) + F_d(\mathbf{q}, t) \quad (2.68)$$

con F_s y F_d definidas mediante:

$$F_d(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} \exp[i \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}] G_d(\mathbf{r}, t) \quad (2.69.A)$$

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} \exp[i \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}] G_s(\mathbf{r}, t) \quad (2.69.B)$$

Es claro, de la ecuación (2.69.A), que si $G_d(\mathbf{r}, t) = 0$ entonces $F_d(\mathbf{q}, t) = 0$. Por tanto, en el régimen de disolución infinita, la ecuación (2.68) se reduce a:

$$F(\mathbf{q}, t) = F_s(\mathbf{q}, t) \quad (2.70)$$

que es la simplificación que estábamos buscando.

En la generalidad de los casos las dimensiones de las cadenas poliméricas son mucho mayores que las dimensiones de las moléculas del disolvente (tetrahidrofurano en nuestro caso). Por tanto, en el régimen de disolución infinita, en el cual la concentración de iniciador es lo suficientemente baja como para que la distancia media entre cadenas no permita que estas interraccionan entre si, las cadenas se comportarán como partículas suspendidas en un medio continuo constituido por el solvente, en otras palabras las cadenas poliméricas se comportarán como partículas brownianas [7, 17].

Una partícula browniana se encuentra en constante movimiento errático debido a las colisiones que sufre con las moléculas del medio en el que se encuentra inmersa. En el régimen de disolución infinita el tiempo medio τ entre colisiones de este tipo es mucho menor que el tiempo que transcurre entre dos colisiones sucesivas entre cadenas. Es decir, es mucho más frecuente el que una cadena colisione con una molécula del disolvente, a que dos cadenas distintas colisionen entre si.

Dado que las fuerzas con origen externo a la solución, como podría ser la fuerza gravitacional que tendería a sedimentar

a la solución, pueden ser despreciadas, la causa única del desplazamiento de las macromoléculas son las colisiones con las moléculas del disolvente.

Preguntémonos cual es, en este modelo, la probabilidad de que en intervalo de tiempo t , el centro de masa de una cadena polimérica cualquiera sufra un desplazamiento r .

Dado que en la solución polimérica es homogénea, esta probabilidad es independiente de la posición inicial de la cadena, y está dada por $G_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}, t)$, de acuerdo con la forma en que esta función ha sido definida (ecuación (2.65)). Por otra parte, es de esperarse que la distribución de velocidades de los centros de masa de las cadenas en la solución debe de ser isotrópica (suponemos un disolvente isotrópico, y que no existen flujos en el interior de la solución), tenemos por tanto que $\langle \mathbf{v}(t) \rangle = 0$.

Podemos además hacer la suposición simplificadora de que el polímero llega a la posición final a través de colisiones binarias con las moléculas del disolvente, y de que cada una de estas colisiones fue instantánea. En intervalos de tiempo $\Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3, \dots, \Delta t_N$ entre colisiones sucesivas la cadena se encontrará en vuelo libre, es decir, ajena a la interacción con otras moléculas. Para tiempos $t \gg \tau$, el número de colisiones tenderá a infinito, $M \rightarrow \infty$, y, de acuerdo con el teorema del límite central, $G_{\mathbf{r}}$ estará dado por una distribución gaussiana de la magnitud del vector de posición:

$$G_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{2\pi}{3} \langle r^2(t) \rangle \right]^{-3/2} \exp\left\{ -3r^2/2\langle r^2(t) \rangle \right\}$$

(2.71)

(la isotropía de la distribución proviene del hecho de que $\langle \mathbf{v}(t) \rangle = 0$). Substituyendo en la ecuación (2.69.B) la expresión (2.71) se llega a una expresión para la función de auto correlación intermedia de una partícula browniana en un líquido isotrópico:

$$F_{\mathbf{r}}(\mathbf{q}, t) = \left[\frac{2\pi}{3} \langle r^2(t) \rangle \right]^{-3/2} \int d\mathbf{r} \exp[i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}] \exp\left\{ -3r^2/2\langle r^2(t) \rangle \right\}$$

es posible completar cuadrados para hacer del integrando una

distribución gaussiana de \mathbf{q} , y evaluando de ésta manera la expresión se llega a que:

$$F_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}, t) = \exp[-\mathbf{q}^2 \langle r^2(t) \rangle / 6]$$

Por tanto, de acuerdo con la ecuación (2.64), y utilizando la simplificación de disolución infinita (ecuación (2.70)), se encuentra que:

$$I_1(\mathbf{q}, t) = \frac{k_f^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2} \exp(-i\omega_1 t) \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \right]^2 N \exp[-\mathbf{q}^2 \langle r^2(t) \rangle / 6]$$

(2.72)

La ley de dinámica de una partícula browniana está dada por la ecuación de Langevin [17], que en nuestro caso se simplifica, despreciando las fuerza gravitacional que actua sobre las cadenas poliméricas y tomando en cuenta que el disolvente es un líquido isótropo, a la siguiente expresión:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\alpha \mathbf{v} + \mathbf{F}(t)$$

(2.73)

en donde m es la masa de una cadena polimérica (directamente poroporcional a su grado de polimerización), α es el coeficiente de viscosidad del disolvente y \mathbf{F} es una fuerza estocástica, originada por el movimiento térmico de las partículas del disolvente.

Tomando en cuenta que el líquido es isótropo, tenemos que $\langle x_i F_i \rangle = \langle x_i \rangle \langle F_i \rangle = 0$, en donde las x_i son las coordenadas del desplazamiento del centro de masa de la cadena, y las F_i son las componentes de la fuerza \mathbf{F} . Es decir, la fuerza estocástica está descorrelacionada con la posición de la cadena. Con ésta única suposición extra, es posible demostrar de manera inmediata [7] que la distancia cuadrática media recorrida por el centro de masa de la cadena que se predice de la ecuación (2.73) es:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6K_B T}{\alpha} \left[t - \frac{m}{\alpha} (1 - \exp\{-\frac{\alpha}{m} t\}) \right]$$

(2.74)

(aquí T es la temperatura absoluta a la que se encuentra la solución, y K_B es la constante de Boltzman, y por tanto $K_B T = \frac{2}{3} \langle \dot{r}^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle v^2 \rangle$).

Generalmente, τ y el tiempo típico $\tau^* = m/\alpha$ son de ordenes de magnitud parecidos. Claramente, en el límite cuando el tiempo de medición es mucho mayor que τ^* , la distancia media recorrida por el centro de masa de la cadena polimérica será, de acuerdo con (2.74):

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6K_B T}{\alpha} t$$

(2.75)

La razón $D(T) = K_B T/\alpha$ tiene, en el sistema internacional, unidades de m^2/s , y recibe el nombre de coeficiente de difusión del polímero en el disolvente. Si hubieramos comenzado por preguntarnos como evoluciona el número $n(r, t)$ de polímeros por unidad de volumen en la solución, habríamos encontrado, partiendo de que la ley dinámica de las cadenas ésta dada por (2.73), que $n(r, t)$ responde a la llamada ecuación de difusión:

$$\partial_x^2 n - D(T) \partial_t n = 0$$

La ecuación (2.75) tiene la particularidad de ser independiente de la masa de la cadena polimérica, lo que resulta afortunado, pues en nuestro caso nos enfrentamos a una distribución de grados de polimerización de las cadenas en la solución, y por tanto, a una distribución de las masas de las cadenas poliméricas. Podría objetarse, sin embargo, que el tiempo típico depende de la masa de la cadena; esta objeción no es relevante ya que existe un límite claro al máximo peso molecular posible de una cadena en la distribución, límite impuesto tanto por la concentración inicial de monómeros libre, como por el hecho

de que cada molécula de iniciador debe de encontrarse formando la cabeza de una cadena. De ésta manera, basta con tomar el tiempo típico como el máximo de los tiempos típicos de cada una de las posibles masas de cadena polimérica (la relación entre τ^* y m no es lineal ya que, como veremos en un momento, α y m dependen ambas del grado de polimerización).

Al substituir la ecuación (2.75) en (2.72) llegamos a la siguiente expresión para $I_2(q, t)$:

$$I_1(q, t) = \frac{k_f^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2} \exp(-i\omega_1 t) \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \right]^2 N \exp[-q^2 t K_p T / \alpha]$$

(2.76)

Para calcular el coeficiente de fricción α consideraremos a las cadenas poliméricas como esferas, ya que el coeficiente de fricción para partículas brownianas esféricas no deslizantes de radio a , puede ser hallado en base a consideraciones hidrodinámicas:

$$\alpha = 6\pi\eta a$$

en donde η es la viscosidad del medio en el que se encuentra la partícula browniana. Esta es la llamada ley de Stokes, que al ser substituida en (2.76) arroja por resultado:

$$I_1(q, t) = \frac{k_f^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2} \exp(-i\omega_1 t) \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_p} \right]^2 N \exp[-q^2 t K_p T / 6\pi\eta a]$$

que puede ser escrita como:

$$I_1(q, t) = A \exp[-q^2 t K_p T / 6\pi\eta a]$$

En donde el coeficiente A depende de condiciones experimentales bajo control del experimentador, y de propiedades intrínsecas de la solución polimérica que pueden ser determinadas por otros métodos. La relación de Siegert nos permite encontrar la función de correlación homodina en base a esta última ecuación:

$$I_2(q, t) = A^2 \exp[-2q^2 t K_B T / 6\pi\eta a] + B$$

La única variable microscópica que aparece en estas dos últimas ecuaciones es el radio a que le hemos asignado a las cadenas poliméricas. Claramente, si es que este radio es una longitud característica de la cadena, debe de ser una función del grado de polimerización, es decir, del peso molecular. Más adelante habremos de demostrar que por cada grado de polimerización existe una distribución de radios hidrodinámicos posibles.

Si hacemos por un momento la suposición, un tanto cruda, de que la distribución de grados de polimerización monodispersa, y de que a su vez, la distribución de radios hidrodinámicos es monodispersa para cada grado de polimerización, llegamos a las expresiones:

$$I(q, t) = A \exp[-q^2 D t] = A \exp[-q^2 t K_B T / 6\pi\eta \bar{a}]$$

$$I_2(q, t) = A^2 \exp[-2q^2 D t] + B = A^2 \exp[-2q^2 t K_B T / 6\pi\eta \bar{a}] + B$$

(2.76)

siendo \bar{a} el radio hidrodinámico promedio.

El dato crudo que arrojaron nuestros experimentos con dispersión dinámica de luz es el coeficiente $2\Gamma = 2q^2 D = q^2 K_B T / 6\pi\eta \bar{a}$. Dado que las variables q y T son controladas por el experimentador, es inmediato asignarle a cada muestra a una temperatura dada, una vez realizado el experimento, un valor \bar{a} promedio del radio hidrodinámico. Sin embargo, este radio promedio tendrá significado físico únicamente si se cumplen las hipótesis de régimen de disolución infinita, de monodispersidad de los grados de polimerización y de los radios hidrodinámicos, y de no deslizamiento las cadenas poliméricas.

Únicamente se podrán hacer inferencias sobre el grado de polimerización \bar{x} de las muestras, si nos es posible encontrar una función invertible $\bar{a}(\bar{x})$. Esta, entre otras cuestiones, será tratada en el próximo capítulo.

Por el contrario, siempre es posible obtener directamente del experimento homodino el valor del coeficiente de difusión del polímero en la solución, por medio de la ecuación

$D(T) = \Gamma/q^2$, siendo que el valor de la magnitud del vector de dispersión, q^2 , es fijado por el experimental al elegir el ángulo de dispersión y la frecuencia de la luz incidente, y 2Γ es el dato crudo entregado por el correlador.

3.MECANICA ESTADISTICA DE LOS POLIMEROS VIVOS.

En la primera parte de este capítulo se expone brevemente la termodinámica necesaria para comprender el comportamiento de los polímeros vivos. En particular, se pretende dar cuenta de la existencia de una temperatura crítica en la cual el monómero en solución se encuentra en equilibrio con su polímero, y arriba de la cual no existen cadenas poliméricas en la solución.

En la segunda y tercera partes se reproduce la teoría por medio de la cual se predicen, por un lado, la distribución de pesos moleculares de una solución de polimeros vivos a la temperatura crítica, y por otro lado, la distribución de radios hidrodinámicos de una solución de polimeros vivos monodispersa en el grado de polimerización. Finalmente, se obtiene una aproximación que liga al radio hidrodinámico efectivo con el grado de polimerización promedio.

3.1.TERMODINAMICA DE LA POLIMERIZACION.

Como es bien sabido, el potencial termodinámico que gobierna los procesos que ocurren a presión y temperatura constantes es la energía libre de Gibbs. Este es el caso de muchas reacciones químicas, particularmente de la polimerización del α -metil estireno. Cuando el cambio en la energía libre de Gibbs asociado con la reacción de propagación, ΔG_p , es negativo, la polimerización ocurre espontáneamente. Por el contrario, si ΔG_p es positivo, la reacción de polimerización se ve desfavorecida energéticamente y la solución se depolimeriza espontáneamente. Por último, si ΔG_p es igual a cero, la reacción de polimerización y la reacción de depolimerización son igualmente probables, y el monómero y el polímero coexisten en equilibrio termodinámico [12].

