



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ  
EN SISTEMAS DE  
MICELAS TUBULARES FLEXIBLES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA

MARÍA GUADALUPE JIMÉNEZ SERRATOS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ROLANDO C. CASTILLO CABALLERO

COMITÉ TUTORAL:

DRA. KAREN VOLKE SEPÚLVEDA  
DR. ROSALÍO F. RODRÍGUEZ ZEPEDA



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO, D.F.

2008



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.

---

*Para:  
Teresa  
Alejandro  
Celina  
Yolanda  
Rogelio  
Carlos  
Imelda  
Alfredo  
y Mario (†),  
mis hermanos.*

---

---

## Agradecimientos

Por su contribución a la realización de mis estudios de maestría y de este trabajo en particular, doy gracias enormes:

- \* a Rolando Castillo, mi asesor, por su tiempo, disposición, apoyo, discusiones y consejos.
- \* a mi comité tutorial y sinodales, por el tiempo, discusiones y sugerencias que contribuyeron a la culminación y mejoras de este trabajo.
- \* a Cristina Garza y Leila Thomazelli, por su apoyo técnico en el desarrollo experimental del trabajo.
- \* a Salvador Ramos y Erick Guzmán, por su ayuda en los pequeños detalles que hacían la gran diferencia en el trabajo diario.
- \* a CONACYT, por la beca que se me otorgó a lo largo del programa de maestría.
- \* a DGAPA, por el apoyo económico brindado en la parte final de la tesis mediante el proyecto “Autoorganización y estructura en fluidos complejos” del programa PAPIIT.
- \* a los estudiantes y postdocs del grupo de fluidos complejos con quienes coincidí en tiempo y espacio, por permitirme compartir momentos de trabajo, plática de sobremesa, amistad y bromas que rompían la monotonía de las tardes.
- \* a mi familia, por una larga lista de razones.
- \* a mis amigos en el D.F., que siempre me trataron como parte de su familia (ver agradecimiento anterior).
- \* a mis padres académicos y amigos del IFUG, por seguir pendientes de mí.

*Ma. Gpe. Jiménez Serratos*

---

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Generalidades . . . . .	1
1.2. Objetivo de la tesis . . . . .	4
1.3. Estructura de la tesis . . . . .	5
<b>2. Teoría de dispersión dinámica de luz</b>	<b>7</b>
2.1. Expresión para el campo eléctrico dispersado . . . . .	10
2.2. Función de correlación temporal . . . . .	17
2.3. Suspensiones de partículas en fase líquida . . . . .	20
<b>3. Sistemas de micelas tubulares flexibles</b>	<b>25</b>
3.1. Sistemas micelares . . . . .	25
3.2. Antecedentes en el estudio de sistemas micelares . . . . .	33
3.3. Solución acuosa de CTAB/NaSal . . . . .	34
<b>4. Principio de la medición</b>	<b>37</b>
4.1. Montaje experimental . . . . .	37
4.2. Equipo . . . . .	39
4.2.1. Láser . . . . .	39
4.2.2. Goniómetro . . . . .	41
4.2.3. Baño térmico . . . . .	43
4.2.4. Detector . . . . .	44
4.2.5. Discriminador-Amplificador de pulsos . . . . .	45
4.2.6. Correlador . . . . .	46
4.3. Área de coherencia . . . . .	48
4.4. Preparación de muestras . . . . .	50
4.4.1. Materiales . . . . .	50
4.4.2. Preparación . . . . .	50
4.5. Experimentos realizados . . . . .	51
4.6. Análisis de datos . . . . .	52

---

4.6.1. Métodos en el análisis de datos . . . . .	52
4.6.2. Interacciones entre partículas . . . . .	56
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>59</b>
5.1. Pruebas iniciales . . . . .	60
5.2. Función de correlación, $C(t)$ . . . . .	63
5.3. Tiempo de caída, $\tau$ . . . . .	65
5.4. Coeficiente de difusión, $D$ . . . . .	69
5.5. Radio hidrodinámico, $\xi_H$ . . . . .	72
5.5.1. Radio hidrodinámico a concentración cero. . . . .	75
5.6. Tiempo de caída del modo lento, $\tau_s$ . . . . .	82
<b>6. Conclusiones</b>	<b>87</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Generalidades

Los anfifilos o tensoactivos son moléculas altamente asimétricas que poseen una “cabeza” polar hidrofílica, usualmente iónica, y una “cola” larga hidrofóbica (figura 1.1a). Por estas características se adsorben en superficies e intercaras agua-aceite bajando la tensión superficial entre ambas fases [1] -[3].

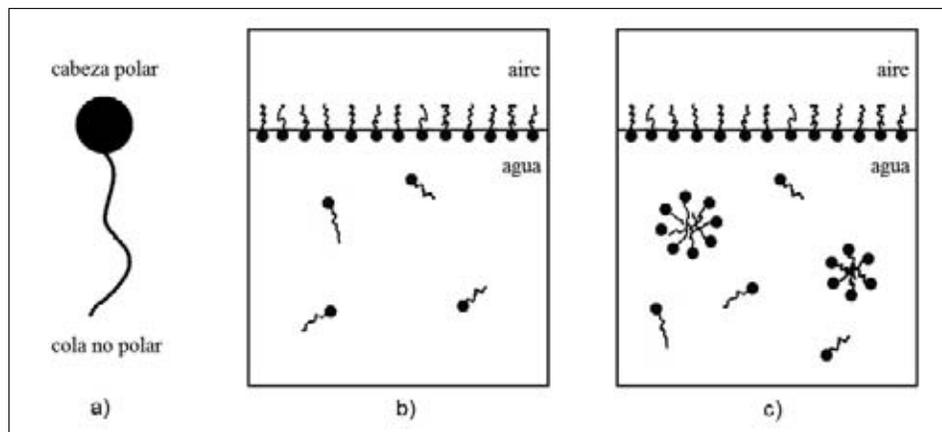


Figura 1.1: a) Modelo simplificado de una molécula anfifílica, b) esquema de la organización de las moléculas anfifílicas en agua a bajas concentraciones de tensoactivo y c) representación de la formación de estructuras micelares en solución acuosa, con el incremento de la concentración de tensoactivo.

Para bajas concentraciones de anfifilos en solución acuosa, éstos cubren inicialmente la superficie, como se muestra en la figura 1.1*b*. Cuando la concentración de tensoactivo se encuentra por encima de la llamada *concentración micelar crítica* (CMC), los anfifilos se ensamblan espontáneamente en el bulto de la solución y forman una gran variedad de estructuras organizadas espacialmente, llamadas *micelas* (normales, invertidas, tubulares, etc.), representadas en la figura 1.1*c*.

La estructura micelar más simple observada es usualmente un pequeño agregado esférico, que puede sufrir una transición a una morfología cilíndrica al modificar las propiedades de la solución, como son la temperatura, pH, fuerza iónica, etcétera. El crecimiento longitudinal de los cilindros puede ser tal, que las micelas llegan a tener una estructura curvilínea, y al incrementar la concentración de tensoactivo, comienzan a tocarse y a enredarse. Las *micelas tubulares flexibles* tienen similitud con los polímeros en que ambos son flexibles y exhiben longitudes de contorno del orden de micras, sin embargo, las primeras pueden romperse y recombinarse rápidamente, por lo que se les suele llamar “polímeros vivos” [4].

Respecto de la utilidad de estos sistemas, cabe mencionar que los tensoactivos aparecen en una amplia variedad de fenómenos naturales y aplicaciones industriales. Su capacidad para autoensamblarse permite la formación de emulsiones, cristales líquidos, etcétera. Las fases viscoelásticas, están ya en uso en procesos de la producción petrolera, en ingeniería hidrodinámica y como agentes reductores de arrastre en varios productos de cuidado personal y del hogar. Además, una razón por la que los sistemas micelares han recibido considerable atención de teóricos y experimentales en los últimos años es su interesante comportamiento reológico: es de tipo Maxwelliano y presentan el fenómeno de bandeo al aplicarles esfuerzos de corte.

También prometen tener aplicaciones en el área de nanotecnología y como geles “inteligentes”. La primera involucra el diseño de estructuras supramoleculares para la liberación segura de medicamentos, así como el diseño de sistemas auto-ensamblantes híbridos con biopolímeros. Los geles “inteligentes”, explotan las propiedades de estímulo-respuesta que se observan en los geles micelares ante cambios en factores del ambiente. Los campos de aplicación de estos geles comprenden la hidrometalurgia, procesamiento de alimentos, transporte y liberación de medicamentos, formulación cosmética, etc. [2].

Por otro lado, la radiación electromagnética es una de las técnicas más importantes para estudiar la estructura y dinámica de la materia. Permite el estudio de sistemas tan diversos como sólidos, cristales líquidos, geles, soluciones de macromoléculas biológicas, soluciones electrolíticas, microorganismos, soluciones de virus, membranas, suspensiones coloidales, etc. [5].

Cuando se hace pasar luz por una suspensión fluida de partículas, éstas dispersan la luz en todas direcciones y la señal dispersada contiene información de la dinámica y estructura del sistema. Esquemáticamente se muestra la situación en la figura 1.2, en la que se considera cómo un haz de luz coherente y polarizado incide en un sistema dispersor y posteriormente parte de la luz dispersada se detecta a un ángulo  $\theta$ .

Si se analiza el cambio temporal de la intensidad de la luz dispersada, se encontrarán fluctuaciones, las cuales están asociadas al movimiento browniano de las partículas esparcidas en el fluido. Por esta razón, de la luz detectada, con ayuda de la electrodinámica y la teoría de la mecánica estadística dependiente del tiempo, se obtiene información de la dinámica del sistema. A esta técnica de dispersión se le llama dispersión dinámica de luz (DDL).

Mediante la técnica de DDL puede medirse, por ejemplo, el desplazamiento cuadráti-

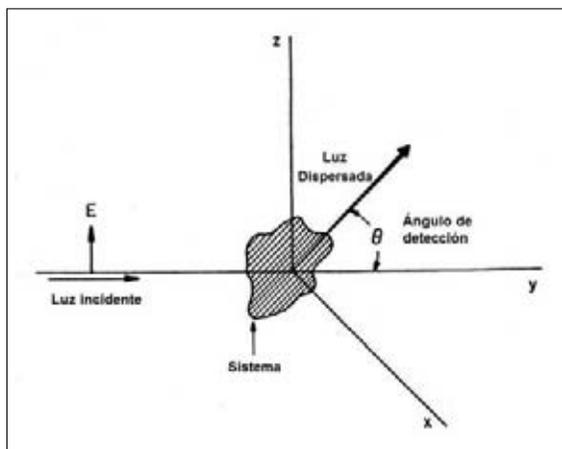


Figura 1.2: Representación esquemática de la dispersión de luz[6].

co medio de las partículas o el coeficiente de difusión. Dicho coeficiente, vía una relación obtenida de la física estadística conocida como la ecuación de Stokes-Einstein, permite calcular el radio hidrodinámico de las partículas dispersoras [5, 6].

La realización de este trabajo consistió del desarrollo experimental de la técnica de dispersión dinámica de luz y su aplicación en el estudio de un sistema de micelas tubulares flexibles en solución acuosa, bajo diversas condiciones experimentales.

## 1.2. Objetivo de la tesis

El objetivo de esta tesis se divide en dos aspectos:

1. Como primer objetivo se propuso estudiar la dispersión dinámica de luz producida por un sistema de micelas tubulares flexibles en solución acuosa, utilizando el bromuro de hexadecil-trimetilamonio (CTAB) como tensoactivo y el salicilato de sodio (NaSal) para modificar las propiedades iónicas de la solución. Con la técnica de DDL se obtiene la función de correlación de la luz dispersada, que como se

verá en el siguiente capítulo, tiene un tiempo de decaimiento característico que se relaciona con la difusión de las estructuras que producen la dispersión en la muestra (micelas tubulares flexibles). La difusión a su vez, se asocia al radio hidrodinámico que presentan las estructuras dispersoras. Se propuso entonces estudiar los cambios cualitativos y cuantitativos en: la función de correlación, el tiempo característico de caída, el coeficiente de difusión y el radio hidrodinámico; ocasionados por cambios en la muestra, como son la concentración de tensoactivo (CTAB) o de salicilato (NaSal), o cambios en las condiciones experimentales, como son la temperatura y el ángulo de detección de la luz dispersada.

2. El otro objetivo propuesto fue desarrollar una técnica experimental que permita obtener una estimación del tamaño de las estructuras supramoleculares en un fluido complejo formado por micelas tubulares flexibles dispersas en agua.

### 1.3. Estructura de la tesis

En este capítulo se ha hecho una breve descripción de los sistemas micelares, así como de la técnica de dispersión dinámica de luz, para introducir la idea general del estudio realizado. En el siguiente capítulo se hace un desarrollo en detalle del fundamento teórico de la dispersión dinámica de luz, partiendo de las ecuaciones de Maxwell hasta llegar a la función de correlación de la intensidad de la luz dispersada, que constituye la conexión entre la teoría y la información que experimentalmente se obtiene por DDL. El capítulo 3 trata sobre la formación y propiedades de los sistemas micelares, así como algunos antecedentes de estudios de DDL en dichos sistemas. En el capítulo 4 se explica el montaje experimental realizado, el funcionamiento básico del equipo utilizado y una

breve descripción de la teoría detrás de los métodos usados en el análisis de los datos experimentales. En el capítulo 5 se presentan los resultados de los experimentos realizados y la discusión de los mismos. Finalmente, en el capítulo 6, se exponen las conclusiones y perspectivas del trabajo.

## Capítulo 2

# Teoría de dispersión dinámica de luz

Cuando la luz incide sobre algún material, el campo eléctrico induce una polarización oscilante de los electrones de las moléculas que forman el material. Éstas operan como fuentes secundarias y subsecuentemente re-radían luz. Los corrimientos de frecuencia, la distribución angular, la polarización y la intensidad de la luz dispersada están determinados por el tamaño, forma e interacción moleculares en el sistema dispersor [5, 6].

El concepto de dispersión de luz incluye varias técnicas que se diferencian entre sí por características experimentales del montaje o por el procesamiento que se hace a la señal de salida [7]. En particular, la dispersión dinámica de luz (DDL), técnica seguida en la realización de este trabajo, se encuentra en el marco de la dispersión de Rayleigh, que trata con las características de la luz dispersada provenientes de los grados de libertad traslacional y rotacional de las partículas bajo estudio. El procesamiento de la luz dispersada en DDL, como se verá, se basa en técnicas de correlación de intensidad [5].

Desde los estudios experimentales hechos por Tyndall (1869) de dispersión de luz por aerosoles y el trabajo teórico inicial de Rayleigh (1871, 1881), la técnica de dispersión de luz ha sido usada para estudiar una gran variedad de fenómenos físicos. La aparición

del láser eliminó muchas de las dificultades en la realización experimental de la técnica [5].

En el experimento de dispersión dinámica de luz, un haz de luz coherente incide en una muestra y es dispersado debido a las fluctuaciones temporales de densidad en la región iluminada. Para una muestra consistente de partículas o estructuras supramoleculares suspendidas en un líquido, la luz dispersada contiene información relacionada al comportamiento dinámico del sistema, tal como el desplazamiento cuadrático medio o el coeficiente de difusión de las partículas en el fluido [5, 6].

Como se indicó en la figura 1.2, la luz incidente es dispersada por la región iluminada de la muestra y luego detectada a cierto ángulo  $\theta$  respecto del eje de incidencia. La interferencia de las ondas provenientes de los centros dispersores en el punto de detección dará como resultado cierto valor para la intensidad de la luz en el fotodetector. Un tiempo después, debido a la difusión de las partículas, éstas se encontrarán en nuevas posiciones, de forma que las ondas dispersadas en esta nueva configuración del sistema interferirán de manera diferente, cambiando el valor de la intensidad de la luz dispersada que llega al fotodetector.

La intensidad de la luz dispersada durante el tiempo de medición variará de manera aparentemente aleatoria (figura 2.1), sin embargo, como se ha dicho, estos cambios están asociados con la difusión de las partículas del sistema. Si se estudia el sistema a dos tiempos cercanos dados (un intervalo del orden de microsegundos), se encontrará que los valores de la intensidad medidos guardan relación entre sí, reflejando que la configuración de las partículas ha cambiado poco respecto de la configuración considerada como inicial. Se dice entonces que existe una correlación en la intensidad de la luz dispersada. Dicha correlación se cuantifica mediante la *función de correlación temporal* de la intensidad.

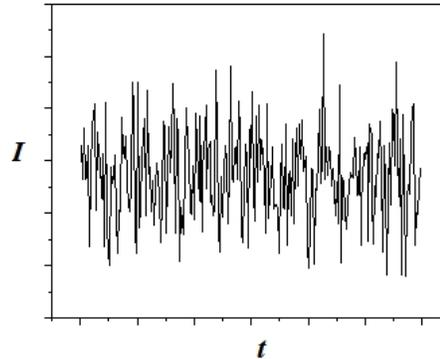


Figura 2.1: Representación del comportamiento temporal de la intensidad de la luz dispersada.

Como es de esperarse, a tiempos cortos la función de correlación tiene un valor máximo, pero conforme se consideran intervalos de tiempo mayores la función decae. El tiempo característico de esta caída está asociado al proceso difusivo que ocurre en la muestra y por tanto de dicho valor es posible calcular coeficientes de difusión. Teniendo este coeficiente y usando por ejemplo, la relación de Stokes-Einstein, el valor del radio hidrodinámico asociado a las partículas del sistema puede determinarse.

En el resto del capítulo se presentará la teoría básica de dispersión dinámica de luz en el caso de suspensiones diluidas. Se partirá de las ecuaciones de Maxwell y se mostrarán los pasos principales para llegar a una expresión teórica para la función de correlación de la intensidad dispersada. Esto permite diseñar un instrumento experimental para medir dicha función de correlación.

## 2.1. Expresión para el campo eléctrico dispersado

Para entender lo que sucede con el campo dispersado, se partirá de las ecuaciones de Maxwell en presencia de materia [8]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.4)$$

donde  $\mathbf{D}$  es el desplazamiento eléctrico,  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{B}$  la inducción magnética,  $\mathbf{H}$  el campo magnético,  $\rho$  la densidad de cargas libres y  $\mathbf{J}$  la densidad de corrientes de cargas libres. Además, para complementar las ecuaciones (2.1) a (2.4), se tienen las relaciones constitutivas:

$$\mathbf{J} = \sigma_c \mathbf{E}$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0(1 + \chi) \mathbf{E}$$

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

siendo  $\sigma_c$  la conductividad específica,  $\epsilon$  la capacidad eléctrica inductiva,  $\epsilon_0$  la capacidad eléctrica inductiva del vacío ( $= 8.5 \times 10^{-12} C^2/Nm$ ),  $\mu$  la capacidad magnética inductiva,  $\chi$  la susceptibilidad eléctrica y  $\mathbf{P}$  el campo de polarización [8].

Se tomará el caso de un medio dieléctrico, sin cargas ni corrientes libres, por lo que las ecuaciones (2.1) a (2.4) se escriben como [8, 9]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (2.5)$$

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

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (2.8)$$

Si el medio a través del cual pasa una onda electromagnética tiene variaciones temporales o espaciales en sus propiedades, tales como las capacidades inductivas, la onda es dispersada [8, 9]. Por sencillez se considerará como sistema dispersor a una suspensión diluida de partículas esféricas, de dimensiones menores a la longitud de onda del campo incidente. En esta suspensión, al moverse las partículas en forma Browniana producirán que localmente varíe la densidad en el sistema. Estas variaciones locales de densidad se transforman en fluctuaciones locales de las capacidades eléctricas y magnéticas inductivas del medio [9]:

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$$

$$\mu(\mathbf{r}, t) = \langle \mu \rangle + \delta\mu(\mathbf{r}, t),$$

y entonces

$$\mathbf{D} = [\langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t)] \mathbf{E} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{B} = [\langle \mu \rangle + \delta\mu(\mathbf{r}, t)] \mathbf{H}. \quad (2.10)$$

De estas definiciones, usando la relación vectorial

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{F} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{F}) - \nabla^2 \mathbf{F} \quad (2.11)$$

para  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{E}$ , y usando las ecuaciones de Maxwell (2.5) a (2.8), se llega a las siguientes relaciones:

$$\nabla^2 \mathbf{D} = \langle \epsilon \rangle \nabla^2 \mathbf{E} + \nabla^2 [\delta \epsilon(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}] \quad (2.12)$$

$$\langle \epsilon \rangle \nabla^2 \mathbf{E} - \langle \epsilon \rangle \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) = \langle \epsilon \rangle \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}) \quad (2.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \langle \mu \rangle \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} + \nabla \times [\delta \mu(\mathbf{r}, t) \mathbf{H}], \quad (2.14)$$

que, al combinarse y al usar convenientemente la relación (2.11) llevan a:

$$\nabla^2 \mathbf{D} - \frac{1}{c_m^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D} = -\nabla \times \nabla \times [\delta \epsilon(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}] + \langle \epsilon \rangle \frac{\partial}{\partial t} [\nabla \times \delta \mu(\mathbf{r}, t) \mathbf{H}], \quad (2.15)$$

donde  $c_m^2 = 1/\langle \epsilon \rangle \langle \mu \rangle$  es la velocidad de la luz en el medio. Si se escribe la ecuación en términos de los campos dispersados (denotados con el subíndice  $S$ ) e incidentes (con subíndice  $INC$ ), tales que  $\mathbf{D} = \mathbf{D}_{INC} + \mathbf{D}_S$ , se llega a la ecuación de onda para  $\mathbf{D}_S$ :

$$\nabla^2 \mathbf{D}_S - \frac{1}{c_m^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}_S = -\nabla \times \nabla \times [\delta \epsilon(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}], \quad (2.16)$$

donde además se ha considerado que  $\delta \mu$  es órdenes de magnitud menor que  $\delta \epsilon$  [9].