La energía libre de Gibbs está relacionada con la entalpía y la entropía de la solución mediante:

$$G = H - TS$$

y por tanto, ΔG_p está relacionado con los cambios en la entalpía y la entropía asociados con la polimerización por medio de la ecuación:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p \quad (3.1)$$

La temperatura de techo (*ceiling temperature*), T_c de la polimerización está definida como aquella temperatura a la cual ΔG_p se anula, es decir:

$$\Delta G_p(T_c) = 0$$

Igualando ΔG_p a cero en la ecuación (3.1) se encuentra que T_c está dada por:

$$T_c = \Delta H_p / \Delta S_p \quad (3.2)$$

Existen cuatro casos importantes de analizar [12], a saber:

a) Si $\Delta H_p > 0$ y $\Delta S_p < 0$ entonces $\Delta G_p > 0$ para todas las temperaturas y en consecuencia la reacción de polimerización resulta imposible (en este caso no existe temperatura de techo).

b) Si $\Delta H_p < 0$ y $\Delta S_p > 0$, $\Delta G_p < 0$ para todas las temperaturas y la reacción de polimerización ocurre espontáneamente a cualquier temperatura (en este caso no existe temperatura de techo).

c) Si $\Delta H_p > 0$ (reacción endotérmica) y $\Delta S_p > 0$ entonces $\Delta G_p(T) < 0$ si y solo si $T > T_c$, es decir, la polimerización ocurre únicamente a temperaturas superiores a T_c , que en este caso recibe el nombre de temperatura de piso (*floor temperature*).

d) Si $\Delta H_p < 0$ y $\Delta S_p < 0$ entonces $\Delta G_p(T) < 0$ si y solo si $T < T_c$, es decir la polimerización ocurre espontáneamente únicamente para temperaturas inferiores a T_c , que es, en este caso, la temperatura de techo.

La polimerización del α -metil estireno [13], así como muchas otras polimerizaciones por adición [12], están incluidas en el inciso (d), mientras que la polimerización del polímero vivo de los anillos de azufre (S_8), pertenece al inciso (c) [13, 14].

Considérese una solución de α -metil estireno iniciado, disuelto en algún solvente inocuo (tetrahidrofurano en nuestro caso). Si comenzamos a disminuir la temperatura de la solución a partir de un cierto valor $T_0 > T_c$, al caer la temperatura por debajo del valor de la temperatura de techo, T_c , notaremos una disminución súbita en la concentración de monómero libre, y la aparición de cadenas poliméricas. En un experimento de dispersión de luz esto debe de reflejarse en un cambio en correlograma que indique la presencia de partículas con coeficientes de difusión menores. Si ahora hacemos aumentar la temperatura de nuestra solución por arriba de T_c observaremos, si la muestra se encuentra

libre de contaminantes que puedan "matar" al polímero y fijar su peso molecular, que la solución recupera sus características iniciales. Estamos, pues, en presencia de un proceso reversible.

Al proceso que hemos descrito se le conoce como polimerización de equilibrio [14, 13] y presenta las características propias de una transición de fase, es decir, tiene una temperatura de transición reproducible,

3.2.DISTRIBUCION DE GRADOS DE POLIMERIZACION.

Nos concentramos a continuación en el problema de la distribución de pesos moleculares del polímero vivo en el equilibrio. Es importante señalar que en la temperatura de techo son varias las especies químicas que coexisten en equilibrio termodinámico en la solución: tenemos no solamente al solvente y a los monómeros iniciados y no iniciados, sino también a cada n-mero, que debe de ser considerado como una especie química distinta de las demás [13]. Para los polímeros vivos en equilibrio con su monómero, existe una distribución de concentraciones de pesos moleculares característica, distinta de la distribución de Flory-Schulz que se observa en los polímeros "muertos".

Es preciso aclarar que aun cuando nuestra solución contenga muchas especies químicas distintas, puede ser considerada como un sistema de dos componentes cuando se calcula su número de grados de libertad de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs. Esto se debe a que el número de componentes de un sistema está definido como el número mínimo de especies necesarias para determinar la composición del sistema [], y en nuestro caso, al fijar la concentración inicial de monómero, quedan unívocamente determinadas las concentraciones de cada uno de los n-meros, dado que es necesario que cada n-mero esté en equilibrio con los demás, tal como hemos dicho. De aquí deducimos que, dado que la solución es por definición puramente fase líquida, el número de grados de libertad de nuestro sistema es: $2 - 1 + 2 = 3$, y que por tanto, el estado termodinámico de nuestro sistema queda unívocamente determinado, por ejemplo, por su temperatura, y por las concentraciones iniciales de monómero y de disolvente.

En 1940, P. J. Flory predijo que la distribución de

concentraciones para grados de polimerización en un polímero vivo debía de ser una distribución de Poisson [4]. Para ello consideró un proceso de polimerización por adición con dos restricciones: por una parte el número de total N de moléculas con grupo funcional propagador, vale decir, el número total de cadenas poliméricas propagándose, debía de permanecer constante; esto significa esencialmente que todo el iniciador a reaccionado con monómeros y que la reacción ocurre en un recipiente cerrado, como es el caso en nuestra muestra. Por otra parte, se pedía que cada paso en la propagación de la cadena fuera cinéticamente igual a los anteriores. Esta última condición es generalmente válida para cadenas alto peso molecular, pero falla en los primeros pasos de la propagación.

El razonamiento utilizado por Flory fue el siguiente: Si designamos por $N_0, N_1, N_2, \dots, N_x$, el número de moléculas de monómero libre, de monómero iniciado, de dímero y de x -mero, tendremos entonces que la velocidad de desaparición del monómero iniciado estará dada por:

$$\frac{d N_1}{d t} = -f N_1 \quad (3.3)$$

Es decir, como no se produce la reacción inversa a la iniciación, la única forma en la que puede desaparecer el monómero iniciado, es que este reaccione con otro monómero para formar un dímero. En esta última ecuación f puede ser función del tiempo, de N y de las condiciones iniciales. En la velocidad de formación del x -mero, con $x > 1$, deben de existir dos términos, uno de creación debido a los $(x-1)$ -meros que reaccionan con un monómero para producir x -meros, y otra de destrucción, debida a los x -meros que reaccionan con un monómero para formar un $(x+1)$ -mero. Dado que cada paso en la polimerización es cinéticamente igual a los anteriores (f es la misma para cada grado de polimerización) tenemos entonces que:

$$\frac{d N_2}{d t} = f N_1 - f N_2$$

$$\frac{d N_3}{d t} = f N_2 - f N_3$$

y en general, para el x-esimo grado de polimerización:

$$\frac{d N_x}{d t} = f N_{x-1} - f N_x \quad (3.4)$$

Ahora bien, la velocidad de desaparición del monómero libre no iniciado debe ser el inverso aditivo de la cantidad total de monómero que se incorpora a las cadenas por unidad de tiempo, es decir:

$$- \frac{d N_0}{d t} = \sum_{x=1}^{\infty} f N_x = f N \quad (3.5)$$

Definamos v , la razón de monómero consumido, como:

$$v(t) = \Delta N_0 / N = [N_{0\text{inicial}} - N_0(t)] / N$$

dado que N es constante, tenemos, por la ecuación (3.5), que:

$$dv = \frac{d N_0}{N} = f dt \quad (3.6)$$

al substituir (3.6) en las ecuaciones (3.3) y (3.4) se obtienen, respectivamente:

$$dN_1 = -N_1 dv \quad (3.7.a)$$

$$dN_x = (N_{x-1} - N_x) dv \quad (3.7.b)$$

resulta inmediato integrar (3.7.a) para obtener:

$$N_1 = N e^{-v} \quad (3.8)$$

tomando $x = 2$ en (3.7.b) y substituyendo en la expresión así obtenida la ecuación (3.8), se obtiene, después de integrar:

$$N_2 = N v e^{-v} \quad (3.9)$$

si ahora se toma $x=3$ en (3.7.b) y se substituye la ecuación (3.9) en la expresión así obtenida se llega, después de integrar, a la ecuación:

$$N_3 = N v^2 e^{-v} / 2$$

y si repetimos este procedimiento x veces obtendremos:

$$N_x/N = e^{-\nu} \nu^{x-1} / (x-1)! \quad (3.10)$$

esta es, por supuesto, la distribución de Poisson, pero desplazada hacia la derecha: es decir, si $P(x)$ es la distribución de Poisson, entonces $N_x/N = P(x-1)$. Resulta entonces inmediata la identificación de $1+\nu$ como el grado de polimerización promedio; es decir, se puede demostrar formalmente, partiendo de la ec. (3.10), que:

$$\bar{x} = \sum_{x=1}^{\infty} \frac{x N_x}{N} = \nu + 1 \quad (3.11)$$

En la literatura referente a la química de los polímeros se acostumbra trabajar con la fracción de peso molecular por grado de polimerización, más que con la razón N_x/N . Si M es el peso molecular del polímero libre, y M^1 es el peso molecular del polímero iniciado, entonces el peso molecular de una cadena con grado de polimerización x , M_x , estará dada por:

$$M_x = M(x-1) + M^1 \quad (3.12)$$

Claramente, el peso total de las cadenas poliméricas, M_t , está dado por:

$$M_t = \sum_{x=1}^{\infty} M_x N_x = NM^1 + \sum_{x=1}^{\infty} N_x M(x-1) = N(M^1 - M) + \bar{x} M$$

y la fracción de peso molecular w_x definida como la proporción con la que contribuyen todas las cadenas de grado de polimerización x al peso total de polímero en la solución, está dada por:

$$w_x = \frac{M_x N_x}{NM_t} = \left[\frac{x + (M^1 - M)/M}{\nu + M^1/M} \right] e^{-\nu} \nu^{x-1} / (x-1)! \quad (3.13)$$

Por otra parte, la distribución de fracciones de peso molecular de Flory-Schulz [5, 4], típica de los polímeros

producidos por condensación, está dada por:

$$W_x = (1-p)^2 x p^{x-1} \quad (3.14)$$

en donde la constante p es la fracción de los grupos funcionales que han sufrido condensación, y está relacionada con el grado de polimerización promedio mediante:

$$p = (\bar{x}-1)/\bar{x}$$

Además del peso molecular promedio \bar{M} , dado por:

$$\bar{M} = \sum_x M_x N_x / N \quad (3.15)$$

es frecuente encontrar en la literatura referencias a M_w , el peso molecular promediado según la fracción de pesos moleculares, que es una propiedad de la solución polimérica relativamente fácil de medir, y que está dada por:

$$M_w = \sum_x M_x W(x) \quad (3.16)$$

Flory introduce al cociente $D = M_w/\bar{M}$ como una medida de la polidispersidad de la distribución de pesos moleculares de una solución polimérica. Es posible demostrar, substituyendo (3.10) y (3.12) en la ecuación (3.15) y substituyendo (3.12) y (3.13) en (3.16), que para la distribución de Poisson el cociente D converge asintóticamente a 1 (el mínimo valor posible) cuando el grado de polimerización promedio \bar{x} de la solución tiende a infinito. Esto significa que a altos pesos moleculares, la distribución de puede ser tratada como una distribución monodispersa con grado de polimerización \bar{x} . En el caso de la polimerización por condensación, a medida que \bar{x} tiende a infinito, el cociente D aumenta asintóticamente a 2. En todo caso, el cociente D es siempre mayor en la distribución de Flory-Schulz que en la de Poisson, para un mismo valor de \bar{x} .

De acuerdo entonces con Flory, podríamos en primera aproximación considerar a nuestra solución de poli- α -metil estireno como compuesta de cadenas poliméricas con un mismo grado de polimerización.

Sin embargo, caracterizaciones previas [5] han revelado que la distribución de fracciones de peso molecular de una solución de poli- α -metil estireno en la región de coexistencia, se desvia sensiblemente de la distribución (3.13) (que podríamos

llamar de Flory-Poisson), encontrándose en una posición intermedia entre ésta y la distribución de Flory-Schulz, dada por (3.14).

3.3. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS.

Ahora bien, las cadenas poliméricas flexibles, como las del α -metil estireno, pueden tomar gran cantidad de configuraciones espaciales debido a la libertad que tienen de rotar alrededor de sus enlaces químicos. Por tanto, la configuración espacial que toma un polímero determinado (aun cuando tenga un grado de polimerización fijo) solo puede ser descrito de manera estadística; esto mismo es válido para las distintas distancias características que nos permiten estimar el "tamaño" de la molécula: solo existen un radio de giro promedio, un radio hidrodinámico promedio, etc. aun cuando la distribución de grados de polimerización sea monodispersa.

3.3.1. MODELOS DE CADENA DE CAMINATA AL AZAR.

Los llamados modelos de cadena de caminata al azar (random-flight chain models) y el volumen excluido (esto es: el incremento en el volumen de la cadena polimérica debido al impedimento estérico) son los dos conceptos fundamentales necesarios para comprender las propiedades estadísticas de las cadenas poliméricas, en particular para calcular las distancias características de la cadena [15].

Todos los modelos de cadena de caminata libre al azar predicen una dependencia de la distancia característica R de la cadena con respecto al grado de polimerización X de la misma de la forma:

$$R \propto X^{\nu}$$

(3.17)

con ν una constante independiente de las características de la cadena, reflejándose las diferencias entre cadenas únicamente en el factor de proporcionalidad entre R y X^{ν} . En el modelo más sencillo posible, $\nu = 1/2$, pero al considerar el efecto del volumen excluido (impedimento estérico), ν deberá tomar el valor $\nu=3/5$, según la teoría desarrollada por Flory, y un valor $2\frac{1}{2}$ menor según cálculos más recientes, basadas en conceptos de escalamiento

[15, 6].

Es posible reescribir la relación (3.17), válida para todos los modelos de cadena de caminata al azar, como:

$$R = n^{1/2} b X^{1/2}$$

en donde n es un factor que depende de la distancia que se esté calculando (sea esta la distancia punta a punta rms, el radio hidrodinámico, etc.), y b es la "longitud efectiva de eslabón", relacionada con b_0 a través de $C_\infty = b/b_0$, siendo la rigidez (stiffness) C_∞ de la cadena polimérica, una cantidad que puede ser determinada por medios experimentales [1].

Uno de los modelos más sencillos de cadena de caminata al azar consiste en una cadena con J eslabones, cada uno con longitud b_0 , unidos por medio de juntas articuladas de manera tal que cada eslabón tiene completa libertad de orientarse en cualquier dirección, independientemente de la dirección del eslabón precedente [1].

La cadena así descrita puede ser representada por el conjunto de los vectores de posición de las $J+1$ juntas (contando al punto inicial y al punto final de la cadena como juntas); llamemos a estos vectores $R_0, R_1, R_2, \dots, R_J$. Alternativamente, la cadena puede ser representada por el conjunto de los llamados vectores de unión, definidos mediante:

$$r_i = R_i - R_{i-1} \quad i = 1, 2, \dots, J$$

De la manera en la que hemos descrito nuestro modelo, es obvio que los vectores r_i tienen todos magnitud $|r_i| = b_0$ y que la dirección de cada uno de ellos es independiente de las direcciones de los demás (en particular de la dirección del anterior).

Observemos que este modelo sencillo para un polímero resulta ser, afortunadamente para nosotros, idéntico al modelo más sencillo posible para el movimiento browniano, es decir, al problema de la caminata al azar con el tamaño de los pasos fijo, y la probabilidad de las direcciones independiente del tiempo y de los pasos anteriores.

Ahora bien, cada conjunto ordenado $(r_1, r_2, r_3, \dots, r_J)$ de J vectores corresponde (representa) a una y solo una posible configuración espacial de un polímero dado con J uniones articuladas. Es importante señalar que el número de juntas

articuladas no coincide necesariamente con el número de unidades monoméricas de la cadena (i.e., con el grado de polimerización), puesto que cada unidad monomérica puede encontrarse articulada. Debe ser cierto, sin embargo, que el grado de polimerización x de la cadena debe de estar relacionado con J a través de $J-1 = lx$ en donde l (un entero positivo) es el número de articulaciones en cada monómero. En el caso del poli α -metil estireno, $l=2$.

La distribución isotrópica de probabilidad de un solo vector r , de magnitud fija b_0 , está dada por:

$$\psi(r) = (4\pi b_0^2)^{-1} \delta(|r| - b_0) \quad (3.18)$$

$\psi(r_0)d^3r$ es la probabilidad de encontrar al vector r entre r_0 y r_0+dr . Como las direcciones de los vectores r_n son independientes, la distribución de probabilidad Ψ para las configuraciones espaciales de un polímero J -articulado estará dada por:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_J) = \prod_{i=1}^J \psi(r_i) \quad (3.19)$$

Considérese al vector que une al primer punto de la cadena articulada con el último punto, este vector está dado por:

$$R = R_J - R_0 = \sum_{i=1}^J r_i$$

Dado que la distribución es isotrópica, $\langle r_i \rangle = 0$ para toda i , y en consecuencia $\langle R \rangle = 0$. Sin embargo, podemos utilizar a $(\langle R^2 \rangle)^{1/2}$, que podríamos llamar la distancia de punta a punta cuadrática media, o distancia de punta a punta rms, como la cantidad que nos permite caracterizar a la distribución de cadenas lineales J -articuladas. Ahora bien, el cuadrado de la distancia punta a punta rms está dada por:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^J \langle r_i^2 \rangle + 2 \sum_{i>k}^J \langle r_i \cdot r_k \rangle$$

(3.20)

si $i \neq k$ el vector r_i es estadísticamente independiente del vector r_k , i.e. no existe correlación entre ellos, y en consecuencia:

$$\langle r_i \cdot r_k \rangle = \langle r_i \rangle \cdot \langle r_k \rangle = 0 \quad i \neq k$$

(3.21)

por otra parte, el modelo estipula la magnitud de todas las r_i : $|r_i| = b_0$. Claramente, $\langle r_i \rangle = b_0$ para toda i y usando este hecho en la ecuación (3.20), junto con la ecuación (3.21) se llega a que: $\langle R^2 \rangle = Jb_0$. Es decir, la distancia punta a punta rms de una cadena lineal J -articulada, con eslabones de largo b_0 está dada por:

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = J^{1/2} \sqrt{b_0}$$

(3.21)

ecuación que coincide con la relación (3.17). Es posible demostrar que el radio de giro promedio $\langle R_g \rangle$ y el radio hidrodinámico promedio $\langle R_h \rangle$ son meramente proporcionales a $\langle R^2 \rangle^{1/2}$.

El modelo que hemos descrito tiene varias deficiencias serias: en primer lugar, permite que la cadena polimérica se cruce a si misma, además, no considera el efecto del volumen excluido (impedimento estérico) ni considera que los eslabones de la cadena tienen constricciones sobre los ángulos que pueden formar uno con otro en las uniones. Atendamos primero a la última de estas deficiencias.

Las uniones C-C que constituyen, por así decirlo, la espina dorsal del poli α -metil estireno, forman entre si ángulos de 120° , pudiendo las subunidades del α -metil estireno rotar alrededor de estas uniones. Es entonces más realista modelar a nuestro sistema con el así llamado modelo de cadena rotante (freely rotating chain model) [1], que consiste una vez más en una cadena de J eslabones, estando en este caso los eslabones

constreñidos a rotar alrededor de las articulaciones formando cada pareja de eslabones contiguos un ángulo fijo ϑ .

En este modelo $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_k \rangle$ no se anula cuando $i \neq k$. Considérese el promedio del vector \mathbf{r}_i cuando todos los vectores $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{i-1}$ permanecen fijos; en este caso tendremos, obviamente:

$$\langle \mathbf{r}_i \rangle_{\mathbf{r}_k \text{ fijo para } k < i} = \mathbf{r}_{i-1} \cos \vartheta \quad (3.22)$$

puesto que la componente de $\langle \mathbf{r}_i \rangle$ en el plano perpendicular a \mathbf{r}_{i-1} se anula por isotropía, y solo subsiste la componente de $\langle \mathbf{r}_i \rangle$ en la dirección de \mathbf{r}_{i-1} . Supongase ahora que tomamos el promedio del producto escalar de $\langle \mathbf{r}_i \rangle$ con el vector \mathbf{r}_k , con $k > i$, manteniendo $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{k-1}$ constantes, el resultado será, de acuerdo con (3.22):

$$\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_k \rangle = \langle \mathbf{r}_{i-1} \cdot \mathbf{r}_k \rangle \cos \vartheta \quad (3.23)$$

que es una ecuación recursiva., y que puede ser resuelta tomando la condición inicial $\langle \mathbf{r}_k^2 \rangle = b_0^2$. Es fácil comprobar por inducción sobre $k-i$, que ésta solución está dada por:

$$\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_k \rangle = b_0^2 (\cos \vartheta)^{|k-i|} \quad (3.24)$$

que decrece exponencialmente con $k-i$. Este último hecho nos permitirá aproximar $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ para J lo suficientemente grande, mediante la expresión:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = b_0^2 J \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \quad (3.25)$$

en efecto, es posible desarrollar de manera exacta la distancia de punta a punta cuadrática media como:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{l=1}^J \sum_{k=1}^J \langle \mathbf{r}_l \cdot \mathbf{r}_k \rangle = \sum_{l=1}^J \langle \mathbf{r}_l \cdot \mathbf{r}_l \rangle + 2 \sum_{l=1}^J \sum_{k=l+1}^J \langle \mathbf{r}_l \cdot \mathbf{r}_k \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= b_0^2 J + 2b_0^2 \sum_{l=1}^J \sum_{k=l+1}^J \cos^{k-l}\vartheta = b_0^2 J + 2b_0^2 \sum_{l=1}^J \sum_{k=1}^{J-l} \cos^k\vartheta = \\
&= b_0^2 J + 2b_0^2 \sum_{l=1}^J \frac{\cos\vartheta - \cos^{J-l}\vartheta}{1 - \cos\vartheta} = b_0^2 J \left[1 + 2 \frac{\cos\vartheta}{1 - \cos\vartheta} \right] + \\
&+ \frac{-2b_0^2}{1 - \cos\vartheta} \sum_{l=1}^J \cos^{J-l}\vartheta = \\
&= b_0^2 J \left[\frac{1 + \cos\vartheta}{1 - \cos\vartheta} - \frac{(2\cos^J\vartheta)/J}{1 - \cos\vartheta} \sum_{l=1}^J \cos^{-l}\vartheta \right] = \\
&= b_0^2 J \left[\frac{1 + \cos\vartheta}{1 - \cos\vartheta} - \frac{(2\cos^J\vartheta)/J}{1 - \cos\vartheta} \frac{\cos^{-1}\vartheta - \cos^{-J}\vartheta}{1 - \cos^{-1}\vartheta} \right] = \\
&= b_0^2 J \left[\frac{1 + \cos\vartheta}{1 - \cos\vartheta} + \frac{(2\cos^J\vartheta)/J}{1 - \cos\vartheta} \frac{1 - \cos^J\vartheta}{1 - \cos\vartheta} \right] = \\
&= b_0^2 J \left[\frac{1 + \cos\vartheta + \frac{2}{J} (1 - \cos^J\vartheta) / (1 - \cos\vartheta)}{1 - \cos\vartheta} \right]
\end{aligned}$$

y cuando J tiende a infinito, la expresión $\frac{2}{J}(1 - \cos^J\vartheta)/(1 - \cos\vartheta)$ tiende a cero, por lo cual la ecuación anterior puede ser

aproximada mediante (3.25).

La ecuación (3.25) nos muestra que también en el modelo de cadena libre de rotar la distancia característica depende del grado de polimerización de acuerdo con la relación (3.17).

Por otra parte, los valores de la longitud y del ángulo de la unión C-C son de 1.54Å y 120° respectivamente [16], por tanto en el poli α -metil estireno $b_0 = 1.54\text{Å}$ y $\vartheta = 120^\circ$. Con estos datos estamos en posibilidades de hacer una predicción cuantitativa sobre la distancia punta a punta rms de una cadena de poli α -metil estireno con grado de polimerización X ($J=2X$). En efecto, de la ecuación (3.25) se encuentra que:

$$\langle R^2 \rangle^{1/2}(X) = 3.77\text{Å} X^{1/2} \quad (3.26)$$

para cadenas con un grado de polimerización lo suficientemente alto. Sabemos que el radio de giro y el radio hidrodinámico, este último de especial interés para nosotros, deben de ser del mismo orden de magnitud que la distancia punta a punta rms. La mayoría de los modelos de cadenas poliméricas desarrollados hasta el día de hoy tienen la característica afísica de permitir que la cadena se cruce a si misma (llamados algunas veces por ello "cadenas fantasmas"); esto se debe a que la caminata libre al azar que se evita a si misma (self-avoiding random walk) constituye un problema matemáticamente intratable, a diferencia del problema de caminata al azar con cruzamientos.

3.3.2. MODELO DE RESORTES GAUSSIANOS.

Si calculamos la densidad de probabilidad $\phi(\mathbf{R}, X)$ en cualquier modelo de caminata al azar (siendo $\phi(\mathbf{R}, X)d^3r$ la probabilidad de que en una cadena con grado de polimerización X el vector de punta a punta se encuentre entre \mathbf{R} y $\mathbf{R} + d\mathbf{r}$), encontraremos [1] que es posible aproximarla, para grados de polimerización $X \gg 1$, por:

$$\phi(\mathbf{R}, X) = (3/2\pi l X b^2)^{3/2} \exp(-3\mathbf{R}^2/2l X b^2) \quad (3.27)$$

es decir, la probabilidad es independiente de la orientación de \mathbf{R} , y tiene una dependencia gaussiana con respecto a la magnitud $|\mathbf{R}|$. Esta cálculo hace la predicción irreal de que para longitudes arbitrariamente grandes, mayores que la longitud máxima de la

cadena lXb_0 , la probabilidad de que la cadena asuma estas distancias es distinta de cero. No obstante, el error que se comete al calcular las propiedades de la distribución usando ésta aproximación es pequeño para distribuciones con alto grado de polimerización promedio.

El modelo de resortes gaussianos para una cadena polimérica coincide con los modelos anteriormente descritos al predecir una función de distribución $\phi(R, X)$ como la dada por (3.17), pero su tratamiento matemático es más sencillo, por lo cual es preferido su uso al de los modelos de caminata libre ya mencionados. El modelo de resortes gaussianos, por otra parte, predice incorrectamente las propiedades locales de la cadena. En muchos casos, el interés reside básicamente en propiedades globales de la cadena, en nuestro caso, específicamente, nos interesa la llamada difusión del centro de masa, que es una propiedad global de la cadena. Es por ello que el uso del modelo de resortes gaussianos resulta conveniente.

4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y TEORIA DE LA MEDICION.