La ecuación (2.16) tiene la forma

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right) = -4\pi g(x_a, t), \quad (2.17)$$

cuya solución puede representarse en términos de funciones de Green como

$$\psi(x_a, t) = \int G(x_a, t; x'_a, t') g(x'_a, t') dx'_a dt', \quad (2.18)$$

donde  $G(x_a, t; x'_a, t')$  y  $g(x'_a, t')$  satisfacen las mismas condiciones de frontera, y

$$G(x_a, t; x'_a, t') = \frac{1}{s} \delta \left( t' - t + \frac{s}{c} \right) \quad (2.19)$$

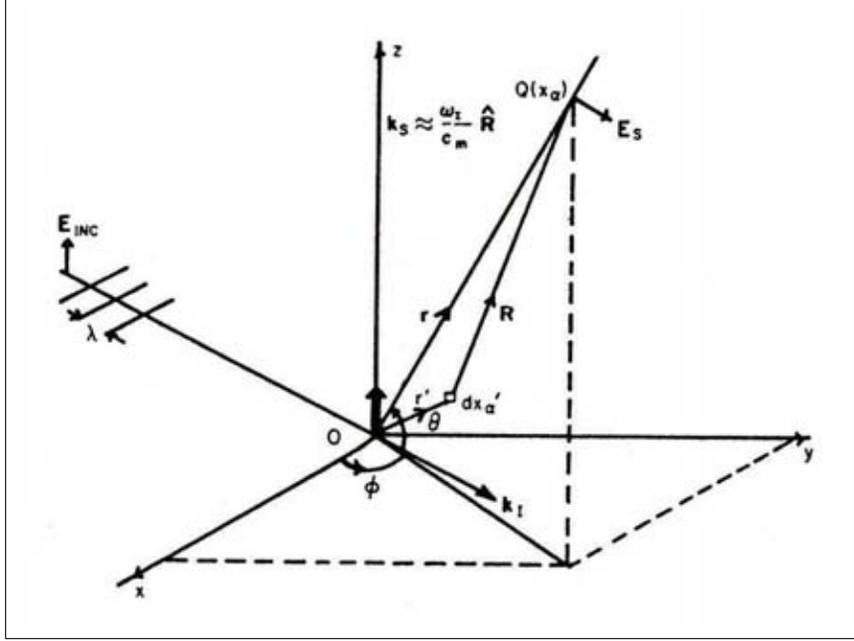


Figura 2.2: Posiciones relativas del observador  $Q(\mathbf{r})$  y del volumen dispersor  $v(\mathbf{r}')$  [9].

es la función de Green retardada observada en el punto  $x_a$  y a tiempo  $t$  debido a una perturbación en  $x'_a$  a un tiempo anterior  $t' = t - s/c$ , siendo  $s$  la distancia entre la fuente y el punto de observación.

Identificando las funciones de la ecuación (2.16) con las correspondientes de la (2.17), la solución de la ecuación (2.16) queda como:

$$\mathbf{D}_S = \frac{1}{4\pi} \nabla \times \nabla \times \int \frac{\delta\epsilon(\mathbf{r}', t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta\left(t' - t + \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c_m}\right) d\mathbf{r}' dt'. \quad (2.20)$$

donde  $\mathbf{r}$  es el vector que va del origen del sistema coordenado al punto de observación,  $t$  el tiempo al que se está observando y las cantidades primadas corresponden al vector que va al centro dispersor y el tiempo al que la dispersión ocurre, respectivamente. Véase la figura 2.2. Como  $\mathbf{D}_S = \epsilon \mathbf{E}_S$ , de la ecuación anterior se obtiene la expresión para el

campo dispersado en el punto de observación:

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \nabla \times \nabla \times \int_v \int_t \frac{\epsilon_0 \delta\chi(\mathbf{r}', t') \mathbf{E}_{INC}(\mathbf{r}', t')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta\left(t' - t + \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c_m}\right) d\mathbf{r}' dt', \quad (2.21)$$

donde la integral espacial se hace sobre el volumen dispersor  $v$  (donde las fluctuaciones son diferentes de cero) y la integral temporal tiene como límite inferior el tiempo en que la dispersión ocurre.

Para resolver la integral de la ecuación (2.21), se tomarán las siguientes aproximaciones:

- Dado que  $\delta\chi$  corresponde a una fluctuación, sólo términos a primer orden en  $\delta\chi$  son realmente importantes, lo que permite aproximar

$$\frac{1}{1 + \langle\chi\rangle + \delta\chi(\mathbf{r}', t')} \approx \frac{1}{1 + \langle\chi\rangle}.$$

- La intensidad dispersada es pequeña comparada con la del haz incidente,  $|\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t)| \ll |\mathbf{E}_{INC}(\mathbf{r}, t)|$ , y entonces para el campo total se escribirá

$$|\mathbf{E}| \approx |\mathbf{E}_{INC}|.$$

- Aproximación de campo lejano, que consiste en tomar la distancia entre el origen y el centro dispersor,  $r'$ , como muy pequeña comparada con la distancia entre el origen y el punto de observación,  $r \gg r'$ , que lleva a  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \approx r^{-1}$ , y a tomar como despreciables los términos  $r^{-2}$ . Ésta es la situación en un experimento real, en el que las dimensiones involucradas en el volumen de dispersión (micras) son muy pequeñas respecto de la distancia a la que se encuentra el detector ( $\sim 60$  cm en el montaje de este trabajo).

Esta aproximación permite escribir el factor  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$  fuera de la función a integrar en la ecuación (2.21). Al operar los rotacionales que en dicha ecuación aparecen y despreciar nuevamente los términos  $r^{-2}$  se llega a:

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi r} \left( \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} \right) \nabla \times \nabla \times \int \int \delta\chi(\mathbf{r}', t') \mathbf{E}_{INC}(\mathbf{r}', t') \delta \left( t' - t + \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c_m} \right) d\mathbf{r}' dt'. \quad (2.22)$$

Se introducirá ahora una expresión para el campo incidente tipo onda plana, que además es la situación más común que se tiene en los experimentos:

$$\mathbf{E}_{INC}(\mathbf{r}, t) = \hat{n}_i E_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)}, \quad (2.23)$$

donde  $E_i$  es la amplitud del campo incidente con polarización  $\hat{n}_i$ . Se escribirán además las fluctuaciones en la susceptibilidad eléctrica como una descomposición de Fourier [9]:

$$\delta\chi(\mathbf{r}, t) = \int \delta\chi(\mathbf{r}, \bar{\omega}) e^{-i\bar{\omega}t} d\bar{\omega}, \quad (2.24)$$

donde la variable  $\bar{\omega}$  corresponde a las frecuencias características de las fluctuaciones del sistema. Aplicando además las propiedades de la delta de Dirac, la ecuación (2.22) queda reescrita como:

$$\mathbf{E}_S = \frac{1}{4\pi r} \left( \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} \right) E_i \int \nabla \times \nabla \times \hat{n}_i e^{ik_f r} d\bar{\omega} \int \delta\chi(\mathbf{r}', \bar{\omega}) e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}'} e^{-i\omega_f t} d\mathbf{r}'. \quad (2.25)$$

donde se denotó como  $\omega_f$  a la suma  $\bar{\omega} + \omega_i$ , y  $k_f$  es la magnitud de su correspondiente vector de onda ( $= \omega_f / c_m$ ).

- Límite de corrimientos pequeños de frecuencia. En la ecuación (2.25) se observa que la parte fluctuante de la susceptibilidad eléctrica imprime su dependencia temporal en el campo eléctrico, modulando la amplitud del campo dispersado y

produciendo un corrimiento de frecuencia por una cantidad  $\bar{\omega}$ . Las frecuencias  $\bar{\omega}$  que contribuyen a las fluctuaciones de la susceptibilidad en la ecuación (2.24) son las frecuencias de los movimientos naturales del sistema, pero éstas son del orden de  $10^{10} - 10^{12} s^{-1}$ , mientras que la frecuencia de la luz incidente  $\omega_i$  es del orden de  $3,5 \times 10^{15} s^{-1}$ , por lo que se cumple que  $\omega_i \gg \bar{\omega}$ . Entonces, es válido aproximar la frecuencia final  $\omega_f$  como

$$\omega_f = \omega_i + \bar{\omega} \approx \omega_i. \quad (2.26)$$

Experimentalmente, es un hecho que la luz dispersada tiene corrimientos de frecuencia, pero éstos se encuentran muy cercanos a la frecuencia de la luz incidente.

Al utilizar convenientemente esta última aproximación, se simplifican los siguientes pasos algebraicos necesarios en la ecuación (2.25). Por un lado se tiene que  $\hat{n}_i = \hat{e}_z = \cos \theta \hat{e}_r - \sin \theta \hat{e}_\theta$ , de donde puede calcularse que

$$\nabla \times \nabla \times \hat{n}_i e^{ik_f r} \approx -k_f^2 \sin \theta e^{ik_f r} \hat{e}_\theta, \quad (2.27)$$

donde se tomaron en cuenta sólo los términos de orden  $1/r$ . Por otro lado, puede escribirse  $\mathbf{k}_f = k_f \hat{e}_r$ , lo cual permite llegar a

$$\nabla \times \nabla \times \hat{n}_i e^{ik_f r} = -e^{ik_f r} \mathbf{k}_f \times (\mathbf{k}_f \times \hat{n}_i). \quad (2.28)$$

De la combinación de estos resultados, la ecuación (2.25) queda escrita como:

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = \mathbf{k}_f \times (\mathbf{k}_f \times \mathbf{E}_{INC}) \left( \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} \right) \frac{e^{i(\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)}}{4\pi r} \delta\tilde{\chi}(\mathbf{q}, t), \quad (2.29)$$

donde

$$\delta\tilde{\chi}(\mathbf{q}, t) = \int \delta\chi(\mathbf{r}', t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'. \quad (2.30)$$

El término  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}$  es el factor de fase que mide la interferencia entre ondas emitidas por diferentes elementos de volumen  $d\mathbf{r}'$  en el medio dispersor, siendo  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ , la diferencia entre los vectores de onda incidente y final, que en la aproximación de dispersión elástica, tiene magnitud:

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2},$$

donde  $n$  es el índice de refracción del medio y  $\lambda_i$  la longitud de onda de la luz incidente. El inverso de la magnitud del vector de dispersión,  $q^{-1}$ , fija la escala espacial a estudiar, de ahí que las escalas de interés sean diferentes para los casos de dispersión de rayos X, neutrones o luz en el visible [5, 6]. Para dispersión de luz, los valores accesibles de  $q^{-1}$  se encuentran entre cientos de Å a unos cuantos miles de Å [1].

Volviendo a la ecuación (2.29), se observa en la misma que para el campo dispersado aparece un factor de onda esférica saliente, atenuada por  $1/r$  y modulada por el movimiento de las partículas, que se refleja en la transformada de Fourier de la fluctuación de  $\chi$  en el medio.

## 2.2. Función de correlación temporal

La intensidad del campo dispersado está dada por [9]:

$$\begin{aligned} I_S &= \frac{1}{2} \text{Re} \langle E_S \times H_S^* \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon}{\mu} \right)^{1/2} \langle E_S \times E_S^* \rangle. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Sustituyendo la ecuación (2.29) en la (2.31), se obtiene la siguiente expresión:

$$\langle I_S \rangle = \langle I_i \rangle \frac{k_f^4 \sin^2 \theta}{(4\pi r)^2} \left( \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} \right)^2 \langle \delta\tilde{\chi}(\mathbf{q}, t) \delta\tilde{\chi}^*(\mathbf{q}, t) \rangle, \quad (2.32)$$

con

$$\langle I_i \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} E_i^2. \quad (2.33)$$

En la ecuación (2.32) se aprecia que la intensidad de la luz no involucra información temporal. Ésta está contenida en el espectro de la luz dispersada, el cual puede expresarse en términos de la intensidad dispersada por intervalo de frecuencia y está relacionado a la transformada de Fourier temporal de  $\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t)$ .

La expresión que se obtuvo para el campo dispersado, ecuación (2.29), no es de cuadrado integrable sobre un dominio infinito de tiempo. Entonces, no puede usarse la integral de Fourier ordinaria y no es posible llegar a una expresión para el espectro de la luz dispersada que permita describir la dependencia temporal de las fluctuaciones aleatorias. Sin embargo, existe un camino equivalente que consiste en utilizar la *función de correlación temporal*, la cual es importante en problemas que involucran señales aleatorias y ruido. Para una variable  $x$ , la función de correlación temporal se define como:

$$C_x(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t+\tau)dt \quad (2.34)$$

$$= \langle x(t)x(t+\tau) \rangle. \quad (2.35)$$

Esta función puede considerarse como una representación matemática de la persistencia en el tiempo de alguna fluctuación particular de la señal representada por  $x$  antes de que dicha fluctuación caiga a cero. Para procesos invariantes en el tiempo se tiene que

$$\langle x(t+\tau)x(t) \rangle = \langle x(\tau)x(0) \rangle. \quad (2.36)$$

Si  $C_x(\tau)$  existe y es absolutamente integrable, según el teorema de Wiener-Khintchine, la función de correlación y la densidad de potencia espectral  $S_x(\omega)$  están relacionadas por

una transformada de Fourier:

$$\langle x(t)x(t+\tau) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} S_x(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (2.37)$$

$$S_x(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(t)x(t+\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (2.38)$$

De esta forma se muestra que la información temporal en la señal representada por  $x$  se puede extraer de  $S(\omega)$  o de  $\langle x(t)x(t+\tau) \rangle$ .

Ahora, si nuestro sistema cumple con las siguientes condiciones (como de hecho cumple el sistema que se estudia en este trabajo):

- es ergódico,
- se encuentra en estado homogéneo y  $(\partial\chi/\partial T)_\rho \sim 0$ , y
- no existe correlación entre las fluctuaciones de temperatura y de densidad,  $\langle \delta\rho\delta T \rangle = 0$  [10],

puede escribirse a la variación de la susceptibilidad eléctrica  $\chi$ , en términos de las variables del ensamble canónico como:

$$\delta\chi(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{\partial\chi}{\partial T} \right)_\rho \delta T(\mathbf{r}, t) + \left( \frac{\partial\chi}{\partial\rho} \right)_T \delta\rho(\mathbf{r}, t), \quad (2.39)$$

donde  $\rho$  es la densidad de partículas y  $T$  la temperatura. Con las suposiciones anteriores, se llega a la siguiente función de correlación de  $\delta\tilde{\chi}$ :

$$\langle \delta\tilde{\chi}(\mathbf{q}, \tau) \delta\tilde{\chi}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \approx \chi_\rho^2 \langle \delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, \tau) \delta\tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (2.40)$$

con  $\chi_\rho = (\partial\chi/\partial\rho)_T$ . Utilizando esta expresión y la ecuación (2.29), la correlación para el campo eléctrico dispersado queda como:

$$\langle \mathbf{E}^{(S)}(\mathbf{r}, t+\tau) \mathbf{E}^{(S)*}(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{k_f^4 \sin^2\theta}{(4\pi r)^2} \left( \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} \right) E_i^2 e^{-i\omega_i\tau} \chi_\rho^2 \langle \delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t+\tau) \delta\tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (2.41)$$

### 2.3. Suspensiones de partículas en fase líquida

Como se ha mencionado, el sistema dispersor que se usará como modelo consiste de una suspensión en fase líquida, de la que se supondrá que:

- Las posiciones de las partículas,  $\mathbf{r}'_i$ , son estadísticamente independientes. Ésta es una buena aproximación para suspensiones altamente diluidas de  $N$  partículas en un volumen  $V$ , donde la distancia media entre partículas  $(V/N)^{1/3}$  excede el intervalo de interacciones mutuas.
- La densidad de partículas es suficientemente alta para obtener dispersión de luz.
- La distancia media entre partículas es mucho más pequeña que el diámetro del haz. Se restringirá el interés a escalas temporales más pequeñas que el tiempo de tránsito típico de una partícula a través del haz.
- La polarizabilidad de las partículas es mucho mayor que la de las moléculas del disolvente.
- Las partículas se mueven mucho más lento que las partículas del disolvente, y entonces corresponden a escalas temporales muy diferentes.

Se definirá ahora la función  $G(r, t)$  como la densidad promedio de partículas a tiempo  $t$  y a una distancia  $|\mathbf{r}| = r$  de una partícula que estuvo en el origen  $\mathbf{r} = 0$  a tiempo  $t = 0$ .  $G(r, t)$  contiene la información de la existencia de 2 partículas (que pueden o no ser diferentes) separadas por una distancia  $r$ , a diferentes tiempos. Clásicamente puede expresarse esta función en la forma [11]:

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_i(0))] \right\rangle \quad (2.42)$$

El promedio de la función  $\delta$  en la ecuación, es la probabilidad de que a tiempo  $t$ , la partícula  $j$ -ésima esté a una distancia  $r$  de donde estuvo la partícula  $i$ -ésima a  $t = 0$ , sumando sobre todas las partículas.  $G(r, t)$  es la función de correlación de pares en espacio-tiempo. Utilizando el operador de densidad de partículas en el punto  $\mathbf{r}$  a tiempo  $t$ :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)], \quad (2.43)$$

se llega a la relación:

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \int \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, 0) \rho(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \right\rangle. \quad (2.44)$$

Pero además,  $G(r, t)$  también puede escribirse como  $G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t)$ , siendo  $G_s$  los términos diagonales de la ecuación (2.42) y que puede interpretarse como la función de correlación que da información sobre la probabilidad de que una partícula que estaba en el origen a tiempo  $t = 0$ , esté en  $\mathbf{r}$  a tiempo  $t$ .  $G_d$  se refiere a una probabilidad análoga de encontrar una partícula diferente en  $\mathbf{r}$  a tiempo  $t$ . En una solución muy diluida, la densidad de probabilidad de encontrar partículas diferentes es muy poca y entonces  $G(r, t) \approx G_s(r, t)$ .

Definiendo ahora la función de dispersión intermedia  $F(\mathbf{q}, t)$  como la transformada de Fourier de  $G(r, t)$ :

$$F(\mathbf{q}, t) = \int G(r, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \approx F_s(\mathbf{q}, t), \quad (2.45)$$

puede mostrarse que [11]:

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \tilde{\rho}(\mathbf{q}, \tau + t) \tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (2.46)$$

También es posible mostrar que para  $\mathbf{q} \neq 0$ ,

$$\langle \tilde{\rho}(\mathbf{q}, \tau) \tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle \delta \tilde{\rho}(\mathbf{q}, \tau) \delta \tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (2.47)$$

y entonces

$$\langle \delta\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t + \tau) \delta\tilde{\rho}^*(\mathbf{q}, t) \rangle = N F_s(\mathbf{q}, t + \tau). \quad (2.48)$$

Sustituyendo esto en la ecuación (2.41) se obtiene:

$$\langle \mathbf{E}^{(S)}(\mathbf{r}, t + \tau) \mathbf{E}^{(S)*}(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{k_f^4 \sin^2 \theta}{(4\pi r)^2} \left( \frac{\epsilon_0}{\langle \epsilon \rangle} \right) E_i^2 e^{-i\omega_i \tau} N F_s(\mathbf{q}, t + \tau) \chi_\rho^2. \quad (2.49)$$

Para tiempos de observación largos comparados con el tiempo de colisión entre partículas y para distancias grandes comparadas con el camino libre medio, la ecuación de difusión queda escrita en términos de  $G_s(r, t)$  como:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s(r, t) = D \nabla^2 G_s(r, t), \quad (2.50)$$

siendo  $D$  el coeficiente de autodifusión. Tomando ahora la transformada de Fourier espacial a ambos lados se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} F_s(\mathbf{q}, t) = -q^2 D F_s(\mathbf{q}, t), \quad (2.51)$$

cuya solución es

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \exp[-q^2 D t] = e^{-t/\tau_q}, \quad (2.52)$$

donde a  $\tau_q = (q^2 D)^{-1}$  se le llama tiempo de relajación.