En el capítulo 2 de esta tesis se introdujo la función de correlación homodina, $I_2(t)$, y se le definió como:

$$I_2(t) = \langle i(0)i(t) \rangle$$

siendo $i(t)$ la intensidad instantánea de la luz dispersada por la muestra al tiempo t . Mencionabamos también en ese capítulo que ésta función es en esencia el resultado que se obtiene cuando se realiza un experimento de dispersión dinámica de luz por el método homodino. Cantidades tales como el coeficiente de difusión promedio de los polímeros en nuestras muestras, o su radio hidrodinámico promedio, solo pueden ser calculadas (a través de la ecuación 2.76) partiendo de la función homodina y de un análisis completo del experimento.

Como se recordará del capítulo 1, el dispositivo experimental de la técnica homodina consiste en:

a) Una fuente de luz monocromática y coherente con la cual se ilumina a la muestra analizada.

b) un fotodetector que recibe la luz dispersada por la muestra en un ángulo previamente determinado (30° en nuestro caso). El fotodetector convierte en señales eléctricas las señales luminosas que recibe en un área que denominaremos ventana de detección.

c) Un preamplificador que modifica a la señal proveniente del fotodetector para que esta pueda ser analizada por:

d) Un dispositivo electrónico, llamado correlador, que calcula la función de correlación homodina basado en las señales originadas en el fotodetector.

En la sección 4.1 se dan las bases teóricas de la técnica utilizada (correlación de fotones), mientras que en la sección 4.2 se hacen explícitas las características del equipo utilizado.

4.1. PRELIMINARES TEORICOS: CORRELACION DE FOTONES.

Las técnicas de dispersión dinámica de luz se dividen en dos grandes familias. Por una parte se encuentran aquellas técnicas en las que un filtro monocromador se coloca frente a la

ventana de detección para analizar la luz dispersada por una muestra. Por otro lado tenemos las técnicas llamadas de correlación de fotones, cuya base se encuentra en un procesamiento digital de alta velocidad de señales ópticas estocásticas [18]. La técnica utilizada en nuestros experimentos pertenece a esta última categoría, a la que dedicaremos en lo subsiguiente nuestra atención.

Es bien sabido que la radiación electromagnética interactúa con la materia por medio de unidades discretas, llamadas fotones. Es entonces natural esperar que cualquier detector imaginable deberá de registrar pulsos, cantidades discretas de radiación, en vez de una función $i(t)$ continua en el tiempo. Si la cantidad de fotones detectados por unidad de tiempo es lo suficientemente grande, y si los pulsos producidos como respuesta a la detección de fotones son lo suficientemente largos, la función $i(t)$ parecerá ser continua. Sin embargo, para intensidades bajas y pulsos cortos, el carácter discreto de $i(t)$ se hará presente.

La intensidad instantánea $i(t)$ de la luz dispersada será detectada por nuestro dispositivo, por tanto, como un número entero $y(t)$ de eventos que ocurren en la ventana de detección en un intervalo finito de tiempo Δt , entre $t - \Delta t$ y t . Llamamos conteo de fotones al registro del número de fotones detectados (o más precisamente, de pulsos producidos por el aparato de detección) en intervalos de tiempo Δt regularmente espaciados.

Supóngase ahora que pretendemos averiguar el valor de la función $I_2(t)$ para $t = m\Delta t$, con m un entero positivo particular. Para ello bastará entonces con realizar conteos de fotones durante k (con $k \gg m$) intervalos de conteo, cada uno con duración Δt , y entonces realizar, por medio de algún dispositivo conveniente, los productos: $y(0) \cdot y(m\Delta t)$, $y(\Delta t) \cdot y([m+1]\Delta t)$, $y(2\Delta t) \cdot y([m+2]\Delta t)$, ..., $y([k-m]\Delta t) \cdot y(k\Delta t)$. Finalmente deberá de llevarse a cabo el promedio:

$$I_2(m\Delta t) = \langle y(0)y(m\Delta t) \rangle = \frac{1}{k} \sum_{n=0}^{n=k-m} y(n\Delta t)y([m+n]\Delta t)$$

(4.1)

(hemos supuesto, por mor de simplicidad, que k es divisible entre m , la generalización para otros casos es trivial pero tediosa). Debemos de señalar que este proceso solo nos permitiría calcular $I_2(t)$ para un valor particular de t . Para conocer el valor de la función homodina para otro intervalo de tiempo podríamos utilizar de nuevo los valores $y(0), y(\Delta t), \dots, y(k\Delta t)$ si es que los hemos guardado en un registro ad hoc, pero deberemos de realizar ahora los correspondientes productos y llevar a cabo un nuevo promedio. Como nuestro interés es conocer la forma funcional de $I_2(t)$, deberemos entonces de realizar el proceso descrito muchas veces, hasta obtener una tabla $I_2(t)$ vs. t que nos permita deducir ésta forma funcional.

Además de esto, debe de tomarse en cuenta que la expresión a la derecha de (4.1) es únicamente una aproximación, que mejorará a medida que k aumente y que el intervalo Δt disminuya. Esto se debe a que $\langle i(0)i(t) \rangle$ es un promedio sobre un tiempo infinito de la intensidad instantánea $i(t)$, mientras que la expresión mencionada más arriba es un promedio sobre un tiempo finito $k\Delta t$, de intensidades promedio.

Por estos motivos resulta evidente que un experimento de dispersión de luz por fotocorrelación es de utilidad solo si se cuenta con algún dispositivo que permita procesar a altas velocidades la señal proveniente del fotodetector (i.e. realizar el conteo de pulsos, multiplicar los conteos, realizar promedios). Por ello, las técnicas de correlación de fotones no surgieron sino hasta mediados de los años sesenta de este siglo (cuando la técnica de filtro monocromador contaba ya con unos cincuenta años de desarrollo), con el surgimiento de las primeras computadoras electrónicas comerciales. Por otra parte, la dispersión dinámica de luz por fotocorrelación ha ido perfeccionándose al mismo ritmo que se han producido progresos en la ingeniería electrónica.

Ahora bien, el proceso mismo de la fotodetección plantea problemas, dado que solo una ínfima parte de la energía proveniente de la radiación electromagnética que incide sobre la ventana de detección del dispositivo se convierte en una señal eléctrica susceptible de ser procesada. Dicho de otra manera, el aparato detecta tan solo una pequeña cantidad de todos los fotones

capaces de ser detectados. Más importante aún, la proporción $G_c(t)$ de fotones detectados con respecto a los fotones incidentes en un instante dado, no puede ser predicha si se toman como base los eventos de detección previos. Aun frente a un haz monocromático de fotones con una intensidad constante, el número 'y' de eventos de detección realizados en un intervalo de duración Δt , varía al azar de un momento a otro, de tal manera que solo se puede hablar de las propiedades de la distribución estadística de valores $y(t)$. Dicho de otra manera, el número de eventos $y(t)$ es una variable estocástica.

A esto debe de agregársele el hecho de que la dispersión de radiación electromagnética por parte de las muestras también tiene un carácter estocástico. Esto significa que aun en el caso de que pudiésemos conocer con absoluta certeza el número $i(t)$ de fotones realmente incidentes por unidad de tiempo sobre la ventana de detección, durante un periodo de observación infinito, no podríamos predecir el número de fotones incidentes en un instante posterior. Fenómenos como la fotodetección, que pueden ser descritos por una función estocástica $y(i(t), t)$ de variable estocástica $i(t)$, reciben el nombre de procesos doblemente estocásticos.

Un fotodetector ideal es aquel para el cual el número $y_j = y(j\Delta t)$ de fotones incidentes en el j -ésimo intervalo es estadísticamente independiente de $y_i = y(i\Delta t)$, cuando $i \neq j$. Es decir, la historia previa de un fotodetector ideal no afecta su desempeño futuro. Los fotodetectores reales, como veremos más adelante, se acercan mucho a ésta condición. Cuando un haz monocromático con intensidad constante incide sobre la ventana de detección de un fotodetector ideal, la probabilidad de que la variable y_j tome el valor γ (es decir, de que en el j -ésimo intervalo se produzcan γ eventos de detección) es independiente del intervalo j del que se trate, y en consecuencia podemos hablar de la probabilidad $P(\gamma)$ de que en un intervalo cualquiera la variable 'y' asuma el valor particular γ . Dado que los eventos de detección están completamente decorrelacionados, los lapsos de tiempo entre pulsos sucesivos varían al azar, por lo que el número de pulsos que ocurren en un intervalo de muestreo Δt sigue una

distribución de Poisson.

En general, se debe de hablar de la probabilidad condicional $P_j(\gamma | i(t))$ de que en un fotodetector ideal se registren γ eventos en el j -ésimo intervalo de muestreo dado que el número de fotones realmente incidentes por unidad de tiempo es $i(t)$. De la misma manera, debe de hablarse de $\langle y_j | i(t) \rangle$, el valor esperado de y_j condicionado a que el número de fotones incidentes sobre la ventana de detección sea i , este valor está dado por:

$$\mu_j = \langle y_j | i(t) \rangle = \int_{(j-1)\Delta t}^{j\Delta t} \langle G_c \rangle i(t) dt \quad (4.2)$$

siendo el factor de peso $\langle G_c \rangle$ la llamada eficiencia cuántica del fotodetector. En general, es más conveniente hablar de las **intensidades integradas** μ_j que de $i(t)$. La función de autocorrelación de y_j puede ser expresada, en términos de estas variables, como:

$$\langle y_i y_j | \mu_i, \mu_j \rangle = \mu_i \mu_j + \delta_{ij} \mu_i \quad (4.3)$$

en donde δ_{ij} es la delta de Kronecker y el término a la izquierda la igualdad debe de interpretarse como el valor esperado del producto $y_i y_j$, condicionado a que la intensidad integrada tome el valor μ_i en el i -ésimo intervalo de muestreo, y el valor μ_j en el j -ésimo intervalo. La ecuación puede ser deducida si se toma en cuenta que en el fotodetector ideal y_j y y_i son estadísticamente independientes si $i \neq j$, lo que implica que:

$$\langle y_i y_j | \mu_i, \mu_j \rangle = \langle y_i | \mu_i, \mu_j \rangle \langle y_j | \mu_i, \mu_j \rangle \quad \text{si } i \neq j \quad (4.4.a)$$

en el caso en el que $i=j$, dado que y_i tiene una distribución de Poisson:

$$\langle y_i y_j | \mu_i, \mu_j \rangle = \langle y_i^2 | \mu_i \rangle = \langle y_i | \mu_i \rangle^2 + \langle y_i | \mu_i \rangle \quad \text{si } i=j \quad (4.4.b)$$

Estas dos últimas ecuaciones pueden ser reescritas como una sola con el uso de la delta de Kronecker:

$$\langle y_i y_j | \mu_i, \mu_j \rangle = \langle y_i | \mu_i, \mu_j \rangle \langle y_j | \mu_i, \mu_j \rangle + \delta_{ij} \langle y_i | \mu_i \rangle$$

(4.5)

El número de eventos de detección en el i -ésimo intervalo dependerá solo del número de fotones realmente incidentes en ese intervalo, y será totalmente independiente de los fotones incidentes en cualquier intervalo anterior o posterior, es decir, y_j dependerá de μ_i si y solo si $i=j$. De aquí que:

$$\langle y_j | \mu_i, \mu_j \rangle = \langle y_j | \mu_j \rangle$$

y, lo que es lo mismo:

$$\langle y_i | \mu_i, \mu_j \rangle = \langle y_i | \mu_i \rangle$$

De la ecuación (4.2), que sirve como definición de μ_j , tenemos que:

$$\langle y_j | \mu_i, \mu_j \rangle = \langle y_j | \mu_j \rangle = \mu_j$$

o lo que es lo mismo:

$$\langle y_i | \mu_i, \mu_j \rangle = \langle y_i | \mu_i \rangle = \mu_i$$

Al substituir este último par de ecuaciones en la ecuación (4.5) llegamos a (4.3). Si denotamos el promedio temporal en intervalos Δt por $\langle \dots \rangle_n$, y el promedio sobre fluctuaciones de la intensidad $i(t)$ por $\langle \dots \rangle_\mu$, al promediar la ecuación (4.3) sobre fluctuaciones de la intensidad se obtiene:

$$\langle y_i y_{i+k} | \mu_i, \mu_{i+k} \rangle_{n,\mu} = \langle \mu_i \mu_{i+k} \rangle_\mu + \delta_{k0} \langle \mu_i \rangle_\mu$$

(4.6)

Esta última es la ecuación fundamental de la técnica de correlación de fotones. De ésta ecuación se desprende que la función de autocorrelación de las señales analizadas es, salvo el factor $\delta_{k0} \langle \mu_i \rangle_\mu$, igual a la función de autocorrelación de la intensidad integrada de la luz incidente sobre la ventana de detección.

La importancia de la ecuación radica en que la intensidad integrada μ_j es proporcional a la intensidad $i(j\Delta t)$, para intervalos Δt cortos con respecto a las variaciones en $i(t)$ (considérese el límite $\Delta t \rightarrow 0$, de la ecuación 4.2). De está

manera, la función homodina $I_2(k\Delta t) = \langle i(0)i(k\Delta t) \rangle$ es proporcional a $\langle \mu_1 \mu_{1+k} \rangle_\mu$ con constante de proporcionalidad $(\langle G_c \rangle \Delta t)^2$ y de la ecuación (4.5) se obtiene la aproximación:

$$I_2(k\Delta t) = (\langle G_c \rangle \Delta t)^2 [\langle Y_1 Y_{1+k} | \mu_1, \mu_{1+k} \rangle_{n,\mu} - \delta_{k0} \langle \mu_1 \rangle_\mu]$$

(4.6)

válida para intervalos de muestreo lo suficientemente pequeños.

Como veremos más adelante, $\langle G_c \rangle$ es una constante que depende de las características del fotodetector utilizado, mientras que el intervalo Δt puede ser fijado por el experimentador (aunque el valor mínimo de Δt depende de las características del dispositivo experimental). Por otra parte, la salida del correlador está constituida por el llamado correlograma, es decir, por el conjunto de las parejas $(k, \langle Y_1 Y_{1+k} | \mu_1, \mu_{1+k} \rangle_{n,\mu})$. De manera rutinaria se descarta del correlograma el primer punto, correspondiente a $k=0$, por lo cual el factor $-\delta_{k0} \langle \mu_1 \rangle_\mu$ no interviene en nuestro análisis. De ésta manera, tenemos que a la derecha de la igualdad (4.6) aparecen únicamente cantidades que pueden ser determinadas experimentalmente, mientras que a la izquierda de esa misma igualdad se encuentra la función homodina, conectada, por medio de la relación de Siegert, con la difusividad de las cadenas de poli- α -metil estireno en la muestra.

4.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

El dispositivo experimental montado para realizar los experimentos descritos en ésta tesis es una modificación de aquel que hemos esbozado, bajo el nombre de dispositivo homodino, en la introducción del presente trabajo. La principal modificación realizada consiste en la introducción de un baño térmico que regula la temperatura de la muestra, junto con un termistor para medir esa temperatura. Un de los varios objetivos de la investigación realizada fue el determinar la temperatura de techo de la solución polimérica estudiada, por tal motivo, el control y registro de temperatura de la muestra resultan de suma importancia en el dispositivo.

Antes de abordar la descripción detallada de las partes

que constituyen el dispositivo, haremos algunas precisiones básicas sobre los experimentos de dispersión dinámica de luz.

En primer lugar, todos los experimentos reportados en esta tesis se realizaron en la obscuridad más completa posible, y las paredes y el mobiliario del laboratorio en el que se trabajó eran mates. La finalidad de estas precauciones es la de evitar que luz diferente de aquella dispersada por la muestra incida sobre la ventana de detección del fotodetector. La luz proveniente de otras fuentes no solo alteraría el resultado de nuestros experimentos sino que podría incluso dañar de forma irreparable al fotodetector.

De cualquier forma, el fotodetector utilizado es altamente direccional, como la mayoría de los fotodetectores empleados en experimentos de dispersión dinámica de luz. Esto significa que el tamaño angular efectivo del fotodetector es pequeño, viéndose reducido aun más por dos diafragmas interpuestos entre la muestra dispersora y la ventana de detección. Esto garantiza, por una parte, que la luz detectada por el dispositivo proviene únicamente de la muestra, y permite asegurar, por otro lado, que la luz detectada proviene únicamente del ángulo de dispersión escogido por el experimentador.

Debe de considerarse, además, que la muestra por caracterizar se encuentra sumergida en agua, en el centro un recipiente cilíndrico circular con paredes de vidrio. El agua y el cilindro, partes del baño térmico de la muestra, actúan como lentes sobre los haces luminosos incidente y dispersado. Si el recipiente fuera perfectamente cilíndrico, y si sus paredes fueran de un grosor homogéneo, bastaría con que el haz luminoso proveniente del láser incidiera con un ángulo de 90° sobre la cara exterior del cilindro, para asegurar que la parte óptica del dispositivo se encuentra alineada. A pesar de la posible excentricidad del recipiente, y de las inhomogeneidades en su grosor, resulta posible, por medio de pruebas consecutivas, alinear al recipiente, lleno de agua, con la parte óptica del dispositivo. La muestra se encuentra dentro de un tubo de ensayo con paredes de vidrio, especiales para NMR. Para alinear a la muestra con el sistema óptico es necesario colocar al tubo de

ensayo en posición vertical para que quede alineado con el sistema óptico. Esto se consigue, de manera similar a lo hecho con el recipiente cilíndrico, por medio de prueba y error.

Dado que el éxito del experimento dependía fuertemente de la posiciones relativas entre la ventana de fotodetección, los pin holes, la fuente luminosa, el recipiente cilíndrico y el tubo de ensayo que contenía a la muestra, resultó conveniente montar todas las partes del dispositivo (sin incluir, por supuesto, al fotocorrelador) sobre un banco óptico.

4.2.0.MUESTRA.

Se trata de una solución de α -metil estireno en tetrahidrofurano con trazas de naftaleno de sodio, en un tubo de ensayo herméticamente sellado, con paredes de vidrio especiales para espectroscopía NMR. El diámetro exterior del tubo es de 12mm.

La muestra fue preparada en la Universidad de Maryland por la Dra. Sandra Greer y el Dr. Jaime Ruiz, con quien realizamos esta colaboración.

El número de moles de cada substancia en la muestra es de 4.64×10^{-2} moles para el tetrahidrofurano, 9.765×10^{-3} moles para el α -metil estireno y de 3.3×10^{-5} moles para el naftaleno de sodio.

4.2.1.FUENTE LUMINOSA.

En los experimentos de dispersión dinámica de luz es necesario usar fuentes monocromáticas debido a que la luz proveniente de los distintos puntos del volumen iluminado deben de arribar a la ventana de detección con una diferencia de fase fija, para que al promediar la potencia radiada incidente sobre la ventana de detección este promedio no se anule. La máxima posible diferencia de camino óptico entre dos rayos luminosos provenientes de distintos puntos del volumen iluminado será proporcional a las dimensiones del volumen iluminado, es decir, $\Delta L \propto V^{1/3}$. En caso de ondas monocromáticas, esto produciría una diferencia de fase máxima fija $\phi = 2\pi\Delta L/\lambda$ con λ la longitud de onda de la onda electromagnética. Pero si existe un variancia $\Delta\lambda \neq 0$ en los valores de la longitud de onda, entonces la fase entre dos puntos

distintos del volumen iluminado podrá variar como $\Delta\phi = 2\pi\Delta L \Delta\lambda / \lambda^2$. Si establecemos un máximo valor permisible para $\Delta\phi$, con el fin de evitar que la potencia media incidente se anule, obtenemos una condición sobre la anchura de la banda de emisión de la fuente luminosa:

$$\Delta\lambda / \lambda = \lambda \Delta\phi / 2\pi\Delta L$$

La elección obvia para una fuente de luz coherente, monocromática y colimada es un laser. Ciertamente, en algunos casos es posible realizar experimentos de dispersión dinámica con otras fuentes de luz (como un lampara de arco de mercurio), tal como ha sido demostrado experimentalmente por Jakeman y colaboradores [7]. Sin embargo, al considerar la relación costo / potencia, el laser resulta ser la fuente de luz más conveniente [7].

No entraremos aquí en los detalles de la emisión estimulada, fenómeno colectivo que es la base de funcionamiento del laser. Bástenos con recordar que un laser es un medio activo, generalmente gas ionizado (i.e. un plasma), con ganancia en longitudes de onda ópticas, encerrado en una cavidad formada por dos espejos esféricos. Si la separación entre los espejos es L , el laser amplificará las ondas electromagnéticas con longitudes de onda λ que satisfagan la relación [7]:

$$\lambda = 2L/n \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Dado que todas las soluciones de polímeros vivos tienen un color rojo característico, la luz laser utilizada para caracterizar a estos sistemas debe de ser roja; cualquier otra frecuencia del visible es absorbida por la solución, y por tanto, para luz con frecuencia distinta a la de la luz roja, no hay dispersión. Si bien el fotodetector utilizado tiene su máxima sensibilidad cerca de los 4500Å (azul), su sensibilidad a la luz roja fue suficiente para llevar a cabo los experimentos.

Dos de las fuentes más comunes de problemas en el uso de lasers en experimentos de dispersión de luz son, por una parte, la existencia en la emisión del laser de modos no axiales (off axis modes), debidos a un mal alineamiento de los espejos, y las fluctuaciones en la intensidad intrínsecas al laser, debidas ya

sea a la electrónica del laser, ya sea a vibraciones del plasma. Otras fuentes de error, como las vibraciones mecánicas del soporte del laser, son relevantes en experimentos en superficies, o cuando se utiliza la técnica homodina, pero resultan irrelevantes para el tipo específico de los experimentos que se llevaron a cabo.

Dada la necesidad de utilizar luz roja en nuestros experimentos, fue necesario el emplear como fuente de luz de nuestro dispositivo un laser de He-Ne modelo 127 de Spectra Physics. Dado que el el modelo mencionado no ofrece estabilidad óptima ni en frecuencia ni en intensidad, sería posible la aparición de perturbaciones periódicas en la intensidad de la luz laser por obra de vibraciones ya sea en el plasma o en el voltaje de alimentación. Estas perturbaciones tendrían una contribución para tiempos largos en la función de correlación homodina de luz dispersada por nuestras muestras, alterando nuestros resultados experimentales [7].

Ahora bien, antes de realizar las mediciones reportadas en esta tesis, se llevaron a cabo conteos previos del número de fotones registrados por el fotodetector por unidad de tiempo, con luz que provenia directamente del laser. Si bien la finalidad de estas mediciones era la de evaluar la corriente oscura del fotodetector, permitió al mismo tiempo evaluar la función de correlación homodina de la luz del laser para diferentes escalas de tiempo (i.e. permitio obtener el correlograma de la luz proveniente del laser). Los resultados indican, afortunadamente, que la luz del laser utilizado se encuentra descorrelacionada. Los resultados experimentales nos permiten suponerque la luz proveniente de la fuente se mantuvo descorrelacionada a lo largo de todas las mediciones.

Antes de realizar las mediciones se expandió el haz del laser para comprobar que no habia contribuciones de los modos no axiales.

4.2.2.FOTODETECTOR.

La función de un fotodetector es la de entregar un pulso eléctrico cada vez que un fotón incide sobre la ventana de detección del aparato. En los experimentos que se describen en

esta tesis el tipo de fotodetector utilizado fue un tubo fotomultiplicador, también llamado fototubo, cuyo principio de operación es el efecto fotoeléctrico.

Como se recordará, existen materiales como el cesio y el estroncio, llamados fotoemisivos, que liberan pequeñas corrientes eléctricas cada vez que inciden sobre ellos fotones de las frecuencias adecuadas. Esto se debe a que los fotones incidentes le imprimen a electrones de los átomos del material la energía necesaria para pasar de un nivel energético ligado al continuo de energías, es decir, para convertirse en electrones libres. De esta manera, la energía cinética de los electrones liberados será la energía propia del fotón ($h\omega$, en donde ω es la frecuencia del fotón) menos la energía necesaria para liberar al electrón, que es una constante característica del material, llamada función trabajo.

Claramente, los fotones incidentes con energías $h\omega$ menores a la función de trabajo del material no podrán liberar a los electrones. Existe entonces, para cada material, una frecuencia de corte ω_c , tal que los fotones con frecuencias menores a ω_c no pueden arrancar corriente eléctrica alguna del material. Es decir, para luz con frecuencia menor a la ω_c del material, el efecto fotoeléctrico no se producirá.

Si bien cada fotón incidente puede a lo más liberar a un electrón del material, no todos los fotones que cruzan por la ventana de detección provocan la liberación de un electrón, aun cuando posean una frecuencia superior a ω_c . De aquí que la intensidad de la corriente eléctrica generada en el efecto fotoeléctrico es directamente proporcional a la intensidad de la luz incidente, pero la constante de proporcionalidad (G_c), llamada eficiencia cuántica del material, es baja, con valores típicos entre 0.1 y 0.2. De esta manera, la intensidad de las corrientes generadas es demasiado pequeña para la gran mayoría de las aplicaciones, por lo cual resultan necesarios varios pasos de amplificación en los aparatos fotodetectores.

La amplificación de la señal eléctrica se consigue al acelerar a los fotoelectrones por medio de campos electromagnéticos, para hacerlos chocar contra placas metálicas,

llamadas dinodos, compuestas por materiales tales como el BeCu y el SbCs. Estos materiales tienen la propiedad de liberar, por cada electrón que incide sobre ellos, una cantidad mayor de nuevos electrones, es decir, tienen una ganancia, G_d , mayor a uno (típicamente $G_d = 5$ para cada dinodo).

Generalmente, se colcan en serie varios de estos dinodos a la salida de una placa de material fotoemisivo. De esta manera, la ganancia total del dispositivo, G_T , queda dada por:

$$G_T = G_c (G_d)^n$$

con n el número de dinodos del fotodetector, y su valor es en general mucho mayor que uno.

El pulso de corriente producido por un fototubo tiene una intensidad cercana a los $10\mu A$ y su duración es de unos $10ns$. Los fototubos más pequeños, al tener menos dinodos tienen pulsos más cortos y una menor ganancia total.

Entre el instante en el que una señal luminosa incide sobre el fotocátodo y el momento en el que arriva al ánodo la avalancha de electrones generados por ese evento, existe un intervalo conocido como tiempo de respuesta.