Definiendo ahora la función de correlación del campo normalizada  $g^{(1)}$  como

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{\langle \mathbf{E}^{(S)}(\mathbf{r}, \tau) \mathbf{E}^{(S)*}(\mathbf{r}, 0) \rangle}{|\mathbf{E}^{(S)}(\mathbf{r}, 0)|^2}, \quad (2.53)$$

sustituyendo (2.52) en (2.49), y el resultado en (2.53), se encuentra que:

$$|g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)| = e^{-\Gamma \tau}, \quad (2.54)$$

con

$$\Gamma = q^2 D \quad (2.55)$$

$$= \tau_q^{-1} \quad (2.56)$$

Sin embargo, para la realización experimental, no existen los detectores de campo eléctrico y la cantidad que puede medirse es la intensidad. La conexión entre el experimento y la teoría se establece, si de manera análoga a la función de la ecuación (2.53) se define una función de correlación normalizada para la intensidad,  $g^{(2)}(\tau)$ , que para el caso de detección homodino (sin el uso de un haz de referencia en la detección) se conecta con la correlación del campo por la relación de Siegert [5, 25] :

$$g^{(2)}(\tau) = (1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2) = 1 + \beta e^{-2\Gamma\tau}, \quad (2.57)$$

donde  $\beta$  es un factor de coherencia.

La información que más fácilmente se puede obtener de la correlación de intensidades es entonces el coeficiente de difusión traslacional  $D$ .

La difusión de partículas suspendidas en un fluido es resultado del movimiento browniano de las mismas [5, 10]. La relación de Einstein-Smoluchowski establece la conexión entre el coeficiente de difusión y la movilidad de las partículas  $\mu_p$  [10]:

$$D = \mu_p k_B T = \frac{k_B T}{\zeta}, \quad (2.58)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $= 1.3806 \cdot 10^{-23} J/K$ ) y  $\zeta$  es el coeficiente de arrastre. Este coeficiente, para partículas esféricas de radio  $a$ , se obtiene de la ley de Stokes [10]:

$$\zeta = 6\pi\eta a, \quad (2.59)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del medio. De la combinación de las dos ecuaciones anteriores se llega a lo que se conoce como la relación de Stokes-Einstein [5, 10]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (2.60)$$

En general, esta relación suele utilizarse para sistemas de partículas no esféricas, escribiéndola en términos del radio hidrodinámico  $\xi_H$ , que es el radio de una partícula esférica equivalente que se difunde con la misma velocidad que la partícula bajo examinación:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi_H}. \quad (2.61)$$

El radio hidrodinámico incluye efectos tanto de la forma de las partículas en difusión, como del disolvente en el que se encuentran [12]. En el caso del trabajo que aquí se presenta, las partículas en difusión serán las estructuras micelares en disolución, y la relación que se utilizará para el análisis de datos será la ecuación (2.61).

Cabe enfatizar, finalmente, que las ecuaciones 2.56, 2.57 y 2.61, representan el lazo de unión entre la función de correlación de intensidad de la luz dispersada, que es la cantidad que experimentalmente se obtiene por DDL, y las propiedades dinámicas y estructurales del sistema.

# Capítulo 3

## Sistemas de micelas tubulares flexibles

### 3.1. Sistemas micelares

Se dice que una molécula es *anfifílica* si contiene dos partes con afinidades diferentes, éstas también se conocen como *tensoactivos* ya que tienen tendencia a adsorberse en superficies o intercaras de dos disolventes afines a cada una de las partes de la molécula, modificando la tensión superficial de la intercara [3].

Como se mencionó en la introducción y se mostró esquemáticamente en la figura 1.1, para concentraciones de tensoactivo por encima de la concentración micelar crítica (CMC), los anfifilos se ensablan espontáneamente en el bulto de la solución formando una gran variedad de estructuras organizadas espacialmente. Una de las posibles estructuras estables que se forman de la agregación en solución de varias moléculas anfifílicas recibe el nombre de *micela* (figura 1.1c). La morfología de estos agregados puede variar en forma y tamaño, su estructura depende de restricciones geométricas impuestas por la forma de las moléculas, la concentración de tensoactivo, la fuerza iónica de la solución, la temperatura, etc. [2, 13, 14].

En una solución acuosa, las colas hidrofóbicas de los anfifilos se acomodan evitando cualquier contacto con el agua, minimizando la razón área/volumen; pero por otro lado, la repulsión entre las cabezas hidrofílicas tiende a maximizar dicha razón. La curvatura óptima de la intercara se determina entonces por el equilibrio entre ambas tendencias [2, 13].

Las escalas espaciales de las micelas se encuentran entre los 10-1000 Å y el tiempo de vida media de los agregados se encuentra en el orden de los milisegundos [15].

La estructura más simple observada en sistemas anfifílicos usualmente es un pequeño agregado esférico. En el caso en que las soluciones micelares se preparan sin adición de sales y a bajas concentraciones de tensoactivo, las muestras son más o menos monodispersas, es decir, su distribución de tamaños es angosta alrededor de un tamaño promedio. El crecimiento micelar puede ocurrir si se incrementa la concentración de tensoactivo, dando lugar a estructuras micelares elongadas. La transición a una morfología cilíndrica no consiste de una agregación lineal de las micelas esféricas, sino que éstas se transforman para formar un agregado cilíndrico uniforme. Una forma de inducir esta transición, como se ha dicho anteriormente, es incrementar la concentración de tensoactivo. El crecimiento tubular, sin embargo, puede mejorarse mediante la adición de contraiones orgánicos o inorgánicos, tensoactivos con carga opuesta o compuestos sin carga [2, 4, 13, 16].

La adición de sales orgánicas o inorgánicas en una solución de tensoactivo iónico facilita la transición debido a que las sales tienen el efecto de apantallar las repulsiones entre las cabezas cargadas de los anfifilos y alterar la geometría micelar. Los contraiones inorgánicos (como son por ejemplo Cl<sup>-</sup> y Br<sup>-</sup>) apantallan moderadamente a las micelas catiónicas y propician el crecimiento micelar gradualmente para razones molares de sal a tensoactivo,  $R = NaSal : CTAB$ , por encima de 1, típicamente. Otros contraiones

usuales de micelas catiónicas pertenecen a la familia de los hidrotropos (semejantes a los cotensoactivos), ejemplos de hidrotropos son los salicilatos y el clorobenzoato [1, 4, 13]. Para el caso en que el tensoactivo se disuelve en una sustancia no polar (un alcano), se forman *micelas invertidas esféricas*. Si se agrega un poco de agua, ésta se introduce en el núcleo de las mismas, disparando el crecimiento de los agregados.

Las micelas tubulares flexibles tienen similitud con los polímeros en que ambos son flexibles y exhiben longitudes de contorno del orden de micras. Sin embargo, las primeras pueden romperse y recombinarse rápidamente, por lo que se les suele llamar “polímeros vivos” [4]. En analogía con los sistemas poliméricos, los micelares siguen leyes de escalamiento. Cuantitativamente sin embargo, y exceptuando unos cuantos sistemas, las formas analíticas de estas leyes para micelas neutras y electrolíticas no se han encontrado sistemáticamente [1].

Existen tres longitudes características en las micelas tubulares flexibles (ver figura 3.1) [1, 2]:

- Radio de la sección transversal,  $r_{CS}$ . Está asociado con la longitud de la molécula de tensoactivo. Es independiente de la concentración de tensoactivo, permanece virtualmente constante bajo el crecimiento micelar. Tiene valores típicos de unos 2 ó 3 nanómetros [2].
- Longitud total o contorno,  $L$ . Está determinada por la información química codificada en el anfifilo y es dependiente de la concentración de tensoactivo. Puede tener valores de unos cuantos nanómetros a varias micras [2].
- Longitud de persistencia,  $l_p$ . Es la longitud característica de las partes rígidas de la cadena micelar. La relación entre  $L$  y  $l_p$  está asociada a la rigidez de la estructu-

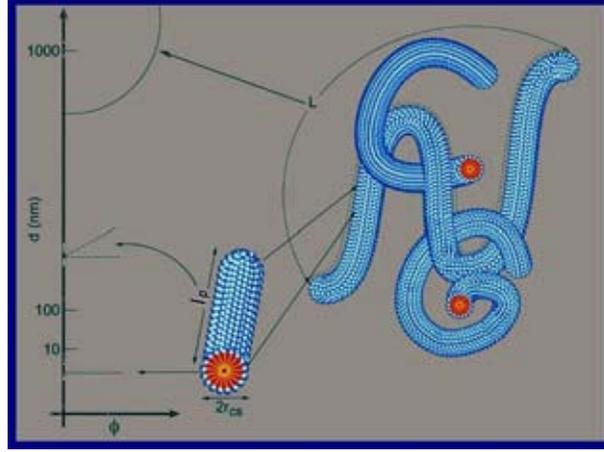


Figura 3.1: Escalas de las longitudes características de las micelas tubulares flexibles: radio de la sección transversal ( $r_{CS}$ ), longitud de persistencia  $l_p$  y longitud de contorno  $L$  [2].

ra: para sistemas con concentraciones de tensoactivo y sales tales que la longitud de contorno de las micelas formadas sea menor que la longitud de persistencia característica del sistema,  $L < l_p$ , las micelas tendrán una estructura cilíndrica rígida. Si se incrementan las concentraciones de forma que ocurra el crecimiento longitudinal de las micelas, éstas podrán tener longitudes por encima de la longitud de persistencia que caracteriza al sistema,  $L \gg l_p$ , y entonces las micelas serán estructuras cilíndricas muy flexibles. Desde un punto de vista geométrico, la longitud de persistencia, denotada como  $l_p$ , mide la distancia de decaimiento de la correlación angular a lo largo del eje micelar, puede definirse como (ver figura 3.2):

$$\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(s) \rangle = \exp(-s/l_p) \quad (3.1)$$

donde el vector  $\mathbf{u}(s)$  es la tangente al eje micelar en el punto  $s$  del contorno de la micela y los paréntesis angulares denotan el promedio del ensamble formado por

todas las posibles realizaciones micelares. Desde un punto de vista termodinámico,  $l_p$  es la longitud a la cual las fluctuaciones térmicas son capaces de cancelar la coherencia orientacional de la cadena [1]. Los valores típicos de  $l_p$  están en el orden de decenas de nanómetros [2]. La técnica más confiable en la determinación tanto de  $l_p$  como de  $L$  es la dispersión de neutrones a ángulos pequeños (SANS por sus siglas en inglés.) [1], aunque recientemente la técnica de dispersión de onda difusa (DWS por sus siglas en inglés) ha mostrado ser útil en este aspecto [17].

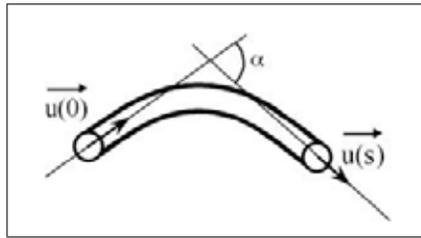


Figura 3.2: Representación de un segmento de micela tubular flexible. Los vectores  $\mathbf{u}(0)$  y  $\mathbf{u}(s)$  son tangentes al eje micelar, y su función de correlación está asociada a la longitud de persistencia, ecuación (3.1) [1].

Las relaciones entre las escalas de  $r_{CS}$ ,  $l_p$  y  $L$ , y su dependencia aproximada con la fracción volumétrica de tensoactivo,  $\phi$ , se muestran en la figura 3.1.

Para considerar que un sistema micelar es diluido, la concentración de tensoactivo debe encontrarse por encima de la CMC pero debajo de la concentración de traslape de las micelas tubulares flexibles,  $C^*$  ( $\sim 10\text{mM}$ ). La CMC decrece conforme la razón molar  $R = NaSal : CTAB$  se incrementa, hasta  $R \sim 1$ ; después de este valor, el cambio en el valor de CMC es insignificante [2]. Las micelas tienen una forma esférica para valores bajos de  $R$  y toman una forma cilíndrica al incrementar  $R$  [13].

En el régimen semidiluido, la concentración es tal que las micelas tubulares flexibles

comienzan a traslaparse, formando un enredado tridimensional oscilante [2]. Este sistema micelar se encuentra en el régimen concentrado cuando se han formado redes cuyo tamaño de malla  $\xi$  (ver figura 3.3) es menor que la longitud de persistencia,  $\xi < l_p$ . Para el caso de cadenas semiflexibles, al incrementar la fracción de volumen ocupado por las micelas tubulares flexibles, aparece orden de largo alcance orientacional, o sea, hay un cambio de fase de la isotrópica desordenada a una fase nemática, orientacionalmente ordenada [1, 18].

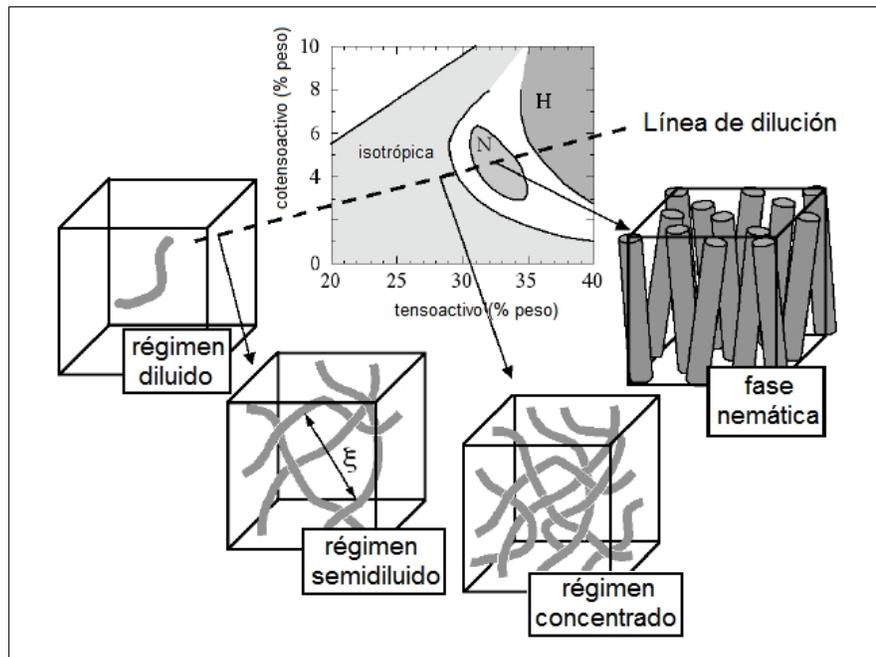


Figura 3.3: Ilustración esquemática de las diferentes fases encontradas en soluciones micelares.  $\xi$  denota el tamaño de malla del enredado formado en el régimen semidiluido [1].

El comportamiento viscoelástico en soluciones micelares, es decir, aquél que involucra el flujo viscoso y la deformación elástica como respuestas ante una perturbación mecánica, se relaciona con estructuras elongadas [1, 4, 18]. El flujo viscoso se caracteriza por

deformación irreversible: se necesita aplicar un esfuerzo cortante al fluido para causar y mantener su flujo viscoso, pero el trabajo necesario en este proceso se disipa como calor debido a la resistencia viscosa del fluido. Cuando se deja de aplicar el esfuerzo cortante, el fluido no regresa a su estado original. En contraste, el comportamiento elástico (que es típico de los sólidos), se caracteriza por deformación reversible: el esfuerzo aplicado desplaza las moléculas de sus posiciones originales, pero al quitar el esfuerzo, las moléculas tienden a regresar a su estado sin perturbación [2].

La viscosidad de las micelas tubulares flexibles no se incrementa monotónicamente, sino que pasa por un valor máximo y luego decrece al incrementar la concentración de tensoactivo, como se muestra en la figura 3.4 [2]. El hecho de que las muestras presenten un comportamiento similar al de los geles, involucra tres requerimientos moleculares: cadenas largas de moléculas de tensoactivo, alta flexibilidad y la formación de estructuras estables de multiconexiones, capaces de resistir perturbaciones mecánicas [2].

La habilidad de fluir, aun cuando sucede lentamente, es uno de los rasgos que fundamentalmente distinguen a las soluciones de micelas tubulares flexibles de los geles reales [2].

Una razón por la que los sistemas micelares han recibido considerable atención de teóricos y experimentales es su interesante comportamiento reológico [1]. La reología lineal de los sistemas de micelas tubulares flexibles en el régimen semidiluido, es dominada por la reptación y por el rompimiento y recombinación reversibles de las estructuras supramoleculares. Estos dos mecanismos tienen dos tiempos de relajación relacionados,  $\tau_{rep}$  y  $\tau_b$  respectivamente, que controlan la respuesta mecánica. En estas disoluciones el tiempo de rompimiento es más corto que el tiempo de reptación, por lo que el módulo de relajación medido en experimentos de esfuerzo sigue un comportamiento Maxwelliano,

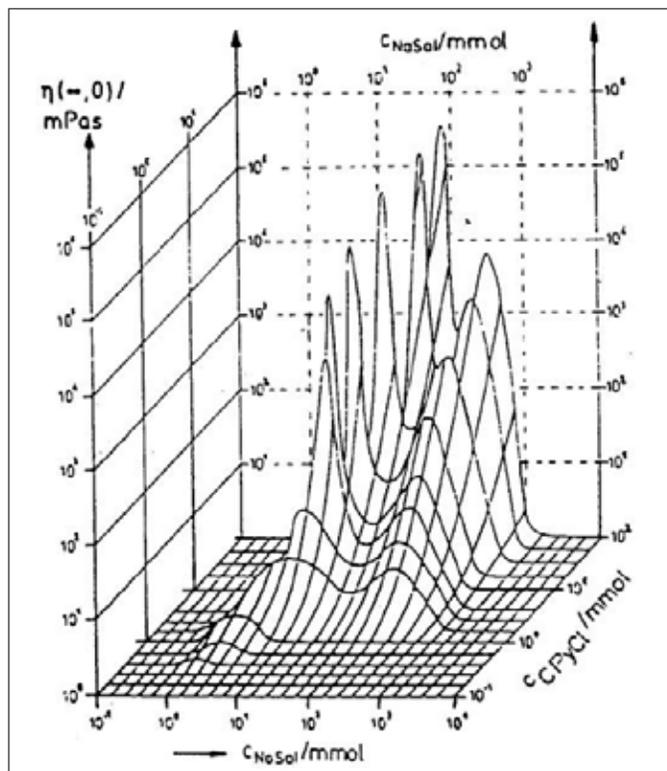


Figura 3.4: Viscosidad para el sistema  $C_{16} - PyCl$  y  $NaSal$ , como función de las concentraciones de los componentes a  $20^\circ C$  [19].

esto es, dicho módulo tiene un solo tiempo característico de relajación [1, 17].

Otra característica peculiar de los sistemas de micelas tubulares flexibles es el fenómeno de “bando”, que consiste en la orientación de las estructuras tubulares, inducida por la aplicación de esfuerzos cortantes [13, 17, 20]. En flujo elongacional, a cierta razón crítica, existe una transición a una fase nemática de estructuras tubulares extremadamente largas alineadas con el eje del flujo. Además, bajo flujo, también se ha estudiado que las disoluciones de micelas tubulares flexibles presentan birrefringencia [13].

## 3.2. Antecedentes en el estudio de sistemas micelares

Inicialmente, la mayoría de los estudios que involucraban sistemas de micelas elongadas se centraban en la caracterización de la estructura y el crecimiento micelares. En las últimas décadas se han realizado numerosos estudios que tratan con fenómenos más complejos, tales como las propiedades reológicas, el comportamiento de sistemas con varios componentes, la transición de la fase isotrópica a nemática, etc. Sin embargo, el conocimiento preciso del crecimiento micelar, la elasticidad, la estructura y las interacciones intermicelares, sigue pendiente. En particular, los datos cuantitativos de la flexibilidad o de la longitud de persistencia, han estado muy limitados debido a las dificultades en la determinación de estos parámetros con suficiente precisión [21].

Los primeros intentos en la estimación de longitudes de persistencia se hicieron con relaciones simples entre los datos obtenidos mediante SANS y los obtenidos por dispersión estática de luz. De esta última técnica, recientemente, se han hecho ajustes a los datos modelando las micelas tubulares flexibles como polímeros. Sin embargo, la flexibilidad de la cadena se refleja también en el factor de estructura dinámico, por lo que, en principio, debe ser posible obtener información de experimentos de dispersión de neutrones cuasi-elástica y dispersión dinámica de luz. Por otro lado, la teoría para la dinámica de cadenas semiflexibles está mucho menos desarrollada, por lo que en la mayoría de los casos los datos experimentales se explican sólo cualitativamente y otra vez, usando modelos de polímeros. Modelar la dinámica de agregados autoensamblantes es sumamente complicado debido a los procesos de separación y recombinación, que deben ser tomados en cuenta [21].

En particular, los estudios de dispersión dinámica de luz en sistemas micelares semi-diluidos revelan dos tiempos característicos de decaimiento. La interpretación usual de este resultado es que es indicativo de dos regímenes dinámicos, un régimen asociado a la difusión en el líquido y el otro asociado a las relajaciones en el “gel” [22].

Para el sistema de interés, los tamaños característicos de las micelas tubulares formadas han sido reportados recientemente en las referencias [1] y [17], en las que se utilizaron técnicas de dispersión de neutrones a ángulos pequeños y dispersión de onda difusa, respectivamente. Se cuenta entonces con datos que permiten comparar de manera confiable con el resultado que se obtiene de DDL, para así establecer si dicha técnica permite extraer información útil de las dimensiones características de las estructuras supramoleculares dispersoras, que es uno de los objetivos planteados en la realización de este trabajo.

Por otro lado, el peculiar comportamiento reológico de los sistemas micelares, ha inspirado una enorme cantidad de estudios teóricos y experimentales [1, 2, 13, 17]. En los últimos 15 años se han desarrollado diferentes técnicas, conocidas como técnicas micro-reológicas, en las que se introducen partículas de prueba (con tamaños en el orden de unas cuantas micras) en el fluido de interés, para medir localmente la respuesta viscoelástica de materiales suaves [17].

### 3.3. Solución acuosa de CTAB/NaSal

Como se ha mencionado, las micelas tubulares flexibles pueden formarse a temperatura ambiente usando tensoactivos catiónicos, tal es el caso para el bromuro de hexadecil-trimetilamonio (CTAB) [1].

En equilibrio y a bajas concentraciones de tensoactivo, las micelas en solución acuosa

de CTAB en presencia de salicilato de sodio (NaSal), tienen un radio de sección transversal de  $\sim 2\text{nm}$ , una longitud de persistencia de  $\sim 38\text{nm}$ , y longitudes de contorno de 10-40 veces la longitud de persistencia, dependiendo de la razón  $R = NaSal : CTAB$ , según mediciones de SANS [1].

Para la realización de este trabajo, se prepararon muestras en los regímenes diluido y semidiluido. Se conoce que en este último, el sistema tiene un comportamiento viscoelástico tipo Maxwell, presenta el fenómeno de “bando” bajo esfuerzos y muestra birrefringencia al fluir [13].

# Capítulo 4

## Principio de la medición

### 4.1. Montaje experimental

En la figura 4.1 se muestra un esquema del montaje experimental utilizado en la realización de este trabajo para determinar la función de correlación temporal de la luz dispersada por el sistema formado por micelas tubulares flexibles en disolución acuosa.

Como se ha mencionado, la luz proveniente de un láser es dirigida hacia la muestra y posteriormente, la luz dispersada es detectada a cierto ángulo  $\theta$  respecto del eje de incidencia con un fotomultiplicador.

La muestra se coloca en un tubo de ensayo cilíndrico de vidrio óptico inmerso en un baño de decalina (aprovechando que su índice de refracción es muy parecido al del vidrio) con temperatura controlada. Esto se logra gracias a un tonel cuya estructura se explicará adelante y que está montado sobre un goniómetro. Con el goniómetro, además del tonel que contiene la muestra, gira el riel óptico sobre el que se encuentra el aparato detector, de esta forma es como se varió en ángulo  $\theta$ . Entre el detector y la muestra se encuentra un arreglo de un par de aberturas y una lente que ayudan a que el área de detección cumpla con las condiciones de coherencia requeridas, como se explicará en la

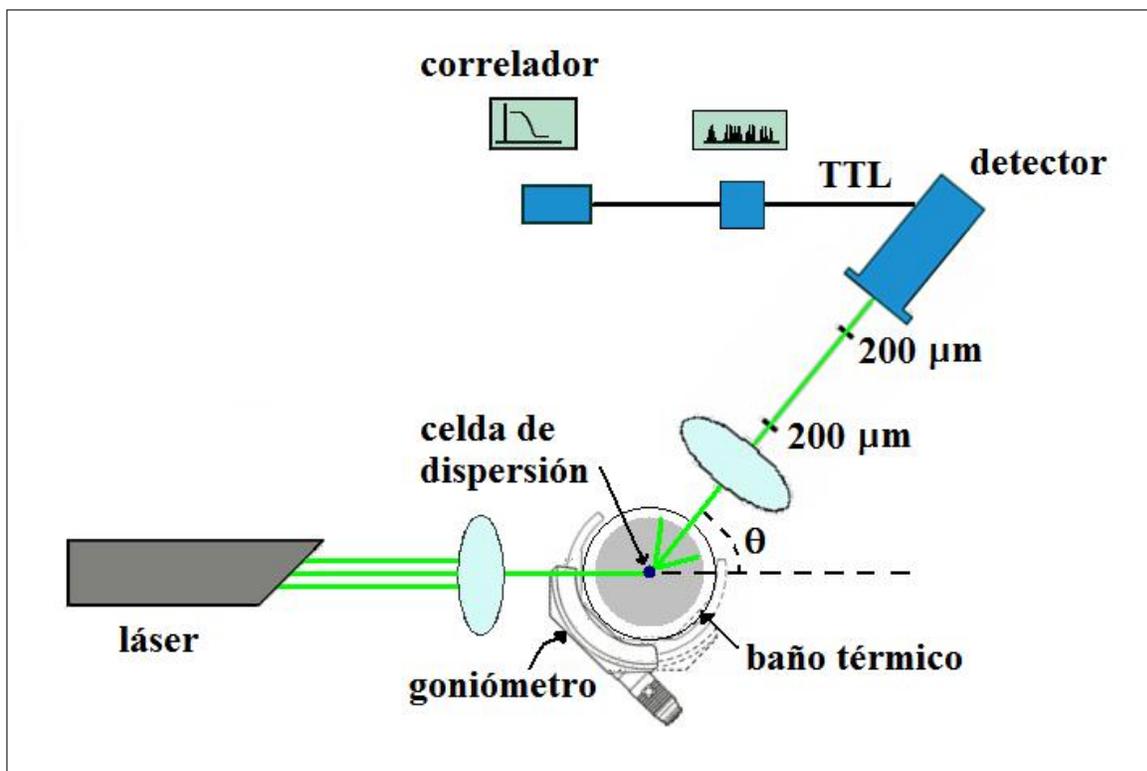


Figura 4.1: Esquema del experimento de dispersión dinámica de luz realizado.

sección 4.3. Este arreglo experimental se montó sobre una mesa óptica Newport.

Para analizar la señal proveniente del fotomultiplicador es necesario amplificar y dar forma a los pulsos originados por el impacto de fotones en el detector. Así pues, el tren de fotones provenientes de la muestra se convierte en un tren de pulsos tipo TTL (“transistor-transistor logic”), los cuales llegan a un correlador, donde se calcula la función de correlación, en interfase con una computadora en la que se despliega la información de la correlación.

En la siguiente sección se describen los principios básicos de operación y las especificaciones técnicas del equipo utilizado, así como algunos de los compromisos presentes en el experimento a tomar en cuenta para la selección de los aparatos.

## 4.2. Equipo

### 4.2.1. Láser

Para la realización de este trabajo se utilizó un láser de argón ionizado Stabilite 2017 de Spectra-Physics Lasers, enfriado por agua y con una potencia máxima de salida de 2 W para la línea de 514.5nm. Las mediciones se realizaron con el láser en modo potencia con una salida entre 40 y 150 mW con polarización vertical para la longitud de onda mencionada.

En la figura 4.2 se muestra un esquema de un modelo de transición láser de 4 niveles y el esquema típico de la transición visible en el argón. La transición, tomando como referencia la figura 4.2a, ocurre de la siguiente manera: un fotón de frecuencia  $\nu_1$  excita (o “bombea”) un átomo del nivel  $E_1$  al  $E_4$ , si la probabilidad de transición del nivel  $E_4$  al  $E_3$  es mayor que la probabilidad de transición del nivel  $E_4$  a  $E_1$ , y si  $E_4$  es inestable, el átomo decaerá rápidamente a  $E_3$ . Si  $E_3$  es metaestable, los átomos que

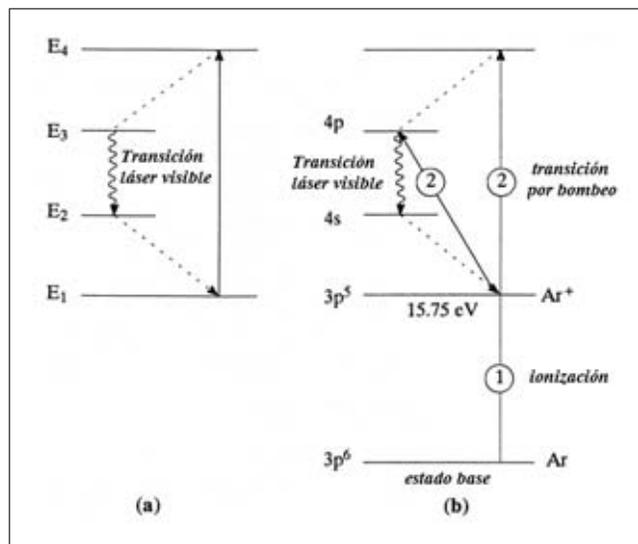


Figura 4.2: Esquema de la transición visible de argón. Una colisión electrónica ioniza el argón neutro y una segunda colisión promueve el ión a un estado excitado.

lo ocupan tendrán un tiempo de vida relativamente largo, y la población de ese nivel crecerá rápidamente, conforme haya una cascada de átomos excitados. El átomo en  $E_3$  decaerá eventualmente a  $E_2$ , emitiendo un fotón con frecuencia  $\nu_2$ , si  $E_2$  es inestable, los átomos de este nivel regresarán rápidamente al estado base  $E_1$ . Para el argón, el nivel superior de la transición visible corresponde al nivel  $4p$  y el inferior al  $4s$ . El láser de argón tiene varias líneas de emisión debido a que los “niveles”  $4p$  y  $4s$  están compuestos por varios niveles espectrales, pero las líneas más intensas corresponden a transiciones a  $488$  y  $515 \text{ nm}$ .

Para mantener el bombeo al nivel superior de la transición, una cavidad resonante formada por dos espejos provee la retroalimentación del medio (figura 4.3). Los fotones emitidos se reflejan regresando a interactuar con otros iones excitados, hasta que se logra un equilibrio entre la excitación y la emisión. Los espejos reflejan la longitud o longitudes

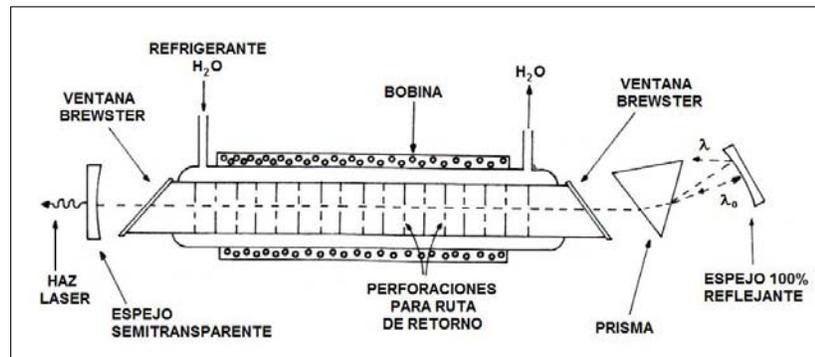


Figura 4.3: Esquema típico de un láser de argón ionizado [23].

de onda de interés, transmitiendo el resto. El espejo de salida transmite una fracción de la energía almacenada en la cavidad y es esta radiación la que se convierte en el haz de salida del láser. Cuando se incluye un prisma en la cavidad se limita la oscilación a una sola línea, así el láser oscila entre un intervalo estrecho de frecuencias alrededor de la línea de transición.

El bombeo se realiza por una descarga eléctrica de corriente típica entre 15 y 40 amperes. Para reducir las pérdidas debidas a colisiones entre electrones y las paredes de la cavidad, se produce un campo magnético que limita el movimiento de los electrones a la dirección longitudinal del tubo. Desafortunadamente, el campo magnético divide las líneas del láser por efecto Zeeman, polarizando elípticamente la salida, causando pérdida parcial en las ventanas del tubo de plasma que son sensibles a la polarización.

### 4.2.2. Goniómetro

El goniómetro es un aparato de estructura circular o semicircular que permite medir un ángulo o bien rotar un objeto a una posición angular precisa. El goniómetro utilizado en este caso fue el modelo BG 160PP de Newport/Klinger. Tiene una estructura semi-

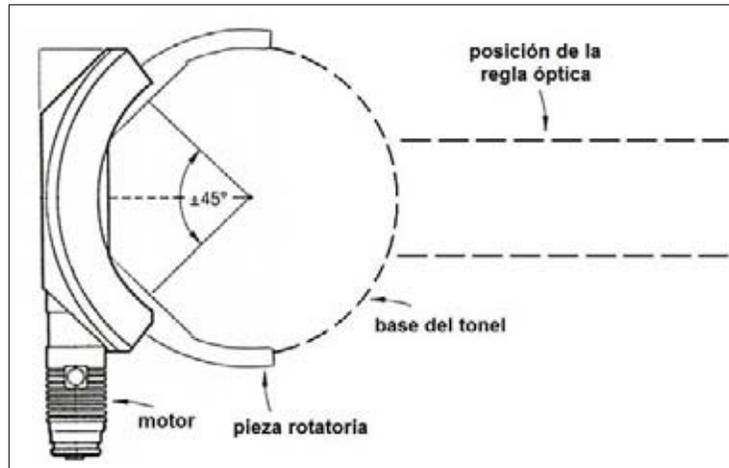


Figura 4.4: Esquema de la estructura del goniómetro visto desde arriba, en punteado se muestra la posición de la base sobre la que se sitúa el tonel y la regla óptica donde se monta el aparato detector, las cuales giran con el goniómetro.

circular graduada para cubrir ángulos de  $\pm 45^\circ$  con una resolución de  $0.001^\circ$  por paso y con capacidad de sostener un peso de hasta 30Kg. En la figura 4.4 se representa un esquema de éste.

El controlador del goniómetro usado fue el modelo MM3000 de la compañía Newport. Este controlador permite girar con la resolución mencionada el ángulo del goniómetro mediante un tablero digital.

Como se ha mencionado, en el montaje utilizado el goniómetro sostiene y gira el tonel en que se encuentra la muestra y un riel óptico sobre el que se monta el aparato de detección.

Para este trabajo se realizaron mediciones para ángulos de detección entre  $55$  y  $135^\circ$ . Con dichos ángulos, el intervalo para  $q^{-1}$  se encuentra entre  $30$  y  $70 \text{ nm}$ , aproximadamente.

### 4.2.3. Baño térmico

La incidencia del láser hacia la muestra ocurre por una ventana de vidrio que forman las partes cilíndricas del tonel, la cual queda a una altura cercana a la mitad de la celda de dispersión (figura 4.5). En el espacio entre dicha ventana y la muestra, el tonel contiene decalina (decahidronaftalina) filtrada. El índice de refracción de la decalina corresponde con el del vidrio, con lo cual se reducen las reflexiones y refracciones que podrían ocurrir en los cambios de índice entre la ventana y la muestra, tanto en la incidencia como en la dispersión.

La temperatura en el baño en cuestión se controló gracias a un recirculador (Cole-Parmer 1268-24) y se midió durante el experimento con un termómetro digital de la casa comercial Cole-Parmer. Las temperaturas usadas en el montaje fueron de 20, 25 y 30  $\pm 0.5$  °C.

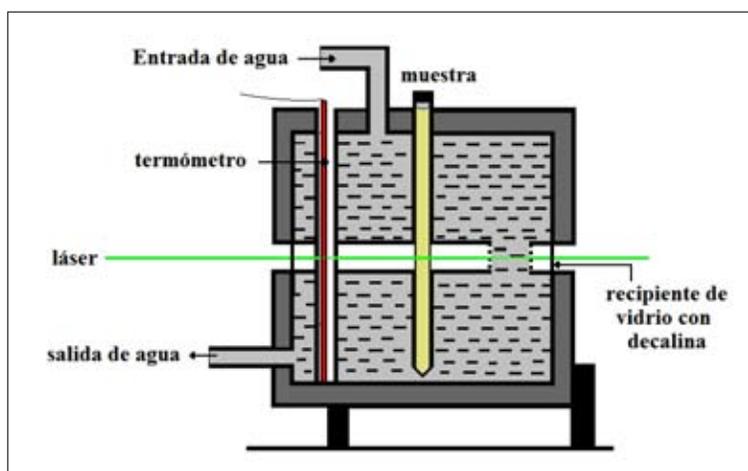


Figura 4.5: Estructura del baño térmico.

#### 4.2.4. Detector

El tubo fotomultiplicador es un detector de luz extremadamente sensible que tiene como salida una señal en corriente proporcional a la intensidad de la luz detectada. El fotomultiplicador detecta luz en un fotocátodo (figura 4.6), donde los fotones son absorbidos generando pares electrón-hueco, emitiéndose electrones. Los fotoelectrones son acelerados hacia una serie de electrodos (dínodos) mantenidos a potenciales sucesivamente más altos con respecto al cátodo. Al chocar en la superficie de un dínodo, cada electrón causa la emisión de varios electrones secundarios los cuales a la vez son acelerados hacia el siguiente dínodo y así hasta que del último dínodo se colectan en el ánodo.

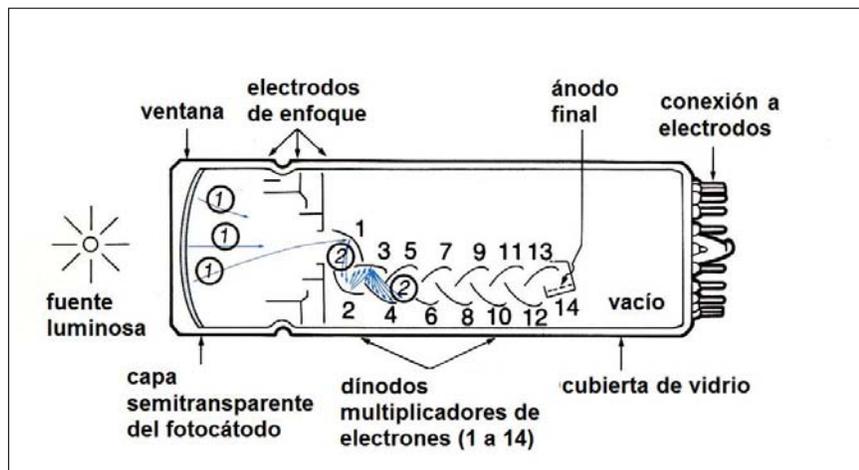


Figura 4.6: Ilustración de 1) la emisión fotoeléctrica y 2) la cascada de electrones secundarios en los primeros pasos del fotomultiplicador.

Las propiedades de la luz a detectar, como son su longitud de onda, intensidad, tamaño de haz, así como la velocidad del fenómeno óptico, imponen condiciones en las características del fotomultiplicador a utilizar: la respuesta espectral del fotocátodo, el

número y tipo de dínodos, la configuración de detección (lateral o frontal) y el tiempo de respuesta.