Existen en el fototubo varias fuentes de ruido. Por una parte están los rayos cósmicos y la radiación ionizante producto de la radioactividad natural, que inciden sobre el fotocátodo. Aunado a esto tenemos las fluctuaciones térmicas en el seno del material fotoemisivo, que ocasionalmente le permiten a un electrón acumular la suficiente energía cinética como para liberarse del material. Los factores arriba citados, generan la llamada corriente oscura del fotocátodo. Afortunadamente, esta corriente ésta descorrelacionada con la señales luminosas, y puede ser descontada como una mera base de función, o fondo. No es este el caso de los pulsos secundarios (afterpulses), que son el resultado de fotones generados en los dinodos o en el ánodo debido a la absorción de un electrón, o por la ionización de átomos que han quedado en el interior del tubo. Cada vez que una de estas señales aparece, lo hace después de un pulso generado por la detección de un fotón, en forma de un pulso pequeño con un retraso (lag time) muy corto. La existencia de pulsos secundarios, correlacionados con los eventos de detección auténticos, es una razón de más para descartar los

primeros puntos del correlograma.

4.2.3. PREAMPLIFICADOR.

El preamplificador, o más correctamente, la unidad de amplificación y discriminación, es un dispositivo que genera un pulso de amplitud y duración fijas por cada pulso entrante que excede un voltaje umbral previamente fijado. Colocado a la salida del fotodetector, sirve tanto para amplificar la señal proveniente de este, como para discriminar a las señales de detección auténticas de la corriente oscura.

En efecto, dado que la amplitud de la corriente oscura es menor a la amplitud de los pulsos de detección, es posible fijar el umbral del preamplificador por arriba del voltaje de la corriente oscura, y por debajo de la amplitud de los pulsos de detección. De esta manera, la salida del preamplificador es un tren de pulsos cuadrados de la misma amplitud y duración, cada uno de los cuales corresponde a un fotón detectado por el fototubo.

En muchos casos, la amplitud y duración de los pulsos de voltaje producidos por el fotodetector resultan inadecuados para que la señal pueda ser procesada en un fotocorrelador digital. Esto ocurre aun en los casos en los que se utilizan fototubos con varios dinodos. Es por esto que es necesario un paso previo de amplificación entre el fotodetector y el correlador.

La tecnología TTL (Transistor- Transistor Logic) que se utiliza en los circuitos del correlador requiere que las señales incidentes estén compuestas por pulsos cuadrados de características particulares. Estos pulsos deben de tener una anchura mínima de 20 nanosegundos, un voltaje para el nivel máximo (llamado a veces nivel "1") de dos a cinco volts y un voltaje para el nivel mínimo (llamado nivel "0") de cero a 0.8 volts, debiendo tener el preamplificador una impedancia de 50Ω a la entrada [7].

La función del preamplificador consiste, entonces, no solo en amplificar la señal proveniente del fototubo, si no, sobre todo, en la de ser un filtro que permite únicamente el paso de los pulsos originados por eventos de detección, y en convertir a cada uno de estos pulsos en una señal de características previamente fijadas.

4.2.4. CORRELADOR.

Las funciones básicas de un correlador ya han sido esbozadas en la sección 4.1; estas son:

- 1) **contar** los pulsos provenientes del preamplificador que ocurren en un intervalo de muestreo Δt .
- 2) **retrasar** dichas cuentas por un intervalo de tiempo $m\Delta t$.
- 3) **multiplicar** el conteo retrasado con el conteo actual.
- 4) **acumular** estos productos, es decir, realizar su suma.

Por razones de eficiencia, los pasos del 2 al 4 se realizan simultáneamente en varios canales k , cada uno de los cuales corresponde a un tiempo de retraso (es decir, en cada canal k se calcula $\langle n_i n_{i+k} \rangle$ para un distinto valor de k).

Un diagrama de bloques de un correlador digital típico se encuentra representado en la figura 4.1. A cada uno de los sumadores le corresponde un canal k en la memoria de la función de correlación (a la que de ahora en adelante designaremos únicamente por memoria). El ritmo de operación del aparato se encuentra regulado por el Generador de Tiempos de Muestreo, que divide al tiempo en intervalos de duración Δt . El número de pulsos incidentes en cada intervalo Δt es registrado por el Contador, y al final de cada tiempo de muestreo, el número de cuentas en el Contador pasa a la primera etapa del Registrador, mientras que las cuentas que se encontraban previamente en la primera etapa pasan a la segunda, las que estaban en la segunda pasan a la tercera, y así sucesivamente. De esta manera, después de un tiempo t , hay registrado en la primera etapa el número de pulsos que incidieron en tiempo $t - \Delta t$, en la segunda está registrado el número de pulsos que incidieron al tiempo $t - 2\Delta t$, y en la k -ésima etapa se encuentra registrado el número de pulsos que incidieron en el tiempo $t - k\Delta t$.

Ahora bien, cada pulso incidente activa al Generador de la Instrucción de Suma para que los Sumadores agreguen los números registrados en cada etapa del Registrador al canal k que le corresponde. De esta manera, después de L intervalos de muestreo, el número guardado en el primer canal k de la memoria será:

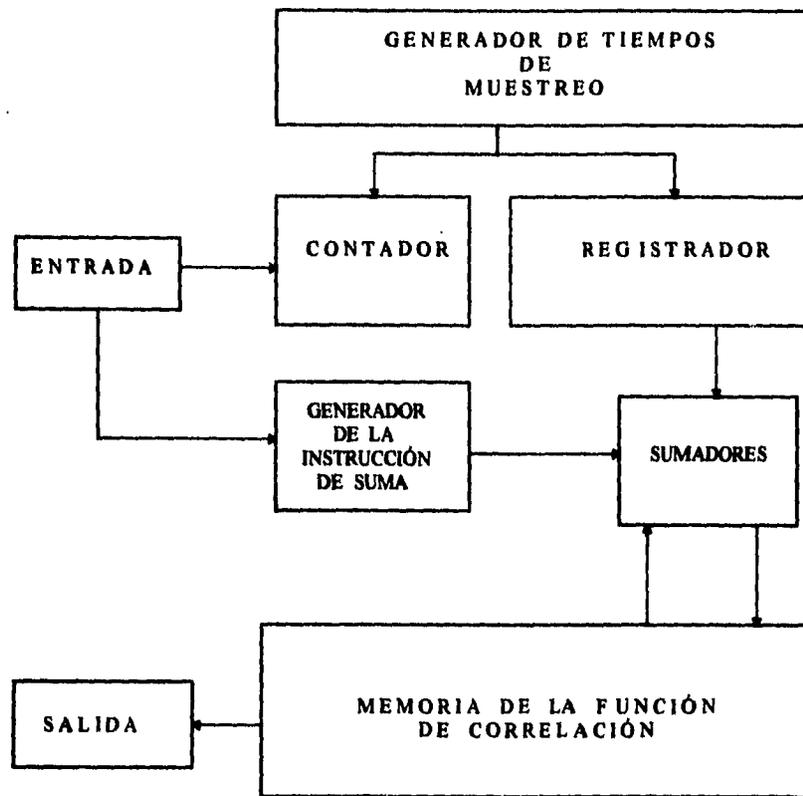


FIG. 4.1 DIAGRAMA DE BLOQUES DE UN CORRELADOR DIGITAL TÍPICO (TOMADO DE (7)).

$$\sum_{i=1}^{L-1} n_i n_{i+1}$$

este número es una aproximación a $\langle n_i n_{i+1} \rangle$, y mejora a medida que L tiende a infinito. De manera similar, en el segundo canal k se encuentra guardado la siguiente aproximación para $\langle n_i n_{i+2} \rangle$:

$$\langle n_i n_{i+2} \rangle \approx \sum_{i=1}^{L-1} n_i n_{i+2}$$

y en el j -ésimo canal encontraremos una aproximación similar para $\langle n_i n_{i+2} \rangle$. Como puede verse, los pasos del (2) al (4) son realizados en paralelo para distintos tiempos de retraso k , aumentando así la eficiencia del correlador.

El modelo de correlador utilizado en los experimentos aquí descritos, el ALV-5000, procesa en paralelo los datos para diversos valores del tiempo de muestreo Δt , que no debe de ser confundido con el tiempo de retraso. Los correladores con ésta característica son conocidos en inglés como *multiple tau correlators* o *multi-tau correlators*. El tiempo de muestreo mínimo en el correlador descrito es de 200 nanosegundos en autocorrelación (y 400 segundos en correlación cruzada), y los demás tiempos de muestreo son productos de este tiempo mínimo por potencias enteras positivas de dos [18, 20].

Algunas de las ventajas de este procesamiento en paralelo son el facilitar el espaciado logarítmico de los tiempos de retraso k y el reducir el número de pasos necesarios para calcular los valores de $\langle n_i n_{i+k} \rangle$ para k grandes [20].

Finalmente, es deseable que el instrumento trabaje en tiempo real, para que la duración del experimento sea lo más corta posible. En lo fundamental, esto implica que los pasos (1) a (4) deben de realizarse por cada conteo de entrada a una velocidad no menor que la velocidad con la que son recibidas por el otocorrelador las señales provenientes del preamplificador.

El correlador puede trabajar en tiempo real únicamente si sacrifica en parte su precisión, entendida esta última como el

número de dígitos con los que cuenta el instrumento para representar a un número. Esto se debe a que la precisión resulta costosa en dinero y tiempo de operación. Es decir, a mayor precisión en manejo de datos, tanto mayores serán el costo del aparato y el tiempo necesario para que realice sus operaciones [18]. Para tiempos de retraso del orden de μs el ALV-5000 utiliza únicamente 8 bits para representar a cada número, es decir, el número de cuentas para intervalos de muestreo de ese orden es representado con 3 cifras significativas ($2^8 = 256$). Esto se justifica por el hecho de que en esa escala de tiempos la incertidumbre relativa introducida por los pulsos secundarios es de aproximadamente un 1%. Como en escalas de tiempo del orden de ms o mayores la incertidumbre relativa asociada a los pulsos secundarios disminuye, y al mismo tiempo disminuye la importancia de la velocidad de cálculo a medida que los intervalos de tiempo se hacen mayores, el ALV-5000 utiliza el procesador central de la computadora "huesped" en la que se encuentra instalada, para calcular los valores de la función en todos los canales con tiempos de retraso superiores a los 5ms, empleando 16 bits para representar a cada número [20].

El procedimiento por medio del cual el correlador hace el recorte (clipping) o "redondeo" del número de cuentas en un intervalo dado, merecería en sí mismo un capítulo entero [20]. Es importante, por ejemplo, que el algoritmo usado para redondear los números no deforme la distribución $P(n)$, pues esto introduce un error en el cálculo de la función de correlación. Para los fines de esta tesis, sin embargo, no es necesario extendernos más en la descripción del funcionamiento del correlador.

4.2.5. BAÑO TERMICO.

El baño térmico del dispositivo pertenece al tipo de los baños de líquido agitado [21]. Para mantener circulando al líquido refrigerante utilizado, agua en nuestro caso, se utilizó un agitador magnético. Es importante tomar en cuenta que el baño en cuestión fue diseñado para mantener fija la temperatura de la muestra, siempre a temperaturas menores que la temperatura ambiente. Esto se debe a que de acuerdo a la información

proporcionada por el Dr. Ruiz, se esperaba encontrar la temperatura de techo de la muestra cerca de los 10°C .

El baño contaba con un refrigerador de fondo, consistente en un baño recirculador marca Cole-Parmer, que hacia pasar un líquido refrigerante (una mezcla de 80% de agua y 20% de metanol) por una serpentina de cobre imbuida en el el recipiente del baño térmico. La temperatura de esta mezcla se fijó siempre unos cuantos grados centígrados por debajo de la temperatura a la que se deseaba mantener a la muestra.

El control fino de temperatura quedó a cargo de un termostato TRONAC PTC-41, que gobernaba la corriente eléctrica que pasaba a través de una resistencia imbuida en el baño. Como sonda del termostato se utilizó un termistor de platino. Otro termistor fue utilizado para registrar la temperatura del agua en la inmediata vecindad de la muestra.

La amplitud de las oscilaciones en temperatura que se obtuvieron con el uso de este baño térmico no fue superior a los 0.05°K . A pesar de ello, los valores de la temperatura de la muestra se reportan con una sola cifra significativa después del punto, ya que los datos fueron agrupados por temperaturas, para permitir un manejo estadístico.

5. RESULTADOS Y DISCUSION.

Se realizaron un total de diecinueve mediciones, para diez distintas temperaturas, comprendidas entre los 279 y los 288°C. Primero, se disminuyó gradualmente la temperatura de la muestra de los 288°K a los 279°K, realizandose en el proceso trece mediciones a siete distintas temperaturas. Inmediatamente después de haber realizado la última de estas mediciones, se procedió a aumentar gradualmente la temperatura de la muestra hasta llegar a los 284.5°C, en este último proceso se realizaron seis mediciones a tres distintas temperaturas. Cuando dos mediciones se realizaron a la misma temperatura se reporta como dato el promedio pesado de los distintos datos obtenidos, tomando como factor de peso el tiempo que duró cada medición (la precisión aumenta exponencialmente con la duración de la medida) [1].