Otros detalles a considerar en la selección del fotodetector es su eficiencia cuántica (razón entre los fotones emitidos desde el cátodo y los incidentes) y la ganancia de los dínodos (fracción en porcentaje de la corriente emitida respecto de la incidente), que tienen repercusión en la amplificación total de corriente y en la razón señal-ruido.

En el montaje experimental realizado se usó el fotomultiplicador 9863/100 de THORN EMI, que tiene una estructura de dínodos enfocados linealmente en 14 pasos y con un cátodo de diámetro reducido de 2.5mm. Se usó la fuente de poder para fotomultiplicador modelo PM28B de THORN EMI que tiene una salida controlable de entre 100 a 2800 Volts. En los experimentos llevados a cabo, se utilizó una salida de entre 1700 a 1800 V.

#### 4.2.5. Discriminador-Amplificador de pulsos

En la mayoría de los experimentos de correlación de señales que involucran eventos de detección de fotones, el procesamiento se hace mediante correladores digitales. La señal de fotones individuales, que es relativamente pequeña (rara vez mayor a 50mV, con duración de unos 50ns), debe convertirse en un pulso de amplitud y duración adecuados para la operación del correlador (figura 4.7). A la vez, pueden existir pulsos muy pequeños en el fotomultiplicador que no son provenientes de la detección de un fotón y que deben ser discriminados. Estas dos funciones normalmente están combinadas en una unidad llamada discriminador-amplificador de pulsos (DAP) [6].

Se utilizó un discriminador-preamplificador acoplado al fotomultiplicador ALV/PM-PD, con nivel mínimo para la discriminación de +30mV, ajustable a valores mayores, y ancho temporal  $\delta\tau$  mínimo de 10 ns. La señal de salida son pulsos TTL, que se

caracterizan por tener una forma cuadrada de 5V de altura.

#### 4.2.6. Correlador

Como se presentó en el capítulo 2, matemáticamente la función de correlación se define como

$$C(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t+\tau)dt \quad (4.1)$$

$$= \langle x(t)x(t+\tau) \rangle, \quad (4.2)$$

donde  $x(t)$  representa una señal dependiente del tiempo.

Los instrumentos diseñados para obtener la aproximación a la ecuación (4.2) dividen el tiempo en intervalos de muestreo  $\Delta\tau$ , el número de pulsos en la entrada del correlador para el tiempo de muestreo pasan al registro de un contador. La situación se representa en la figura 4.7, donde  $n_0, n_1, \dots$ , son el número de pulsos registrados en cada muestreo. Estos valores se almacenan y procesan en varios canales, de forma que el correlador acumula en el primer canal la suma:

$$\begin{aligned} C(\Delta\tau) &= n_0n_1 + n_1n_2 + n_2n_3 + \dots \\ &= \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+1}, \end{aligned}$$

en el segundo canal:

$$C(2\Delta\tau) = \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+2}$$

y en general, para el canal  $k$ -ésimo se tendrá:

$$C(k\Delta\tau) = \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+k}.$$

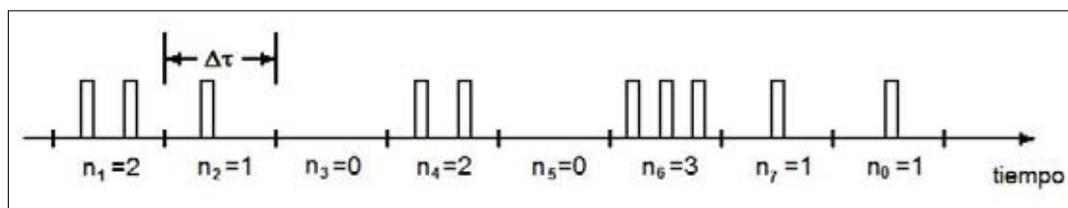


Figura 4.7: Tren de pulsos procesados por un correlador.

Estas sumas son una buena aproximación a la ecuación (4.2) cuando el valor de la función de correlación durante el tiempo de muestreo  $\Delta\tau$  cambia poco. Así, el cálculo representado en la ecuación anterior es el equivalente experimental de la ecuación (2.57).

Por otro lado, en un experimento de dispersión de luz, las características que son más importantes en un correlador son su eficiencia de operación, la capacidad para el registro de cuentas, el intervalo del tiempo de muestreo y el número de canales.

El correlador empleado para construir la función de autocorrelación de la intensidad de la luz detectada fue el correlador digital multi-tau ALV-5000/E. En este caso el tiempo de muestreo se incrementa de forma logarítmica, lo cual permite abarcar un intervalo de tiempo más amplio sin afectar la estadística de la medición. El correlador utilizado tiene un intervalo de muestreo de 200 a 3000 ns y 256 canales.

El correlador está en interfase con una computadora mediante una tarjeta de adquisición, se operó con el software ALV-5000/E-WIN V.1.4.8.9 2/2000 (1997), que despliega, entre otras cosas, la función de correlación y el número de cuentas medidas. Permite además, realizar el análisis de los resultados. Se utilizaron principalmente el método de cumulantes y el regularizado de Provencher. Este último implementado en el paquete CONTIN que se incluye en el software de ALV. Una breve descripción de los dos métodos se presenta en la subsección 4.6.1.

### 4.3. Área de coherencia

Dado que el detector tiene un área finita y abarca varias contribuciones de la intensidad de la luz dispersada, puede suceder que se tengan varios máximos y mínimos contribuyendo a la detección a un mismo tiempo. Una situación similar ocurrirá en todo el tiempo de medición, y entonces puede suceder que la intensidad detectada no tenga variaciones apreciables y por tanto el detector no “vea” las fluctuaciones de las que se ha venido hablando (ecuación (2.32)). A su vez, esto traerá como consecuencia la medición de una función de correlación que describirá deficientemente al sistema. Este problema se soluciona imponiendo condiciones de coherencia en las distancias involucradas en la detección.

La *distancia de coherencia* se define formalmente como la distancia a la cual la función de correlación espacial de los campos eléctricos en dos puntos de observación,  $A$  y  $B$ , es significativamente diferente de cero, o sea, la distancia a la cual  $\langle \mathbf{E}(A)\mathbf{E}(B) \rangle$  decae. Es posible mostrar que la visibilidad  $\mathcal{V}$  está relacionada con esta correlación [24]. Para un experimento sencillo de interferencia (interferómetro de Young, por ejemplo), puede calcularse fácilmente la visibilidad y mostrarse que la distancia de coherencia  $l_c$  es la que cumple [5]:

$$\begin{aligned} \lambda &\gtrsim a \frac{l_c}{R} \\ &\gtrsim a\theta, \end{aligned}$$

donde las variables involucradas son las que aparecen en la figura 4.8, en la que se muestra un esquema sencillo de interferómetro de Young. Esta expresión es un buen estimado del orden de la magnitud de la distancia de coherencia en otras configuraciones [24].

Para una fuente 3D y una pantalla de observación plana, como el cátodo en un tubo

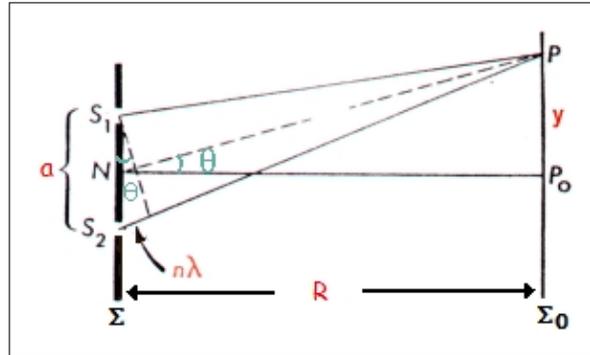


Figura 4.8: Esquema del experimento de Young, donde  $\Sigma_0$  es el plano de observación.

fotofultimplicador, puede definirse un área alrededor de un punto  $P$ , tal que todas las señales de los puntos dentro de esta área sean parcialmente coherentes con la señal en  $P$ . A esta área se le llama *área de coherencia*,  $A_{cohe}$ . Su orden de magnitud es  $A_{cohe} \sim l_c^2$ , y también puede definirse en términos del ángulo que subtende la fuente en  $P$ ,  $\Omega$ :

$$\begin{aligned} A_{cohe} &\sim \frac{R^2 \lambda^2}{a^2} \\ &\sim \frac{\lambda^2}{\Omega}. \end{aligned}$$

Si el área del detector,  $A_D$ , es menor o igual al área de coherencia, las fluctuaciones en el detector serán esencialmente las mismas que las que se tendrían para un detector puntual.

Para el montaje realizado, en el aparato detector se usaron un par de aberturas de  $200\mu m$  cada una, y una lente que enfoca la luz dispersada en el detector, con la finalidad de mejorar las condiciones de coherencia. Para las dimensiones involucradas, se encontró que:

$$\frac{A_D}{A_{cohe}} \sim 0.06 \quad (4.3)$$

## 4.4. Preparación de muestras

### 4.4.1. Materiales

Para la preparación de las muestras se utilizó cetiltrimetil amonio (CTAB) y salicilato de sodio (NaSal) de las casas comerciales Fluka Chemika y Sigma-Aldrich, respectivamente, tomados tal cual del envase. El agua utilizada es ultra-pura, desionizada y libre de compuestos orgánicos, obtenida con un sistema de filtrado (Nanopure-UV) que se alimenta con agua destilada y cuyo producto final es agua con 3 ppb (partes por billón) y una resistencia de  $18.6\Omega$ .

Para realizar pruebas iniciales de la técnica de dispersión dinámica de luz, se prepararon series en dilución de esferas de látex (Duke Scientific Corp.) con el agua antes descrita.

### 4.4.2. Preparación

Para tener la seguridad de que la luz medida fue dispersada por las estructuras supramoleculares de nuestro sistema y no por polvo o impurezas en el mismo, es necesario tener particular cuidado con la limpieza de los materiales y contenedores utilizados. Para este trabajo, cada una de las muestras pasó varias veces por un filtro (Milipore Corp.) con tamaño de poro entre 0.2 a  $0.45\ \mu m$ .

Las muestras se prepararon en concentración molar  $m$  (número de moles / Kg. de disolvente). Las series de concentración preparadas pueden dividirse de la siguiente manera:

- Serie 1. Concentraciones de CTAB,  $C$ , de 1, 3 y 100 mM (milimolar), para cada cual se hicieron series de  $R (= NaSal : CTAB) = 0.4, 1, 1.46, 2$  y 4.

- Serie 2. Concentraciones de CTAB de 1, 3, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 y 100 mm; con  $R = 1$  y 2.
- Serie 3. Concentraciones de CTAB de 1, 3, 5.5 y 10 mm; con  $R = 1.46, 7.3$  y 36.4.

Se tuvo cuidado de cubrir las muestras mientras no estuvieran en medición, pues el salicilato de sodio es fotosensible.

## 4.5. Experimentos realizados

Las condiciones que se variaron en los experimentos realizados fueron:

- La concentración molal de CTAB,  $C$ .
- la razón molar de concentraciones,  $R = NaSal : CTAB$ ;
- la temperatura,  $T$ ; y
- el ángulo de detección,  $\theta$ .

Las muestras de la “serie 1”, descrita en la sección anterior, se utilizaron para estudiar los efectos de  $R$  y  $T$ . Fueron medidas a un ángulo fijo de  $\theta = 90^\circ$ , a temperaturas de  $T = 20, 25$  y  $30^\circ C$ . Las medidas en las muestras con  $R = 0.4$  para  $C = 1$  y 3 mm no se tomaron en el análisis final, ya que por ser éstas las muestras más diluidas, la intensidad de la luz dispersada se encontraba al nivel del ruido en la detección.

Las muestras de la “serie 2” se utilizaron para estudiar los efectos de  $C$  y  $\theta$ . La totalidad de la serie fue medida a una temperatura fija de  $T = 25^\circ C$  y a  $\theta = 90^\circ$  para observar los efectos de  $C$ . Para estudiar los efectos de  $\theta$ , también a  $T = 25^\circ C$ , se tomaron

de la serie 2 las muestras con  $C = 3, 10, 20, 30, 40, 60, 80$  y  $100$  mm, que fueron medidas a ángulos de detección  $\theta = 55, 65, 75, 90, 105, 115, 125$  y  $135^\circ$ .

La serie “serie 3” se preparó y midió con la finalidad de hacer comparaciones con la referencia [1]. Las medidas de esta serie se hicieron fijando el ángulo de detección a  $90^\circ$ , con  $T = 25^\circ C$ .

## 4.6. Análisis de datos

### 4.6.1. Métodos en el análisis de datos

Como se mencionó en el capítulo 2, con la técnica DDL se obtiene la aproximación experimental de la función de correlación de la intensidad de la luz dispersada. Cuando se tiene una muestra prácticamente monodispersa, la forma más sencilla de determinar  $\Gamma$  (ver ecuaciones (2.55) y (2.57)) es transformar los datos a

$$\ln(g^{(2)}(\tau) - 1) = \ln \beta - 2\Gamma\tau \quad (4.4)$$

y ajustar esta ecuación como una función lineal de  $\tau$ .

Cuando se tienen varios tiempos de decaimiento  $\tau_i$ , y por tanto varias razones de decaimiento  $\Gamma_i$  en el sistema bajo investigación (debidos por ejemplo a que la muestra es polidispersa, a la combinación de varios procesos de difusión, a modos internos de las estructuras dispersoras, etc.), la función de correlación es una suma pesada de contribuciones individuales [25]:

$$\begin{aligned} |g^{(1)}(\tau)| &= \sum_i w_i \exp(-\Gamma_i \tau) \\ &\approx \int w(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde  $w(\Gamma)$  es una función de distribución de los tiempos de decaimiento  $\Gamma$ . En principio, la información deseada,  $w(\Gamma)$ , debería obtenerse por la inversión de Laplace de la  $|g^{(1)}(\tau)|$  experimental obtenida, pero en la práctica este procedimiento es extremadamente sensible a los errores estadísticos de los datos. Dado que de la inversión no puede extraerse una respuesta absoluta, se usan métodos alternativos para obtener una estimación aceptable de la función de distribución  $w(\Gamma)$  [25]. Se presentará en seguida el esquema seguido por dos de los métodos, que fueron los utilizados en el análisis de datos de este trabajo: el método de cumulantes y el método regularizado de Provencher, implementado en el paquete CONTIN.

### Método de Cumulantes

En esta sección se introducirán de manera general los conceptos básicos de desarrollo de funciones en términos de cumulantes, para luego aplicar el método a la ecuación (4.5).

La función característica  $f(s)$  de una variable estocástica  $z$  cuyo intervalo es  $I$ , se define por

$$f(s) = \langle e^{isz} \rangle = \int_I e^{isz} p(z) dz, \quad (4.6)$$

donde  $p(z)$  es la función de distribución de probabilidad de la variable  $z$  y  $f(s)$  cumple con  $f(0) = 1$  y  $|f(s)| \leq 1$ .  $f(s)$  es la función generadora de momentos en el sentido de que los coeficientes de su serie de Taylor en  $s$ , son los momentos  $\mu_m$ :

$$f(s) = f(0) + \frac{1}{1!} \left. \frac{df(s)}{ds} \right|_{s=0} s + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 f(s)}{ds^2} \right|_{s=0} s^2 + \dots \quad (4.7)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(is)^m}{m!} \mu_m, \quad (4.8)$$

con

$$\mu_m = \langle z^m \rangle. \quad (4.9)$$

La misma función sirve para generar los cumulantes  $K_m$ , que se definen por

$$\ln f(s) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(is)^m}{m!} K_m. \quad (4.10)$$

Puede mostrarse que los primeros cumulantes son [26]:

$$\begin{aligned} K_1 &= \mu_1 = \langle z \rangle \\ K_2 &= \mu_2 - \mu_1^2 = \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 = \sigma_z \\ K_3 &= \langle (z - \langle z \rangle)^3 \rangle. \end{aligned}$$

Ahora, se regresará al caso de un sistema dispersor estudiado con la técnica de DDL para el que la función de correlación medida puede escribirse como la ecuación (4.5). Dicha ecuación tiene la forma de la ecuación característica introducida en la ecuación (4.6), por lo que:

$$\begin{aligned} |g^{(1)}(\tau)| &= \int w(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \\ &= f\left(-\frac{\tau}{i}\right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\tau)^m}{m!} \mu_m, \quad (4.12)$$

con

$$\mu_m = \int \Gamma^m w(\Gamma) d\Gamma. \quad (4.13)$$

Y entonces, siguiendo ahora la ecuación (4.10), se escribe para  $g^{(1)}$ :

$$\ln |g^{(1)}(\tau)| = \ln |(g^{(2)}(\tau) - 1)| = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-\tau)^m}{m!} K_m, \quad (4.14)$$

con

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle \quad (4.15)$$

$$K_2 = \sigma_{\Gamma}. \quad (4.16)$$

El primer cumulante es directamente proporcional a un valor promedio de  $\Gamma$ , y entonces a un coeficiente de difusión promedio  $\langle D \rangle$  (ver ecuación (2.55)). El segundo cumulante es la desviación cuadrática de la distribución de  $\Gamma$ . Entonces, el método de cumulantes consiste en escribir el logaritmo natural de la función de correlación como un desarrollo de Taylor en el que los primeros coeficientes permiten calcular propiedades promedio de la función de correlación y del sistema (tiempo característico de caída, coeficiente de difusión, radio hidrodinámico) y su desviación cuadrática.

### Método regularizado de Provencher

Los métodos que buscan una inversión indirecta de la ecuación (4.5) usualmente imponen un criterio de mínimos cuadrados:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M u_i (g_{mod}(\tau_i) - g_{exp})^2 = \text{mínimo}, \quad (4.17)$$

donde  $u_i$  es una función de peso,  $g_{mod}$  es la función de correlación que se busca para el modelo teórico,  $g_{exp}$  es el valor de la función de correlación experimental y  $M$  el número de puntos de ésta última.

El método regularizado creado por Tikhonov [27], implementado en el paquete CONTIN de Provencher [28], busca minimizar una función del tipo:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M u_i \left[ g_i - \int w(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \right]^2 + \alpha |\mathfrak{L}w(\Gamma)|^2 = \text{mínimo}, \quad (4.18)$$

con respecto a  $w(\Gamma)$ . Esta función difiere del parámetro  $\chi^2$ , que usualmente se utiliza en otros métodos, en el último término. A  $\alpha$  se le llama parámetro de regularización y  $\mathfrak{L}$  es un operador que usualmente se toma como segunda derivada.

CONTIN calcula primero una solución referencia para  $\alpha \approx 0$ , la varianza para la solución obtenida es comparada con la varianza de la solución con otro valor de  $\alpha$ , y

se realiza una progresión de soluciones como función del parámetro de regularización  $\alpha$ . Este método permite el uso de un número mayor de componentes en el espacio  $\Gamma$  que los métodos no regularizados, lo que tiene como consecuencia una descripción más fina de los picos en el espectro resultante. La solución no debe aceptarse automáticamente y puede ser conveniente verificar qué tan robusta es ante pequeños cambios en  $\alpha$  [25].

#### 4.6.2. Interacciones entre partículas

Una vez que se obtiene el tiempo o tiempos característicos de caída en una función de correlación, se calcula de manera directa el coeficiente de difusión, según la ecuación (2.55). Sin embargo, se sabe que el coeficiente de difusión para partículas suspendidas en un líquido depende de la concentración de la disolución [6]. Dicha dependencia se debe a que las interacciones hidrodinámicas entre las partículas se hacen notar conforme se incrementa la concentración de las mismas y esto se refleja en el coeficiente de difusión que se obtiene.

En experimentos de DDL, la forma usual de remover el efecto de interacciones es extrapolando los datos a concentración cero. De esta forma, a partir del valor límite del coeficiente de difusión se obtienen las propiedades de las “partículas libres”, tales como su radio hidrodinámico [6].