En cada una de las mediciones se obtuvo un correlograma, al cual se ajustó una curva de la forma:

$$f(t) = a \exp(-t/b) + c$$

usando para ello programas pertenecientes al software del correlador ALV-5000. En cada caso se reportan la temperatura a la que se encontraba la muestra en el momento de la medición, el coeficiente b obtenido por el método descrito, y la constante de difusión, dada por:

$$D = \Gamma/q^2 = (2bq^2)^{-1}$$

La magnitud del vector q de dispersión está dada por:

$$|q| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta/2$$

Aquí, n es el índice de refracción de la solución, que fue calculado como el promedio de los índices de refracción del soluto y del disolvente, pesados por sus fracciones molares; este cálculo arrojó el valor de $n = 1.430$. El ángulo de dispersión θ fue fijado, con el auxilio de un goniómetro manual, en $30^\circ 0'$, y el valor de la longitud de onda de las ondas electromagnéticas incidentes fue $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, correspondiente a luz roja. Todo esto nos da un valor para $2q^2$ de:

$$2q^2 = 1.080 \times 10^{-7} \text{ \AA}^{-2} = 1.080 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$$

En lo que concierne a la dependencia del radio

hidrodinámico efectivo, $\bar{a}(T)$, con respecto a la temperatura, para hacer cualquier afirmación sería necesario conocer la dependencia de la viscosidad de la solución, $\eta(T)$, con respecto a la temperatura, según se desprende de la ecuación que relaciona al coeficiente de difusión con el radio hidrodinámico efectivo, y que fue introducida al final del capítulo 2:

$$D = K_b T / 6\pi\eta\bar{a}$$

o, lo que es lo mismo:

$$\bar{a}(T) = K_b T / 6\pi\eta(T)D(T)$$

(5.1)

Desafortunadamente, no fue posible medir la viscosidad de la muestra utilizada ya que, si bien es sencillo medir la viscosidad de un líquido por medio de un viscosímetro de Ostwald, su empleo implicaría el exponer a la solución de polímero vivo al medio ambiente, lo que acarrearía su degradación, es decir, su "muerte". Dado que la síntesis de las muestras de polímero vivo requieren de grandes cuidados, y de técnicas que no se encuentran disponibles en el país, no es conveniente sacrificar a la muestra para medir su viscosidad. Además, de esta manera podríamos obtener tan solo la viscosidad para un único valor de la temperatura, antes de que la muestra se degradara.

El Dr. Jaime Ruiz ha medido la viscosidad de soluciones de poli- α -metil estireno en tetrahidrofurano para varias combinaciones de los valores de la concentración inicial de monómero y de la concentración de iniciador, ninguno de los cuales coinciden con los valores de nuestra muestra. Sin embargo, los datos preliminares del Dr. Ruiz dejan firmemente establecido que la viscosidad de la solución polimérica es una función monótona decreciente de la temperatura, y que existe un "codo" de la curva de viscosidad vs. temperatura, en temperaturas cercanas a la temperatura de techo del polímero. Si se intenta interpolar una curva $\eta(T)$ vs. T para nuestra muestra, basados en las curvas del Dr. Ruiz, se encuentra que la viscosidad de la solución debe pasar de aproximadamente 0.06 Pa-s cuando la muestra se encuentra a una temperatura de 279K, hasta aproximadamente 0.01 Pa-s cuando la muestra se encuentra a 288 K, si esta interpolación tiene algún

sentido.

Tomando en cuenta los datos expuestos en las tablas 5.1 y 5.2, podríamos entonces afirmar que mientras el coeficiente de difusión disminuye seis veces su valor al disminuir la temperatura de 288K a 279K (pasando de cerca de 30 a cerca de 5 m²/s), la viscosidad aumenta en seis veces su valor al disminuir la temperatura en ese mismo intervalo. Esto significa, de acuerdo con la ecuación (5.1), que el radio hidrodinámico efectivo debe de permanecer prácticamente constante en el intervalo de temperaturas aludido. Esto último va en contra de lo que cabe esperar basados en la teoría, dado que la temperatura de techo se encuentra entre los 279 y los 288K, por lo que en esta región de temperaturas se debería observar un aumento dramático en el peso molecular promedio, y consecuentemente en el radio hidrodinámico efectivo de las cadenas poliméricas. De cualquier manera, como los valores para $\eta(T)$ son tan solo estimaciones, no es posible hacer afirmación alguna sobre la dependencia de \bar{a} con la temperatura.

Basados en la ecuación (5.1), en la interpolación realizada obtenida para la viscosidad y en los datos que aparecen en las tablas 5.1 y 5.2, es posible hacer una estimación tosca del radio hidrodinámico efectivo de las cadenas en la solución como:

$$\bar{a} (285K) \approx 1 \text{ \AA}$$

Si consideramos esta estimación junto con la ecuación (3.26), que relaciona al radio hidrodinámico promedio $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ con el grado de polimerización X de una solución monodispersa de cadenas poliméricas de α -metil estireno:

$$\langle R^2 \rangle^{1/2}(X) \approx 3.77 \text{ \AA} X^{1/2}$$

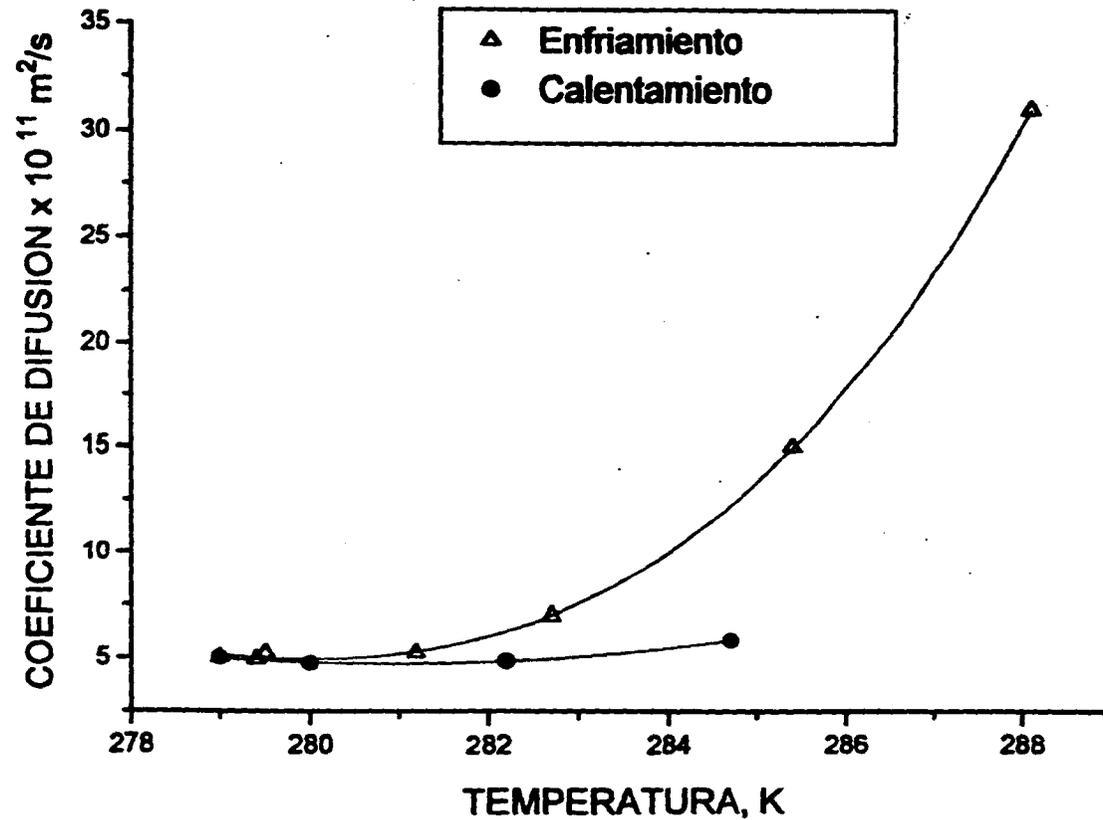
debemos de concluir que en la región de temperaturas estudiada no aparecieron en la solución de α -metil estireno cadenas poliméricas con grado de polimerización substancialmente superior a 10. Esto no solamente contradice lo que esperabamos encontrar basados en la teoría (que predice la existencia de la temperatura de techo en $T=285K$), si no que va en flagrante contradicción con los resultados experimentales, ya que los cambios súbitos tanto en el coeficiente de difusión como en la viscosidad de la muestra, en el intervalo de temperaturas estudiadas, muestran sin lugar a dudas

TABLA # 5.1. TEMPERATURA DE LA SOLUCION POLIMERICA VS. CONSTANTE DE DIFUSION. ESTAS MEDICIONES SE REALIZARON ENFRIANDO GRADUALMENTE LA MUESTRA A PARTIR DE UNA TEMPERATURA DE 288.1⁰K HASTA LLEGAR A LOS 279.0⁰K.

TEMPERATURA T (en ⁰ K)	b (en ms)	Coficiente de Difusión D (en 10 ⁻¹¹ m/s)
279.0	0.186	5.0
279.4	0.188	4.9
279.5	0.178	5.2
281.2	0.180	5.2
282.7	0.133	7.0
285.4	0.061	15
288.1	0.030	31

TABLA # 5.2. TEMPERATURA DE LA SOLUCION POLIMERICA VS. CONSTANTE DE DIFUSION. ESTAS MEDICIONES SE REALIZARON AUMENTANDO GRADUALMENTE LA TEMPERATURA DE LA MUESTRA A PARTIR DE LOS 279.0°K, HASTA LLEGAR A LOS 284°K.

TEMPERATURA T (en °K)	b (en ms)	Coficiente de Difusión D (en $10^{-11}m^2/s$)
280.0	0.198	4.7
282.2	0.192	4.8
284.7	0.158	5.8



Gráfica 5.1 Coeficiente de difusión vs temperatura de la solución del polímero vivo del α -metil estireno en THF.

que la polimerización ha tenido lugar.

La única posible conclusión en lo concerniente al radio hidrodinámico efectivo es que, o bien la viscosidad de la solución de α -metil estireno en tetrahidrofurano depende críticamente de las concentraciones de iniciador e inicial de monómero, de manera que no es posible interpolar su valor, o bien el radio hidrodinámico efectivo no constituye una variable que describa correctamente el comportamiento cinético de la solución.

Por otra parte, salta a la vista al observar la gráfica el hecho de que el coeficiente de difusión del polímero no es el mismo antes y después de haber enfriado la muestra. Esto significa, claramente, que una vez cruzada la temperatura de techo, la reacción de depolimerización no ocurre con la misma frecuencia que la reacción inversa, a diferencia de lo que cabría esperar en un polímero vivo (ver capítulo 3). Es decir, la reacción de polimerización no es perfectamente reversible.

La presencia de contaminantes que pudieran haber "matado" al polímero queda descartada por la forma en la que la muestra fue preparada. Además, después de varias horas, cuando la muestra se encontró termalizada a temperatura ambiente, el sistema recuperó sus propiedades iniciales, indicando esto que la muestra contenía, efectivamente, polímero vivo.

Dado que se dejó termalizar a la muestra durante cerca de tres horas entre una medición y otra, parece poco probable que este fenómeno pueda ser atribuido exclusivamente a una diferente velocidad de reacción entre la propagación y su reacción inversa. Esto resulta aun más improbable si recordamos que en equilibrio la distribución de pesos moleculares del polímero vivo permanece fija aun cuando las reacciones de polimerización y depolimerización ocurran constantemente en la solución.

Se especula que en ciertas configuraciones espaciales la cadena polimérica pueda quedar "atrapada" en un peso molecular fijo, es decir, que existen configuraciones espaciales que hacen menos favorables la reacción de depolimerización, debido a que en ellas la cabeza y la cola del polímero se vean rodeadas por unidades monoméricas de la misma cadena que aumenten la energía de reacción de la depolimerización.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES.

Debe de ser mencionado que estas son las primeras determinaciones del coeficiente de difusión de una solución de polímero vivo del α -metil estireno de las que se tenga noticia.

El trabajo experimental realizado permite concluir que en la vecindad de los 284 K ocurre un cambio súbito en el coeficiente de difusión del α -metil estireno en la muestra estudiada, disminuyendo en un factor de seis cuando la temperatura de la muestra disminuye de 288 a 279 K (gráfica 5.1).

En lo tocante al radio hidrodinámico efectivo de las cadenas poliméricas en la solución, los resultados no son concluyentes, aunque existen indicios que sugieren que el radio hidrodinámico efectivo no es un parámetro adecuado para describir la cinética del sistema bajo estudio.

Por último, el coeficiente de difusión de la muestra a una temperatura dada, no es el mismo antes y después de haber enfriado la muestra, lo que indica que el proceso de polimerización no es perfectamente reversible, en contraposición con lo que se esperaba. Hemos ya señalado que este fenómeno no puede ser atribuido a la terminación de las cadenas poliméricas, dado que después de termalizar la muestra durante varias horas, ésta recuperaba sus propiedades.

Recientemente, el laboratorio de espectroscopía de Rayleigh-Brioullin a adquirido software para el fotocorrelador ALV-5000 que permitirá en un futuro cercano determinar la contribución de los distintos n-meros a la función de autocorrelación. No obstante, queda aun por encontrar un modelo de la solución polimérica que describa correctamente la cinética observada.

La posibilidad de que en el futuro se realicen avances en el estudio de los polímeros vivos en México, depende fundamentalmente del éxito que tengan los intentos del Dr. Jaime Ruiz de sintetizar polímeros vivos en la Universidad Autónoma de Sn. Luis Potosí.

ESTA TESIS NO ESTÁ
SALIDA DE LA BIBLIOTECA

7. BIBLIOGRAFIA:

- 1) Doi, M. y S.F. Edwards, "THE THEORY OF POLYMER DYNAMICS"
Oxford University Press, Oxford, 1986.
- 2) Szwarc, M. "CARBANIONS, LIVING POLYMERS AND ELECTRON
TRANSFER PROCESSES", John Wiley & Sons, Nueva York,
1968.
- 3) Szwarc, M. *Nature*, 1168, 2176, (1956).
- 4) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1561, 62, (1940).
- 5) Ploplis, A., "EXPERIMENTAL TEST FOR THE PREDICTIONS
OF TWO THERMODYNAMIC MODELS FOR EQUILIBRIUM
POLYMERIZATION", (Tesis Doctoral dirigida por S. C.
Greer y presentada en la Universidad de Maryland, en
1993).
- 6) De Gennes, P.-G., "SCALING CONCEPTS IN POLYMER PHYSICS."
Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- 7) Berne, B. J. y R. Pecora "DYNAMIC LIGHT SCATTERING."
John Wiley & Sons, Nueva York, 1976.
- 8) Born, M. y E. Wolf, "PRINCIPLES OF OPTICS",
Pergamon Press, Oxford, 1970.
- 9) Toptiguin, I. et al, "ELECTRODINAMICA CASICA",
Mir, Moscú, 1986.
- 10) Jackson, John D., "CLASSICAL ELECTRODYNAMICS",
Wiley, Nueva York, 1975.
- 11) Marion, J. B. y M. A. Heald, "CLASSICAL ELECTROMAGNETIC
RADIATION", H B J Publishers, San Deigo, 1980.
- 12) Sawada, H., "THERMODYNAMICS OF POLYMERIZATION",
Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1976.
- 13) Ruiz, J., "EQUILIBRIUM POLYMERIZATION AS A PHASE
TRANSITION", (Tesis doctoral dirigida por S. C.
Greer y presentada en la Universidad de Maryland en
1989).
- 14) Wheeler, J. C. *Kinam*, 7, 21, (1986).86).
- 15) Pecora, R. ed, "DYNAMIC LIGHT SCATTERING: APPLICATIONS
OF PHOTON CORRELATION SPECTROSCOPY", Plenum Press,
Nueva York, 1985.

- 16) Fessenden, R. J. y J. S. Fessenden, "QUIMICA ORGANICA", Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1984.
- 17) Reif, F., "FUNDAMENTALS OF STATISTICAL AND THERMAL PHYSICS", McGraw-Hill, Nueva York, 1965.
- 18) Schätzel, K., "SINGLE -PHOTON CORRELATION TECHIQUES", en "*Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*" Wyn Brown ed., Oxford Science Publications, Oxford, 1993.
- 19) THORN EMI, Photomultipliers, (catálogo). THORN EMI Electron Tubes Limited, Ruislip, Inglaterra, 1986.
- 20) ALV-5000 MULTIPLE TAU DIGITAL CORRELATOR, Manual de Operación, 5ta versión, Agosto de 1990. ALV Laser Vertriebsgesellschaft m. b. H., Langen, República Federal Alemana.
- 21) Greer, S. C., "MEASUREMENT AND CONTROL OF TEMPERATURE", en "*Building scientific apparatus*", Eds: John H. Moore et al., cap. 7, Addison Wesley, Redwood City, Ca., 1989.
- 22) Atkins, P. W., "PHYSICAL CHEMISTRY", OUP, Oxford, 1979.

APENDICE 2.A. EL VECTOR DE HERTZ.

Como es sabido, es posible escoger un potencial vectorial \mathbf{A} , con la propiedad de que su rotacional es igual al campo \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.A.1)$$

y un potencial escalar ϕ con la propiedad:

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi \quad (2.A.2)$$

de tal manera (apendice 2.B) que se cumplan las ecuaciones de onda:

$$\nabla^2 \phi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \rho_{\text{ligada}} = \nabla \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{D}) \quad (2.A.3)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\frac{1}{c} \mathbf{J}$$

Definimos al vector de Hertz mediante la ecuación:

$$\phi = -\nabla \cdot \Pi \quad (2.A.4)$$

al substituir (2.A.4) en (2.A.3) e intercambiar el orden de las derivadas se obtiene:

$$\nabla \cdot \left[\nabla^2 \Pi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} + \mathbf{E} - \mathbf{D} \right] = 0 \quad (2.A.5)$$

Para que se cumpla (2.A.5) es condición suficiente que:

$$\nabla^2 \Pi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} + \mathbf{E} - \mathbf{D} = 0 \quad (2.A.6)$$

Por otro lado, de las ecuaciones (2.28.c), (2.28.d) y (2.27.b) se concluye que:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_D = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_D}{\partial t^2} \quad (2.A.7)$$

Mientras que de las ecuaciones (2.29.c) y (2.29.d) se tiene:

$$\nabla_x \nabla_x \mathbf{E}_0 = - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_0}{\partial t^2} = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_0}{\partial t^2} \quad (2.A.8)$$

Tomando el rotacional del rotacional de (2.A.6) y substituyendo en la expresión así obtenida las ecuaciones (2.A.7) y (2.A.8) se llega a que:

$$\nabla_x \nabla_x \left[\nabla^2 \Pi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} \right] = - \nabla_x \nabla_x \mathbf{D} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}$$

y por la identidad vectorial (2.8) y la ecuación (2.1) esta última ecuación puede ser reescrita como:

$$\nabla_x \nabla_x \left[\nabla^2 \Pi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} \right] = \nabla^2 \mathbf{D} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}$$

y substituyendo (2.30) en esta última ecuación se llega a que:

$$\nabla_x \nabla_x \left[\nabla^2 \Pi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} \right] = \nabla^2 \mathbf{D}_D - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_D}{\partial t^2} \quad (2.A.9)$$

al intercambiar el orden de derivación en la parte izquierda de (2.A.9) se obtiene:

$$\nabla^2 (\nabla_x \nabla_x \Pi) - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\nabla_x \nabla_x \Pi) = \nabla^2 \mathbf{D}_D - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_D}{\partial t^2} \quad (2.A.10)$$

Por último, al substituir (2.A.9) en (2.32) llegamos a la ecuación:

$$\nabla_x \nabla_x \left[\nabla^2 \Pi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} \right] = \nabla_x \nabla_x (\overleftrightarrow{\epsilon}_1 \mathbf{E}_0)$$

para que se cumpla esta última relación es suficiente con que se cumpla:

$$\nabla^2 \Pi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} = \overleftrightarrow{\epsilon}_1 \mathbf{E}_0 \quad (2.A.11)$$

De (2.A.10) tenemos que es posible tomar a Π tal que:

$$\Pi = \nabla \times \nabla \times \mathbf{D}_0 \quad (2.A.12)$$

y que cumpla con la ecuación (2.34). Obviamente, la manera en que ha sido definido el vector de Hertz (ecuación 2.A.4), permite cierta libertad en su elección: lo que hemos hecho es demostrar que la elección implícita en las ecs. (2.33) y (2.34) es compatible con las condiciones (2.A.3) y (2.A.4).

APENDICE 2.B. EL TEOREMA DE HELMHOLTZ Y LOS POTENCIALES DEL ELCTROMAGNETISMO.

El teorema de Helmholtz ([12]) establece que dado un campo vectorial $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ de clase C^1 para el cual:

$$\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} \nabla \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}) = 0 \qquad \lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} \nabla \times \mathbf{F}(\mathbf{r}) = 0$$

existen \mathbf{G} y U tales que, en todo el espacio:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{G} - \nabla U$$

\mathbf{G} y U son llamados el potencial vectorial y el potencial escalar de \mathbf{F} respectivamente, y a $\nabla \times \mathbf{G}$ se le conoce como la parte solenoidal de \mathbf{F} , mientras que $-\nabla U$ es su parte irrotacional. Aun más, el teorema nos dice que \mathbf{G} y U están dados por:

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}_1) = (4\pi)^{-1} \int \frac{\nabla \times \mathbf{F}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2$$

$$U(\mathbf{r}_1) = (4\pi)^{-1} \int \frac{\nabla \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2$$

En donde las integrales se realizan sobre trayectorias $\mathbf{r}_2(\tau_2)$ que tienen como extremos a \mathbf{r}_1 y a un punto fijo (llamemosle \mathbf{r}_0), y en donde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

Es fácil demostrar, basados en las propiedades del operador nabla, que si U y \mathbf{G} son potenciales de \mathbf{F} , entonces U' y \mathbf{G}' dados por:

$$U'(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) + k$$

$$\mathbf{G}'(\mathbf{r}) = \mathbf{G}(\mathbf{r}) + \nabla w(\mathbf{r})$$

(en donde k y w son una constante y un campo escalar cualesquiera), también son potenciales de \mathbf{F} .

El teorema de Helmholtz nos permite deducir de la ecuación (2.2.b) la existencia de un potencial vectorial \mathbf{A} , con la propiedad de que su rotacional es igual al campo \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \qquad (2.B.1)$$

y nos dice además que para cualquier campo vectorial \mathbf{A} que cumpla

con la condición (2.B.1), existen una infinidad de campos \mathbf{A}' que cumplen también con esa ecuación y que pueden obtenerse de \mathbf{A} mediante la transformación:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \xi \quad (2.B.2)$$

en donde ξ es cualquier campo escalar lo suficientemente bien comportado. Por otra parte, al substituir la ecuación (2.B.1) en la ecuación (2.2.c) se obtiene, después de hacer el algebra necesaria:

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0$$

y esta última ecuación nos permite afirmar, por el teorema de Helmholtz, que existe un *potencial escalar* ϕ con la propiedad:

$$\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = - \nabla \phi \quad (2.B.3)$$

Podemos afirmar además que dado un campo escalar ϕ existen una infinidad de campos escalares ϕ' que cumplen con la condición (2.B.3), y que están relacionados con ϕ mediante:

$$\phi' = \phi + k \quad (2.B.4)$$

en donde k es una constante arbitraria.

Las ecuaciones (2.B.2) y (2.B.4) establecen conjuntamente la llamada *libertad de norma*, e indican cierto grado de arbitrariedad en la elección de los potenciales escalar y vectorial. En particular, es posible escoger la constante k y el campo escalar ξ de manera tal que se cumpla la condición:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 \quad (2.B.5)$$

esta condición, conocida como la condición de Lorentz, nos permite obtener ecuaciones de onda para los potenciales electromagnéticos:

$$\nabla^2 \phi - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \rho$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{\langle \mu \rangle \langle \epsilon \rangle}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = - \frac{1}{c} \mathbf{J}$$

([10], secc. 6.4).

APENDICE 4.A.ESPECIFICACIONES TECNICAS DEL EQUIPO UTILIZADO.

Se incluyen aquí algunos datos técnicos del equipo utilizado que pudieran llegar a ser relevantes en la discusión de los experimentos realizados. Para mayor información se refiere al lector a las hojas técnicas y manuales de los instrumentos en cuestión.

FUENTE DE LUZ: laser de He-Ne, modelo 127 de Spectra Physics. La potencia nominal según la hoja técnica de este laser es de 25mW, y de 60mW para efectos de prevención. Después de 1 hora es estable en un 95% de su potencia.

FOTODETECTOR: Fototubo modelo 9863B/100 de Thorn EMI, con diámetro de 52 mm, de banda amplia, diseñado para conteo rápido de fotones. El diámetro interno del fotocátodo es de 2.5mm, la ganancia total nominal es de 2.7×10^7 . La eficiencia cuántica máxima se encuentra alrededor de los 4500 nm de longitud de onda.

El fototubo tiene un tiempo de subida (raising time) nominal de 25 nanosegundos, definido como la duración del intervalo en el que un pulso pasa del 10% al 90% de su amplitud máxima [19].

PREAMPLIFICADOR: Unidad amplificadora y discriminadora de pulsos del tipo ALV-PM-PD. Consta de un amplificador de corriente directa en dos etapas, que alimenta la entrada de un comparador de voltaje de 400 MHz. El nivel umbral, a la entrada del comparador, puede ser ajustada a un valor mínimo de 30 mV, equivalente a una sensibilidad global de 0.3mV. La señales de entrada, generalmente negativas, deben de ser positivas y mayores a los 30mV para sobrepasar el nivel umbral. Después de ser discriminadas, las señales son alimentadas a un multivibrador mono-estable ("one-shot"), cuyo tiempo de recuperación es igual a la duración de un pulso. De ésta manera, el tiempo de resolución entre pares de pulsos es el doble de la anchura de un pulso, y la anchura mínima es de 10 nanosegundos.

CORRELADOR: ALV-5000 Multiple Tau Digital Correlator, una tarjeta para ser instalada en computadoras IBM/At o compatibles; la tarjeta incorpora tecnología VSLVI, incluyendo diversos procesadores de señales y arreglos de compuertas, además

de 16 canales de 8x8 bits. La tarjeta cuenta con una pila que sostiene software escrito principalmente usando el compilador Borland's Professional Turbo C Compiler.

El tiempo de muestreo mínimo en el ALV-5000 es de 200 nanosegundos en autocorrelación, y 400 nano segundos en correlación cruzada, siendo los demás tiempos de muestreo productos de este tiempo mínimo por potencias enteras positivas de dos.

El ritmo máximo de conteo del ALV-5000 es de 100MHz (i.e., puede recibir hasta 100 millones de pulsos TTL en un segundo).