Se denotará entonces como  $D_0$  al coeficiente de difusión obtenido en el límite a concentración cero, a partir de la extrapolación de los valores del coeficiente de difusión obtenidos a varias concentraciones, es decir:

$$D_0 = \lim_{C \rightarrow 0} D(C).$$

El radio hidrodinámico calculado a partir de este coeficiente de difusión límite,  $D_0$ , que se denotará como  $\xi_H^0$ , será entonces el que se interpretará como el radio hidrodinámico

característico de las partículas en suspensión:

$$\xi_H^0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}. \quad (4.19)$$

# Capítulo 5

## Resultados y Discusión

En este capítulo se expondrán y discutirán resultados representativos de los experimentos realizados. Como se dijo en la sección 4.5, las características que se variaron en las muestras fueron la concentración de tensoactivo  $C$  y la razón de concentraciones  $R = NaSal : CTAB$ . Las condiciones que se variaron en el experimento fueron la temperatura  $T$  y el ángulo de detección de la luz dispersada  $\theta$ . Se estudió el efecto de estas cuatro variables en:

- La función de correlación, que se denotará como  $C(t)$  (que es la aproximación experimental de  $|g^{(1)}(\tau)|^2$ , ver la ecuación (2.57) y la descripción del correlador, capítulo 4).
- El tiempo característico de caída  $\tau$  (denotado en la ecuación (2.52) como  $\tau_q$ ), o bien su inverso  $\Gamma = \tau^{-1}$ ).
- El coeficiente de difusión,  $D$ .
- El radio hidrodinámico aparente,  $\xi_H$ .
- El tiempo característico del modo lento,  $\tau_s$ . Éste corresponde al tiempo característi-

co de una segunda caída que aparece en la función de correlación para ciertas concentraciones de  $C$ , como se verá en este capítulo y como se mencionó brevemente en la sección 3.2.

Para presentar los resultados y su discusión, el capítulo está compuesto de dos partes: en la primera, sección 5.1, se exponen los resultados de experimentos hechos para muestras monodispersas de esferas de látex, que se utilizaron para poner a punto la técnica DDL; en la segunda parte, que abarca de la sección 5.2 a la 5.6, se presentan los resultados para  $C(t)$ ,  $\tau$ ,  $D$ ,  $\xi_H$  y  $\tau_s$ , respectivamente. En dichas secciones se expone el efecto de las variables experimentales ( $C$ ,  $R$ ,  $T$  y  $\theta$ ).

## 5.1. Pruebas iniciales

Como prueba de la técnica de dispersión dinámica de luz, se realizaron experimentos con muestras monodispersas consistentes de esferas de látex bien caracterizadas diluidas en agua milipore filtrada en la celda de dispersión. Se prepararon muestras para varios tamaños de esferas y en diferente dilución.

Como ejemplo de estas pruebas, en esta sección se mostrarán los resultados obtenidos para uno de los experimentos con esferas de  $96 \pm 3$  nm de diámetro, hecho a  $T = 25^\circ\text{C}$  y con  $\theta = 75^\circ$ . Se utilizaron 3 métodos de análisis para verificar la medición: un ajuste directo, el método de cumulantes y el método regularizado del paquete CONTIN. Con cada uno de estos métodos se estimó el radio de las esferas, el cual finalmente se comparó con el dato dado por el fabricante.

**1. Ajuste directo.** El correlador ALV utilizado genera como dato de salida la función

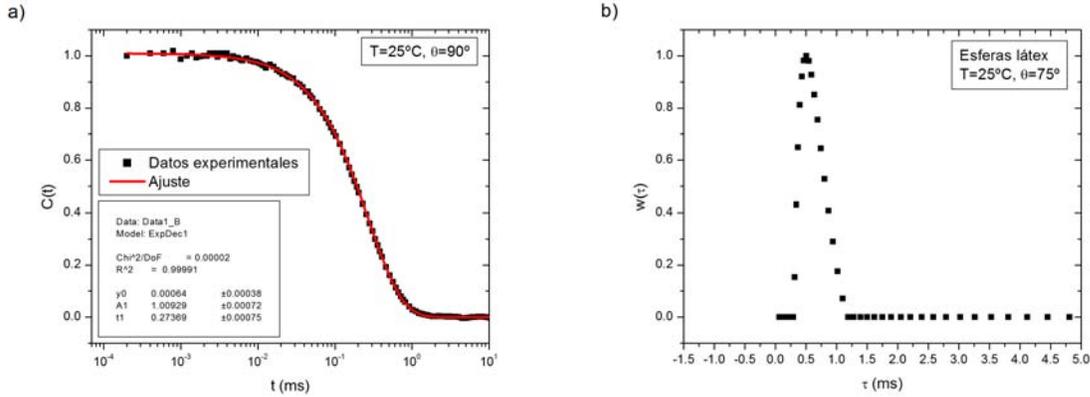


Figura 5.1: a) Función de correlación  $C(t)$  para una muestra monodispersa de esferas de látex diluidas en agua, datos experimentales mostrados como símbolos y como línea continua su ajuste a un exponencial decreciente (Origin 6.1). b) Función de distribución de tiempos de caída,  $w(\tau)$ , obtenida con el paquete CONTIN.

de correlación de la intensidad menos 1,

$$g^{(2)}(t) - 1 = \beta |g^{(1)}(t)|^2 = \beta e^{-2\Gamma t}, \quad (5.1)$$

que, como se mencionó en la descripción del correlador, capítulo 4, es la aproximación experimental de la ecuación (2.57) menos 1. Esta correlación se denotará a lo largo del capítulo simplemente como  $C(t)$  ( $= g^{(2)}(t) - 1$ ).

En la figura 5.1a se muestra un ejemplo de la función de correlación  $C(t)$  obtenida normalizada, los símbolos en dicha gráfica corresponden a los datos experimentales normalizados y la línea continua corresponde a un ajuste hecho con una función tipo exponencial decreciente (usando el programa Origin 6.1):

$$C(t) = y_0 + e^{-t/t_1}.$$

Tomando en cuenta el factor de 2 que difiere entre el exponencial del ajuste y el de la ecuación (5.1) se obtuvo el valor de  $\tau$ , luego, sustituyendo esto en (2.56) se obtiene el

valor para el coeficiente de difusión. Si éste se sustituye en la relación de Stokes-Einstein, ecuación (2.61):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi_H},$$

con  $k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} J/K$  y con la viscosidad del agua  $\eta = 0.895 mPa \cdot seg$  para  $T = 25^\circ C$ , puede despejarse y calcularse el valor de  $\xi_H$ , que en este caso corresponde al radio de las esferas.

**2. Método de cumulantes.** El software del correlador ALV, utilizando el método de cumulantes, da como dato de salida el radio hidrodinámico estimado para las partículas dispersoras y el ancho de la distribución de radios.

**3. Método regularizado de Provencher.** Para el tercer método de análisis, también se hizo uso del software del correlador ALV, en el que se encuentra el paquete CONTIN. Como previamente se ha dicho, por este método lo que se obtiene es una distribución de tiempos de caída,  $w(\tau)$ . Esta función precisamente es la que se muestra en la figura 5.1b, que para el caso de muestras monodispersas de esferas, como a las que aquí se hace referencia, corresponde claramente a una sola distribución que se caracteriza por ser angosta.

El valor de  $\tau$  para el que se dió el valor máximo de la curva  $w(\tau)$  fue el que se tomó como tiempo característico de caída de la función de correlación. De este tiempo se hace el mismo seguimiento descrito en el primer método para llegar al valor estimado del radio de las esferas.

Antes de presentar la comparación del radio obtenido por los tres métodos, cabe mencionar el orden de magnitud de las cantidades involucradas: el tiempo característico de caída se encontró en el orden de décimos de milisegundo ( $\sim 0.5ms$ ), y el coeficiente

de difusión en el orden de  $10^{-12}m^2/s$  ( $\sim 5 \cdot 10^{-12}m^2/s$ ). La comparación del radio de las esferas estimado por los tres métodos y el radio reportado por el fabricante se muestra en la tabla 1, en todos los casos el error de los valores es menor al 10 %. La desviación respecto del valor del fabricante fue de 9.5 % para radio obtenido por ajuste, 6.3 % para el obtenido por cumulantes y 0.8 % para el obtenido con el paquete CONTIN.

$r$ Fabricante	$\xi_H$ Ajuste	$\xi_H$ Cumulantes	$\xi_H$ CONTIN
$48 \pm 3$ nm	52.6 nm	51.04 nm	48.4 nm

Tabla 1.

Dado que la comparación de resultados fue aceptable para todos los métodos, tanto para el experimento en cuestión como para otros realizados con diluciones de esferas, se consideró que el montaje experimental estaba bien realizado y se procedió a medir las muestras de sistemas micelares.

## 5.2. Función de correlación, $C(t)$

En la figura 5.2 se muestran funciones de correlación normalizadas representativas de los experimentos realizados con muestras de micelas tubulares flexibles.

La gráfica 5.2a corresponde a mediciones hechas con valores fijos de  $T$ ,  $R$  y  $\theta$ , de forma que la colección de curvas corresponde a variaciones en la concentración de CTAB. Para las muestras más diluidas,  $C = 1, 3$  y  $10$  mM (milimolal), aparece una sola caída en la función, en el orden de milisegundos. Conforme se incrementa la concentración a 20 y 30 mM la función se levanta gradualmente en la parte final, apareciendo claramente a concentraciones mayores una segunda caída en el orden de segundos. Se ha reportado

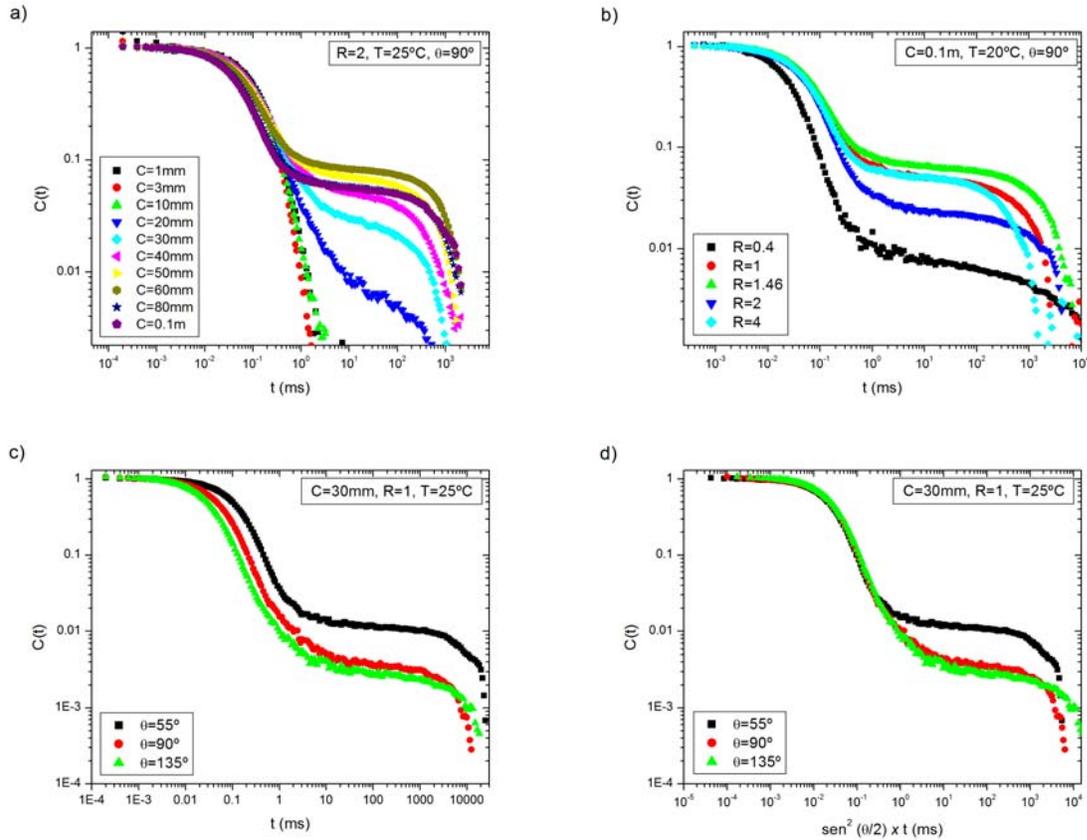


Figura 5.2: Funciones de correlación representativas de los experimentos realizados.

este comportamiento bi-exponencial para el sistema en cuestión y otros similares (ver por ejemplo las referencias [18, 20–22, 29, 30]) para concentraciones en el régimen semi-diluido,  $C \sim C^*$  (siendo  $C^*$  la concentración de traslape de las micelas tubulares flexibles).

El tiempo de caída en el modo rápido,  $\tau$ , se asocia a un coeficiente de difusión de las micelas,  $D$ . El modo lento, de amplitud pequeña (típicamente menor a 0.1), se relaciona al acoplamiento entre fluctuaciones en la concentración y la viscoelasticidad del sistema.

En la gráfica 5.2b, las curvas corresponden a muestras con diferente  $R$ , a iguales condiciones de  $C$ ,  $T$  y  $\theta$ . Para el valor más bajo de  $R$  ( $= 0.4$ ) la segunda caída en

todos los experimentos presentó una amplitud menor, aunque no pudo establecerse una dependencia clara entre el comportamiento cualitativo de la función de correlación y el incremento en el valor de  $R$ . El análisis cuantitativo para establecer si dicha dependencia existe o no, se presenta en las siguientes secciones.

En la gráfica 5.2c se presentan las funciones de correlación para algunos de los ángulos medidos en el caso de una muestra en el régimen semi-diluido. Las mismas funciones de la gráfica 5.2c se presentan en la gráfica 5.2d, pero en ésta se ha multiplicado el eje de las abscisas,  $t$ , por  $\text{sen}^2(\theta/2)$ . Como  $q^2 \sim \text{sen}^2(\theta/2)$ , esta gráfica permite ver el comportamiento de la cantidad  $tq^2$ . En esta escala, las curvas para los diferentes ángulos no presentan diferencia notable en la caída rápida, lo cual, matemáticamente se expresaría como

$$\tau q^2 = \frac{1}{D} \sim \text{cte.} \quad (5.2)$$

El tiempo característico de la caída rápida,  $\tau$ , es entonces inversamente proporcional a  $q^2$ . O escrito de otra forma, en la figura se observa que experimentalmente se cumple la relación  $\Gamma = Dq^2$ , lo que corresponde a un modo difusivo traslacional. El análisis cuantitativo se presentará en la siguiente sección.

### 5.3. Tiempo de caída, $\tau$

La información más directa que puede obtenerse a partir de las funciones de correlación es su tiempo característico de caída. En esta sección se presentará el análisis para el tiempo del modo rápido, denotado como  $\tau$ . El ajuste para dicho modo se realizó por el método regularizado de Provencher, descrito en la sección 4.6.1, que como se dijo, está implementado en el paquete CONTIN que se incluye en el software del correlador ALV utilizado.

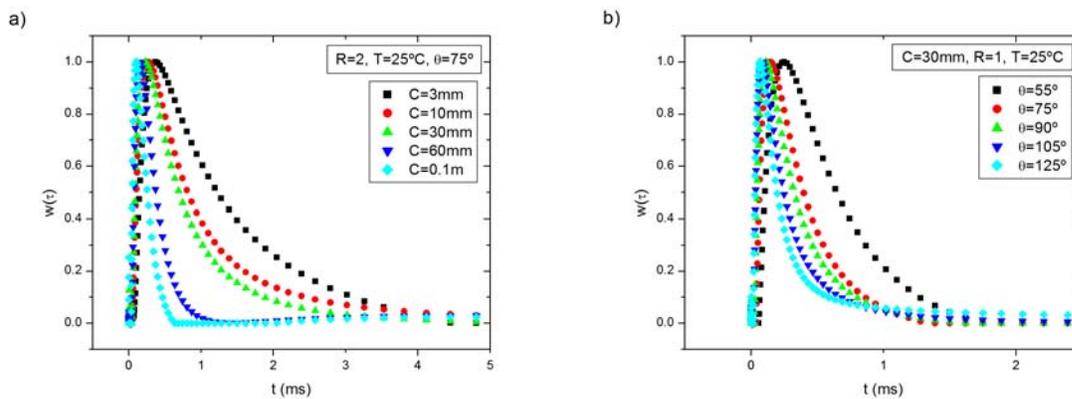


Figura 5.3: Funciones de distribución de tiempos de caída obtenidas con el paquete CONTIN para algunas de las mediciones hechas a) variando la concentración de CTAB y b) variando el ángulo de medición.

En la figura 5.3 se muestran funciones de distribución de  $\tau$  representativas de las obtenidas para distintos experimentos mediante el paquete CONTIN. Como puede verse en ambas gráficas, para el modo rápido aparece un solo tiempo característico en la distribución. Aunque en algunas referencias se reporta que esta característica permite utilizar el método de cumulantes de manera confiable, se optó por el método regularizado, que es más conveniente para los casos en que no se sabe si el sistema es monodisperso. En cuanto a la función de distribución de tiempos, se observó que es más ancha para las muestras más diluidas y que en todos los casos tiene una forma asimétrica.

El tiempo característico de la función de correlación se tomó simplemente como el tiempo en el que la función de distribución de  $\tau$ ,  $w(\tau)$ , presentaba su pico máximo.

En la figura 5.4 se muestran las gráficas de los valores de  $\tau$  obtenidos ante variaciones de  $C$ ,  $R$  y  $T$ . En la gráfica 5.4a es posible observar que el valor de  $\tau$  decrece conforme aumenta la concentración  $C$ . Éste cambio es debido a las interacciones eléctricas e hidro-

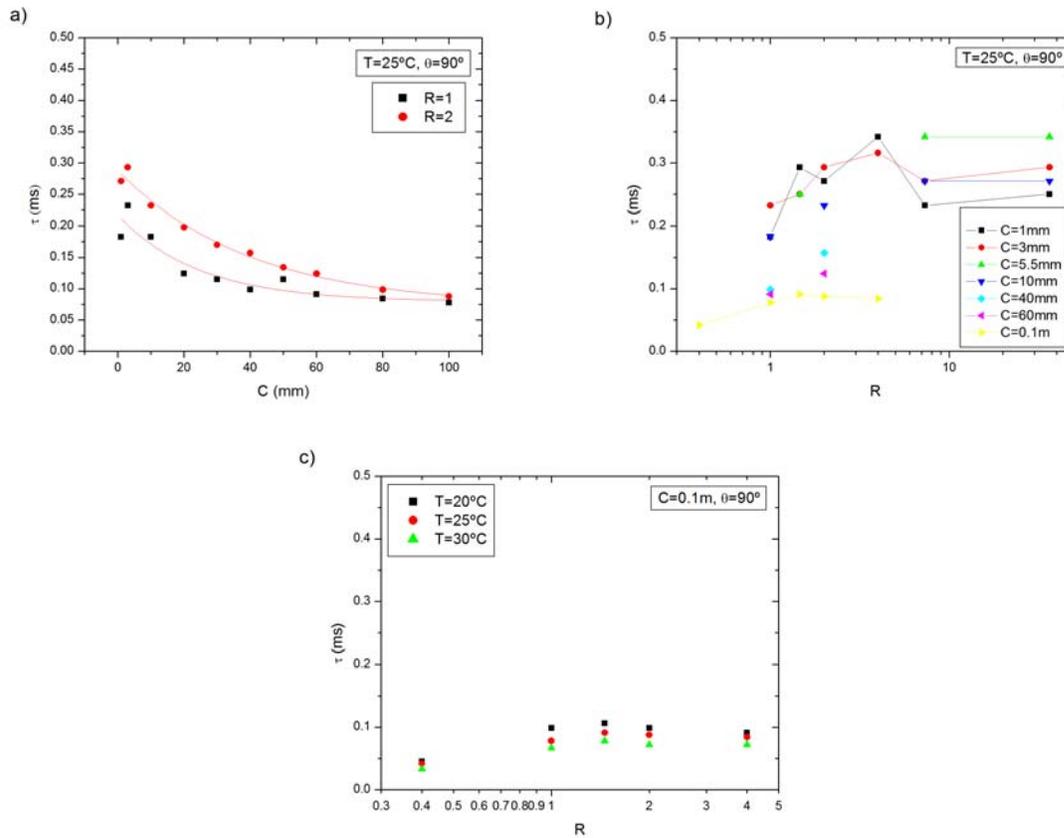


Figura 5.4: Comportamiento del tiempo de caída en el modo rápido,  $\tau$ .

dinámicas que tienen mayor efecto en los sistemas más concentrados. El decrecimiento es aparentemente exponencial, aunque no se estableció un modelo matemático para dicho comportamiento. En la gráfica 5.4b, se muestran los valores de  $\tau$  respecto de  $R$ , los cuales se incrementan ligeramente para los primeros valores de  $R$ . Sin embargo, para los casos en los que se cuenta con el punto  $R = 36.4$ , se observa que el cambio en los valores de  $\tau$  no es notorio. Para finalizar con esta figura, en la gráfica 5.4c se observa que las variaciones de temperatura no tuvieron efectos numéricos ni cualitativos considerables en  $\tau$  para el intervalo utilizado de temperatura. Por esta razón, los experimentos hechos

para las series 2 y 3, se realizaron sólo para la temperatura de 25°C.

Los efectos del cambio de  $\theta$  en el comportamiento de  $\tau$ , se aprecian de manera más directa si en lugar de  $\tau$  se hace una gráfica de su inverso,  $\tau^{-1} = \Gamma$ , en función de  $q^2$ . En la figura 5.5 se muestran este tipo de gráficas para las muestras de la serie 2.

La relación  $\Gamma = Dq^2$ , vista en el capítulo 2, se obtuvo a partir de considerar únicamente difusión traslacional en el sistema. Como puede verse en ambas gráficas de la figura 5.5, la relación mencionada se cumple, pues el ajuste hecho a los puntos de las gráficas de  $\Gamma$  en función  $q^2$  corresponde a una recta. Estos ajustes no son sino una manera cuantitativa de reforzar lo que ya se había observado y discutido cualitativamente en la figura 5.2d.

Se concluye entonces que el tipo de fenómeno difusivo observado es esencialmente traslacional y que las contribuciones de otros modos es despreciable para las micelas anisotrópicas. Sin embargo, para concentraciones del orden de la concentración de traslape,  $C \sim C^*$ , debe tenerse cuidado en la interpretación de estos resultados, pues el modelo de partículas difundiéndose en un medio ya no corresponde con el sistema estudiado en dichas concentraciones.

Cabe mencionar también que la proporcionalidad encontrada  $\Gamma \propto q^2$  para concentraciones por encima y debajo de  $C^*$ , tanto para el sistema de interés como para otros sistemas de micelas tubulares flexibles, se ha reportado en múltiples referencias. Dentro de las consultadas pueden mencionarse los artículos [15], [16], [18] y [20].

En cuanto al análisis de las pendientes de los ajustes, la discusión se presenta en la siguiente sección.

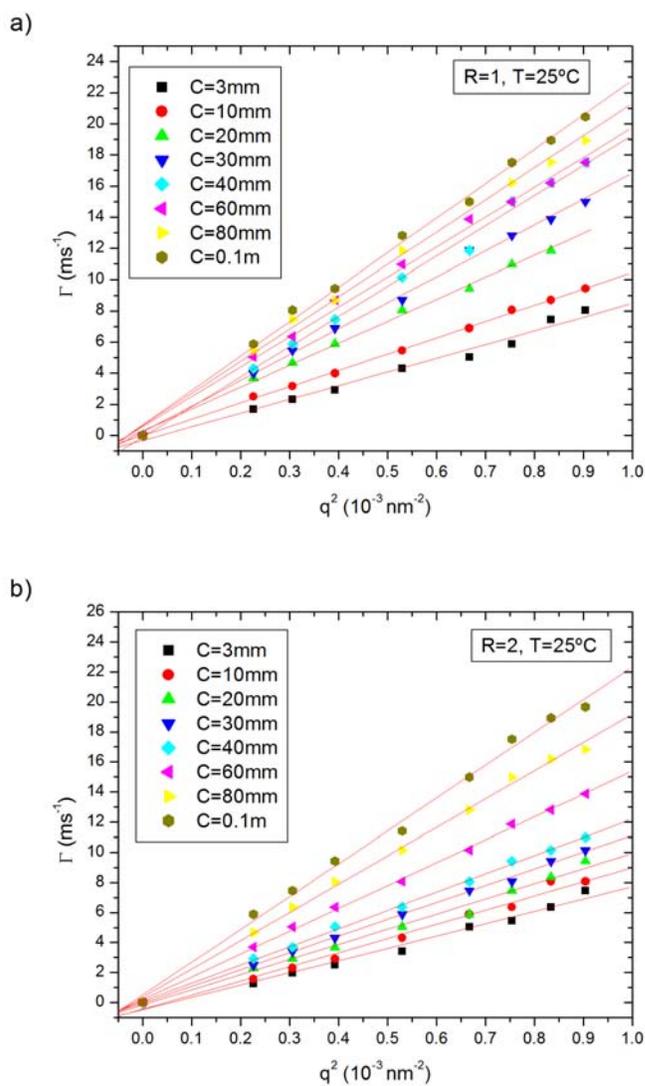


Figura 5.5: Gráficas de  $\Gamma = \tau^{-1}$  como función de  $q^2$ , donde los símbolos corresponden a los valores numéricos obtenidos experimentalmente y las líneas corresponden a ajustes de rectas para cada concentración de CTAB y a)  $R=1$  y b)  $R=2$ .

## 5.4. Coeficiente de difusión, $D$

A partir del tiempo característico de caída del modo rápido,  $\tau$ , la siguiente información que se extrajo de los experimentos realizados fue el coeficiente de difusión aparente del sistema, denotado como  $D$ . Dicho coeficiente se calculó de dos maneras:

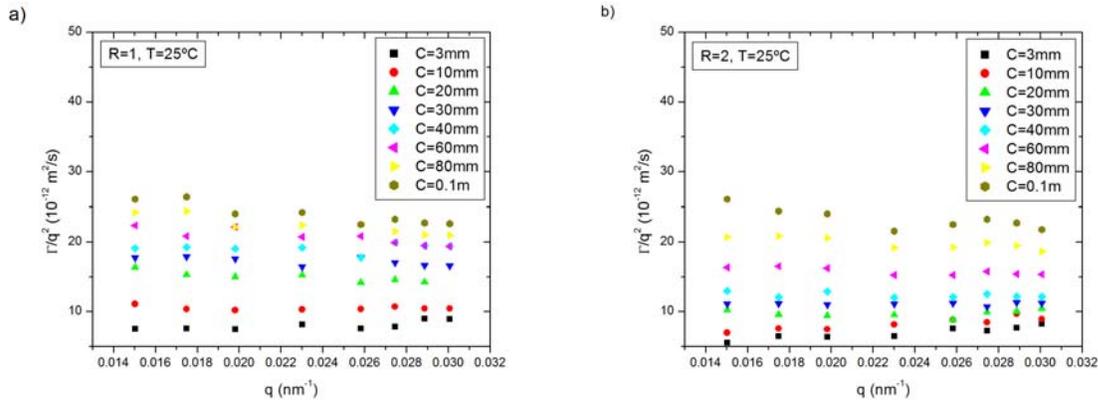


Figura 5.6: Comportamiento de la razón  $\Gamma/q^2$  para toda  $q$ ,  $C$  y  $R$ .

- La primera consistió de tomar simplemente el valor de  $\tau$  en cada medida individual y calcular  $D$  como  $D = \Gamma/q^2$ . Para las muestras que fueron medidas a varios ángulos, se promediaron los valores de  $D$  obtenidos para todos los  $q$ . Un par de gráficas que ejemplifican este procedimiento están en la figura 5.6, en las que se muestran los resultados de la operación  $\Gamma/q^2$  para todos los valores de  $q$  y para todas las muestras de la serie 2. Tanto para la serie de  $R = 1$  como para la de  $R = 2$ ,  $D$  se comporta como una constante respecto a  $q$  para todas las muestras, es decir, es de carácter traslacional.
- La segunda manera consistió en obtener  $D$  como la pendiente de la recta ajustada

a la gráfica de  $\Gamma$  como función de  $q^2$  para cada muestra. Los puntos experimentales y los ajustes hechos se mostraron en la sección anterior, en la figura 5.5.

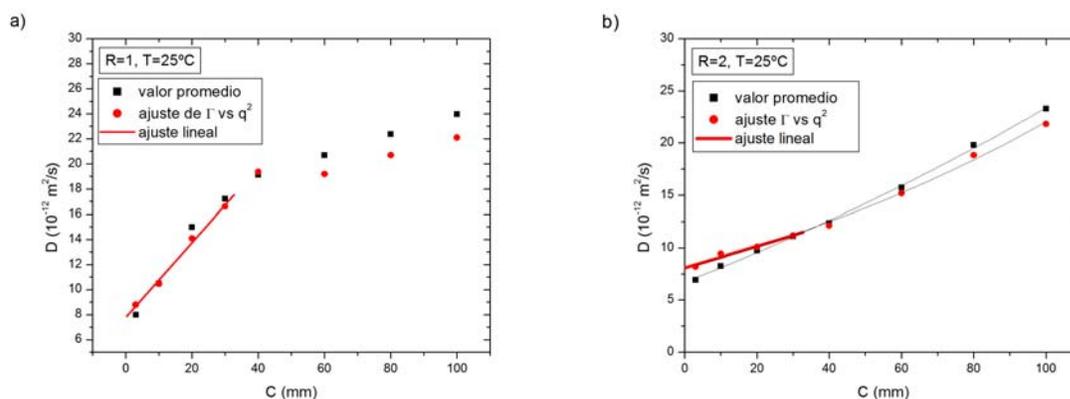


Figura 5.7: Gráficas de los coeficientes de difusión obtenidos por dos métodos descritos en el texto en función de la concentración de CTAB. En símbolos se muestran dichos valores y en línea continua el ajuste lineal hecho con los puntos de las concentraciones diluidas.

En la figura 5.7 se observan los valores para el coeficiente de difusión obtenidos por los 2 métodos descritos. Puede verse que  $D$  se incrementa con el incremento de  $C$  y que esto sucede de manera prácticamente lineal para el caso de los coeficientes calculados para las muestras de  $R = 2$ . La diferencia cualitativa en el comportamiento de  $D$  entre la serie de  $R = 1$  y la de  $R = 2$  revela micelas tubulares flexibles de tamaños o efectos de interacciones hidrodinámicas ligeramente diferentes.

Como se mencionó en la sección 4.6.2, el coeficiente de difusión para partículas suspendidas en un líquido depende de la concentración de la disolución. Dicha dependencia se debe a que las interacciones hidrodinámicas entre partículas se hacen notar a mayores concentraciones. El coeficiente de difusión que se interpreta como una propiedad de las

"partículas libres", es entonces el valor límite a concentración cero:

$$D_0 = \lim_{C \rightarrow 0} D(C).$$

Para obtener el valor del coeficiente de difusión extrapolado a  $C = 0$ , en el análisis de los datos de este trabajo, se procedió de la siguiente forma: se hicieron gráficas de los coeficientes de difusión contra concentración de CTAB, (para cada colección de datos con  $R$  fija), luego, tomando los puntos del régimen diluido, se hizo un ajuste lineal como se muestra en las gráficas de la figura 5.7. Así, se obtuvieron los valores mostrados en la tabla 2 con su respectivo error en el ajuste para cada la razón  $R$ .

	<b>R=1</b>	<b>R=1.46</b>	<b>R=2</b>	<b>R=7.3</b>	<b>R=36.4</b>
<b>D<sub>0</sub></b> ( $10^{-12}m^2/s$ )	$7.5 \pm 0.5$	$6.4 \pm 0.6$	$7.3 \pm 0.2$	$7.9 \pm 0.2$	$8.7 \pm 0.1$

Tabla 2.

Se encontró en los casos estudiados, una tendencia en  $D$  a disminuir su valor respecto de  $C$  en el límite  $C \rightarrow 0$  (ver por ejemplo, la figura 5.7), salvo para los ajustes hechos a las colecciones con  $R = 7.3$  y  $36.4$ . En cuanto a los valores que se muestran en la tabla, puede decirse que no presentan una variación significativa ante los cambios de  $R$ . El análisis de los radios hidrodinámicos obtenidos a partir de estos valores límite se presentará en la siguiente sección.

## 5.5. Radio hidrodinámico, $\xi_H$

Para calcular los valores del radio hidrodinámico,  $\xi_H$ , se utilizó la relación de Stokes-Einstein siguiendo el despeje que se describió en la sección 5.1. En la figura 5.8 se muestran las gráficas para el comportamiento de  $\xi_H$  respecto de  $C$ ,  $R$  y  $q^2$ .

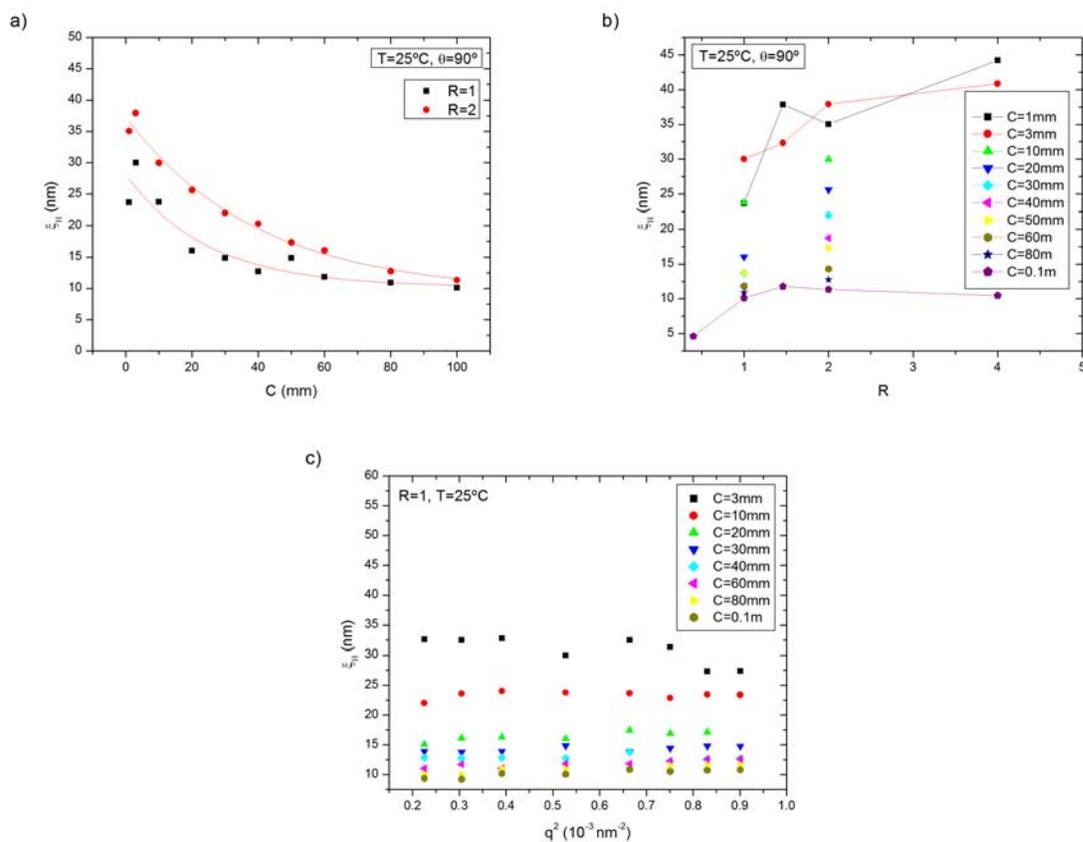


Figura 5.8: Comportamiento de  $\xi_H$  respecto de a)  $C$ , b)  $R$  y c)  $q^2$ . Los símbolos representan los valores calculados usando los coeficientes de difusión para cada una de las condiciones experimentales y la ecuación 2.61.

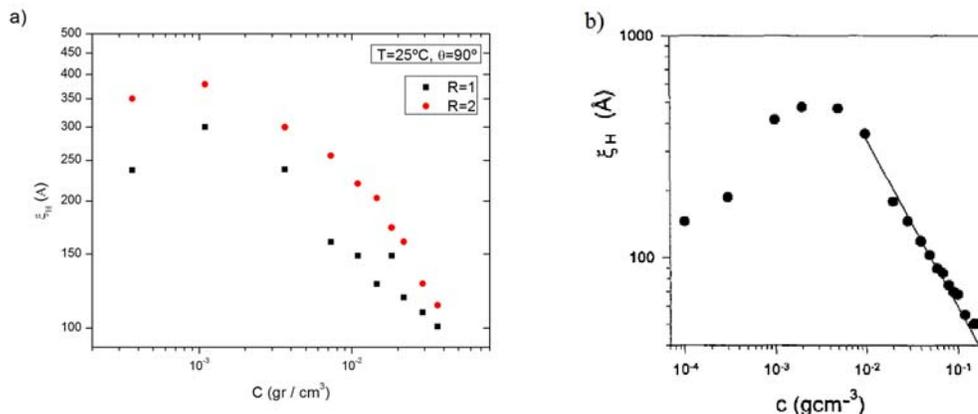


Figura 5.9: Comparación del comportamiento obtenido para  $\xi_H$  respecto a  $C$ : a) datos experimentales de este trabajo y b) gráfica de la referencia [18] para el sistema de CTAB y bromuro de potasio con  $[\text{KBr}]=0.5\text{M}$  y  $T=33.2^\circ\text{C}$ .

Como  $\xi_H$  es proporcional a  $\tau$ , es de esperarse que las gráficas para  $\xi_H$  sean cualitativamente similares a las de  $\tau$ . Esto efectivamente puede observarse al comparar las gráficas 5.8a y 5.4a. Así que nuevamente se encuentra que  $\xi_H$  tiende a decrecer conforme aumenta  $C$  y el comportamiento respecto de  $R$  es ligeramente creciente para los resultados en la gráfica 5.4b.

En cuanto al comportamiento respecto a las variaciones de  $\theta$ , puede observarse en la gráfica 5.8c que no hay un cambio significativo de  $\xi_H$  ante el cambio del ángulo de detección.

Retomando el comportamiento de  $\xi_H$  respecto a  $C$  y  $R$ , en las figuras 5.9 y 5.10 aparecen nuevamente las gráficas 5.8a y b, ahora en escala logarítmica y con cambio de unidades donde fue necesario, con la finalidad de mostrar que el comportamiento encontrado corresponde cualitativamente al reportado por otros autores. En particular, la figura 5.9 muestra una gráfica de la referencia [18] para el sistema de CTAB y bromuro

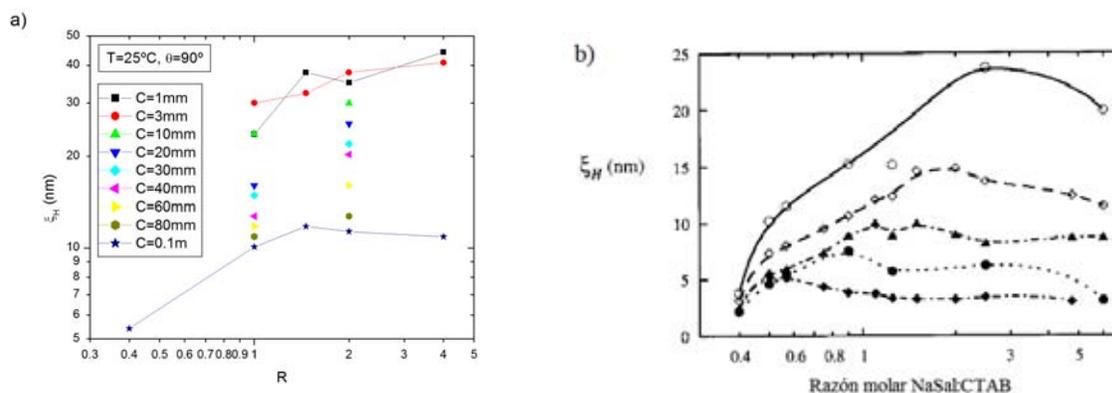


Figura 5.10: Comparación del comportamiento obtenido para  $\xi_H$  respecto a  $R$ : a) datos experimentales de este trabajo y b) gráfica de la referencia [22] donde se muestran los valores de  $\xi_H$  para cinco concentraciones de CTAB:  $\circ$  0.02M ( $\approx$  20mm),  $\diamond$  0.05M ( $\approx$  50mm),  $\blacktriangle$  0.1M ( $\approx$  0.1m), 0.2M y  $\blacklozenge$  0.5M.

de potasio (KBr). En dicha referencia se argumenta que  $\xi_H$  es proporcional al tamaño de malla de la red que forman las micelas tubulares flexibles (que se denotó como  $\xi$  en el capítulo 3), y que por tanto,  $\xi_H$  decrece conforme crece  $C$  debido a que a mayores concentraciones de tensoactivo la red es más cerrada. Comportamientos similares se reportan también por Amin et al. en la referencia [22] y por Berlepsch et al. en la referencia [21]. En este trabajo, para el análisis de  $\xi_H$ , se tomará en cuenta el límite a concentración cero.

Antes de pasar a dicho análisis, en la figura 5.10, la comparación de los valores obtenidos se hace con una gráfica tomada de la referencia [22], en la que tampoco establecen una relación clara entre el comportamiento de  $\xi_H$  y el cambio de  $R$ .

### 5.5.1. Radio hidrodinámico a concentración cero.

Como se mencionó en la sección 4.6.2, los valores de  $\xi$  que se obtienen para muestras a distintas concentraciones se ven afectados por las interacciones hidrodinámicas en el sistema, las cuales se acentúan conforme se incrementa la concentración. Para eliminar dichos efectos se calcula el valor de  $\xi$  a partir del coeficiente de difusión en el límite a concentración cero (de CTAB),  $D_0$ :

$$\xi_H^0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}. \quad (5.3)$$

A partir de los coeficientes de difusión a límite  $C \rightarrow 0$  que se mostraron en la tabla 2 de la sección 5.4, se calculó el valor del radio hidrodinámico para los sistemas de micelas tubulares flexibles estudiados. En la tabla 3 se presentan los valores de  $\xi_H^0$  para cada colección de datos con  $R$  fija.

	<b>R=1</b>	<b>R=1.46</b>	<b>R=2</b>	<b>R=7.3</b>	<b>R=36.4</b>
$\xi_H^0$ (nm)	$33 \pm 2$	$38 \pm 3$	$34 \pm$	$28 \pm 1$	$31 \pm 1$

Tabla 3.

Nuevamente la variación de  $R$  no genera una tendencia clara en el comportamiento de  $\xi_H^0$ .

Si las partículas dispersoras estudiadas con la técnica DDL son esféricas, el radio hidrodinámico obtenido corresponde al radio de las partículas. Sin embargo, en el caso de interés las partículas dispersoras son estructuras elongadas y flexibles para las que el radio hidrodinámico  $\xi_H^0$  es un efecto de la forma de las estructuras y del disolvente en que se encuentran. La pregunta inmediata que surge es si es posible relacionar los valores de  $\xi_H^0$ , obtenidos con la técnica DDL, con los tamaños característicos de las micelas tubulares flexibles del sistema estudiado. Para responderla, se optó por modelar las

estructuras micelares flexibles como una cadena tipo caminata aleatoria, cuya descripción se presenta en la siguiente sección. Los resultados que se obtuvieron para los radios asociados al modelo se comparan con las mediciones experimentales.

### Modelo de caminata aleatoria

La estructura de una micela tubular flexible se aproximó con un modelo simple tipo caminata aleatoria. Éste consistió en suponer a la micela como una cadena de  $N$  segmentos unidos, cada uno de longitud  $b_0$ , orientados de manera aleatoria en tres dimensiones (figura 5.11) [31].

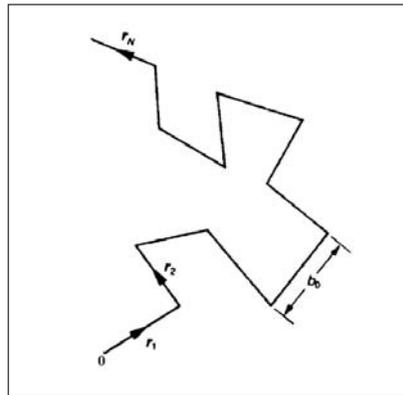


Figura 5.11: Modelo de cadena tipo caminata aleatoria. Los vectores  $\mathbf{r}_i$  señalan la posición de la  $i$ -ésima unión de los segmentos, respecto a la unión anterior,  $i - 1$ .

Para una cadena semiflexible modelada como caminata aleatoria, el tamaño del segmento o “paso” es la llamada *longitud de Khun*,  $l_K$ , que es dos veces la longitud de persistencia,  $l_K = 2l_p$  [3]. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 5.12.

De mediciones hechas por SANS, según la referencia [1], para muestras con concentración de CTAB de 5.5mM, medidas a temperatura ambiente, la razón entre la longitud de contorno total y la longitud de persistencia,  $L/l_p$ , es de 10 para  $R = 7.3$  (con  $l_p = 38nm$ )

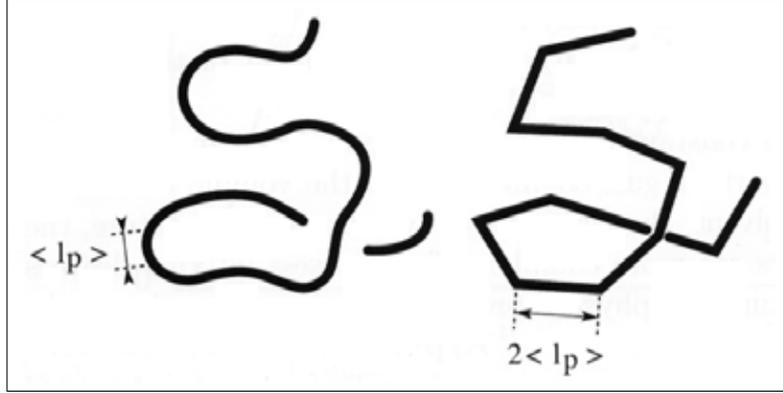


Figura 5.12: Analogía entre la configuración de una estructura tubular flexible y la modelación de la misma como una cadena tipo caminata aleatoria con tamaño de paso  $2l_p$  [3].

y de 40 para  $R = 36.4$  (con  $l_p = 36nm$ ). En el modelo de cadena tipo caminata aleatoria el numero de pasos para los dos casos citados sería  $N = 5$  y  $N = 20$ , respectivamente.

Para una cadena tipo caminata aleatoria, se pueden definir radios asociados a la cadena para caracterizarla, por ejemplo:

- **Radio de giro,  $R_g$ .** Se define como la distancia cuadrática media entre todos los pares de segmentos en la cadena [31]:

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle,$$

donde  $\mathbf{R}_i$  representa la posición de la unión  $i$ -ésima. A la cantidad  $R_g^2$  se le llama radio de giro cuadrático medio porque puede reescribirse como:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{cm})^2 \rangle, \quad (5.4)$$

donde  $\mathbf{R}_{cm}$  es la posición del centro de masas de la cadena:

$$R_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i.$$

- **Radio de esfera efectiva,  $R_{ee}$ .** Se define como el radio que tendría una esfera cuyo radio de giro corresponde con el valor obtenido de la ecuación (5.4):

$$R_g^2 = \frac{\int_0^{R_{ee}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^2 dv}{\int_0^{R_{ee}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi dv}, \quad (5.5)$$

con  $dv = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr$ . Puede mostrarse que estos radios se relacionan como:

$$R_{ee} = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g. \quad (5.6)$$

- **Radio hidrodinámico,  $R_H$ .** Por un lado se define como el radio que aparece en el coeficiente de Stokes, que se ha denotado como  $\xi_H$ , y por otro lado, admite una definición teórica [32]:

$$\frac{1}{R_H} \equiv \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle, \quad (5.7)$$

donde  $r_{ij}$  denota la distancia entre las uniones  $i$  y  $j$  de la cadena, y los paréntesis angulares representan un promedio de ensamble.

Cabe aclarar que el modelo utilizado no toma en cuenta efectos de volumen excluido, es decir, no toma en cuenta que en caso de cruce entre segmentos se tienen restricciones de ocupación en la micela real. Esta suposición se consideró válida por ser las cadenas de un número de segmentos relativamente pequeño, con lo cual la probabilidad de cruce es pequeña.

Como los valores de interés de  $N$  corresponden a un número pequeño de pasos, no pueden utilizarse las aproximaciones usuales para  $N \gg 1$  que permiten escribir una relación sencilla para el radio de giro cuadrático medio de la cadena. Se optó por la utilización de un programa escrito en Matlab para generar configuraciones de cadenas aleatorias para valores de  $N$  en el intervalo de interés y obtener los radios definidos anteriormente promediando sobre las configuraciones.

Para cada  $N$ , el programa genera los vectores correspondientes a las uniones en la cadena,  $\mathbf{R}_i$  (respecto del origen 0) utilizando un pseudogenerador de números aleatorios. Además, calcula el radio de giro, radio de esfera efectiva y radio hidrodinámico de la cadena, como se definieron anteriormente. Esto se repite hasta obtener 100,000 configuraciones posibles de cadenas tipo caminata aleatoria y finalmente se calculan valores promedio de los radios sobre el número de configuraciones. En la tabla 4 se aparecen los valores de la tabla 3 escalados por la longitud de Kuhn, tomando como longitud de persistencia el valor de  $38nm$  de la referencia [1].

	<b>R=1</b>	<b>R=1.46</b>	<b>R=2</b>	<b>R=7.3</b>	<b>R=36.4</b>
$\xi_H^0/l_K$	0.43	0.50	0.45	0.36	0.41

Tabla 3.

En la figura 5.13 se muestran con símbolos abiertos los valores calculados en la simulación para los radios de las ecuaciones 5.4, 5.6 y 5.7, escalados con la longitud de Kuhn. Para investigar si los radios hidrodinámicos obtenidos por DDL se encuentran en el orden de magnitud de alguno de estos radios, en la misma gráfica, con símbolos cerrados aparecen los valores de  $\xi_H^0/l_K$  de la tabla 4 correspondientes a  $R = 7.3$  y  $36.4$ .

Como se observa en la gráfica 5.13, los valores de los radios obtenidos por DDL están por debajo de los radios calculados con la simulación, que corresponden a modelos de micelas tubulares flexibles de tamaños en el orden de las micelas de las muestras estudiadas.

Las razones de esta discrepancia pueden atribuirse a la sencillez del modelo propuesto para la simulación, pero también al tipo de coeficiente de arrastre con que se calculó el radio hidrodinámico de las mediciones, pues es válido para partículas esféricas. Para las micelas tubulares flexibles que se encuentran en régimen diluido, como las que son

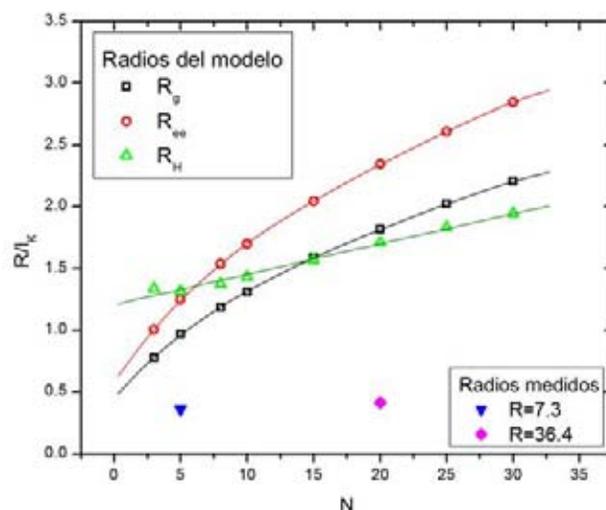


Figura 5.13: En símbolos abiertos se presentan los radios obtenidos por simulación para cadenas tipo caminata aleatoria de  $N$  segmentos, escalados por la longitud de Khun. Con símbolos sólidos se muestran los radios hidrodinámicos  $\xi_H^0/l_K$  de la tabla 4 para las razones molares  $R = 7.3$  y  $36.4$ . Según la referencia [1], para dichas razones molares los números de segmentos de la cadena son de  $N = 5$  y  $20$ , respectivamente.

de interés en la discusión de esta sección, se tiene el caso mostrado en la figura 5.14a. Durante el movimiento traslacional de este tipo de estructuras, el disolvente puede penetrar en los huecos formados en las curvas de la cadena causando efectos en el coeficiente de arrastre del sistema. Para una estructura más densa, como la mostrada en la figura 5.14b, el disolvente rodea la estructura y entonces el coeficiente de arrastre se aproxima al de una esfera. El efecto de estas dos situaciones en los radios hidrodinámicos medidos en cada caso, según la referencia [12], se muestra también en la figura 5.14, donde  $\rho$  es la razón entre el radio de giro y el radio hidrodinámico.

En la referencia [33], Edwards et al. estudian el comportamiento del coeficiente de

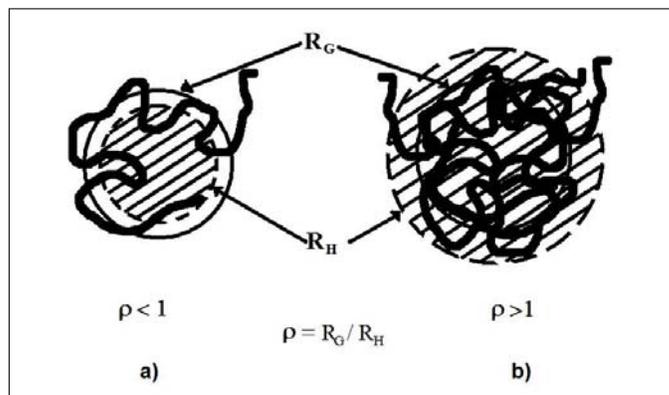


Figura 5.14: Efecto del disolvente en el radio hidrodinámico de estructuras elongadas flexibles. Comparación entre una estructura tipo cadena flexible abierta y una estructura entrelazada con el mismo radio de giro.

difusión de cadenas poliméricas en disolución, escribiendo de manera general, para el coeficiente de arrastre:

$$\zeta = c_b 6\pi\eta b, \quad (5.8)$$

donde  $b = (\langle r^2 \rangle / N)^{1/2}$ , siendo  $\langle r^2 \rangle$  la distancia cuadrática media entre el inicio y el final de una cadena de  $N$  segmentos, y  $c_b$  un coeficiente que en la referencia en cuestión se obtiene para cada sistema de interés (con valor cercano a 0.5).

Así pues, una corrección que podría disminuir discrepancia encontrada en la comparación de la gráfica 5.13 podría ser la selección o cálculo de un coeficiente de arrastre apropiado para el sistema estudiado.

Llama la atención, por otro lado, el hecho de que el valor de los radios hidrodinámicos obtenidos,  $\xi_H^0$ , se encuentra más bien cercano a la longitud de persistencia reportada para este sistema en la referencia [1]. Sin embargo, se carecen de las herramientas para establecer una relación formal entre ambas cantidades.

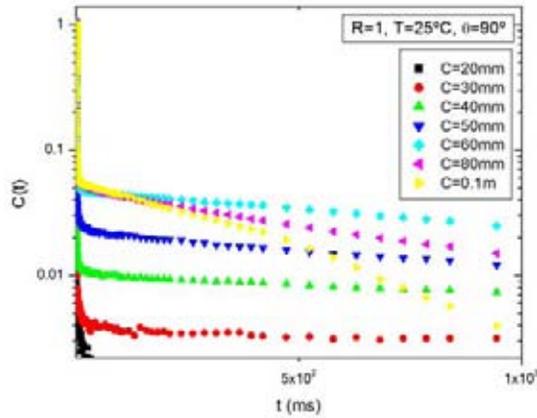


Figura 5.15: Gráfica semilogarítmica de la función de correlación para muestras con  $R = 1$  a varias concentraciones de CTAB.

## 5.6. Tiempo de caída del modo lento, $\tau_s$

Como se ha observado, para ciertas concentraciones aparece una segunda caída en la función de correlación. El tiempo característico de este llamado *modo lento* se denotará como  $\tau_s$ . Para calcular  $\tau_s$  se dibujaron las funciones de correlación en una gráfica semilogarítmica, como la que se muestra en la figura 5.15. En este tipo de gráfica, la segunda caída aparece como una recta en la parte final de la función de correlación  $C(t)$ . Los puntos pertenecientes a dicha recta fueron a los que se hizo un ajuste para encontrar  $\tau_s$ .

Buhler et al., en la referencia [18], toman este mismo criterio para hacer un ajuste de cuatro tiempos característicos del modo en cuestión. Para el análisis de los datos en el presente trabajo se decidió tomar el ajuste a un solo exponencial, dado que no hay un modelo que sustente la elección de uno u otro ajuste.

Debido a la baja amplitud del segundo modo, el ajuste del mismo resultó mediana-

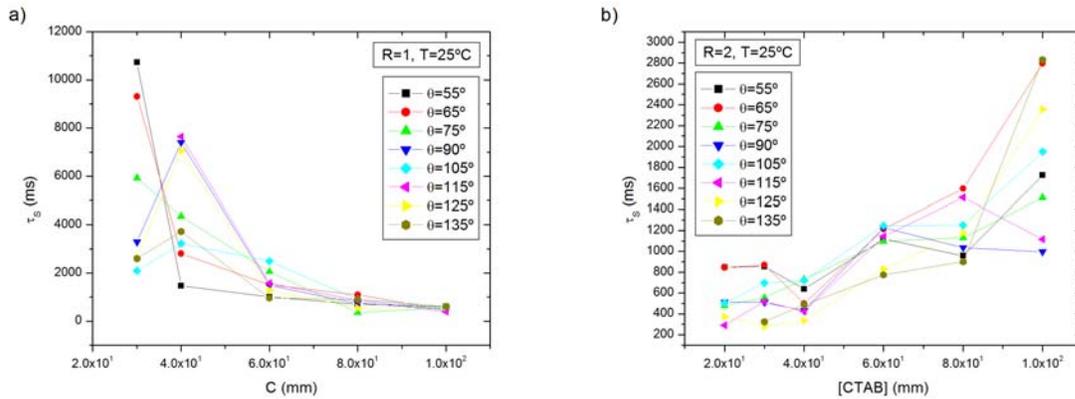
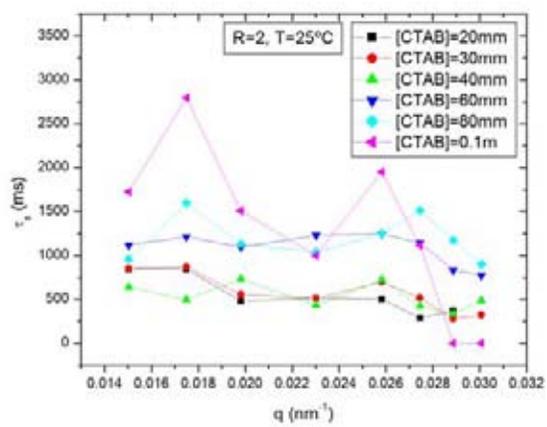


Figura 5.16: Resultados para  $\tau_s$  en función de la concentración de tensoactivo.

mente robusto ante cambios en la elección del número de puntos a considerar. En los casos en que fue notable la dependencia entre el número de puntos tomados en el ajuste y su resultado, se optó por omitir éstos últimos por considerarse poco confiables.

En la figura 5.16 se muestran los resultados para  $\tau_s$  en función de la concentración de CTAB, los cuales se encuentran en el orden de segundos. En la gráfica 5.16a, que corresponde a las muestras con  $R = 2$ , se observa el decrecimiento de  $\tau_s$  conforme aumenta  $C$  para la mayoría de las mediciones. Lo opuesto ocurre para las muestras con  $R = 1$ , figura 5.16b. No se encontró que el comportamiento de  $\tau_s$  fuera predecible ante cambios de  $C$  para diferentes valores de  $R$ . Esto tiene correspondencia con los resultados que se presentan para  $\tau_s$  en la referencia [22].

Finalmente, en cuanto al comportamiento angular de  $\tau_s$ , en la figura 5.17 se muestra que  $\tau_s$  es prácticamente independiente de  $q$ , salvo en el caso de la muestra más concentrada,  $C = 0.1\text{m}$ . Un comportamiento independiente de  $q$  para el modo lento es el que se reporta en la literatura [15, 18, 21, 22].

Figura 5.17: Resultados para  $\tau_s$  en función de  $q$ .

# Capítulo 6

## Conclusiones

Como prueba inicial del desarrollo experimental del trabajo se hicieron mediciones de DDL en sistemas monodispersos de partículas esféricas de látex de tamaño conocido. Los resultados obtenidos se analizaron por tres métodos diferentes, obteniéndose en todos los casos una comparación favorable con el radio de las partículas reportado por el fabricante. Con estos primeros experimentos se pudo comprobar el poder de la técnica de DDL y que la conexión entre la teoría y la realización experimental es consistente. Se concluyó que el montaje estaba aceptablemente realizado, lo que permitió proceder a realizar los experimentos en el sistema acuoso de CTAB/NaSal.

Las conclusiones de los resultados para las muestras micelares se presentan a continuación organizándolas en términos de las propiedades de las muestras y las condiciones experimentales que se variaron en las mediciones.

- **Efecto de la concentración de CTAB.** Como se dijo en el capítulo 3, cuando se tiene un sistema de micelas tubulares flexibles y se incrementa la concentración del tensoactivo, éstas empiezan a traslaparse. En los experimentos de DDL realizados esto se vio reflejado en la función de correlación, que para las muestras más diluidas presenta una sola caída característica, mientras que para concentraciones

entre 20 y 30 mm comienza a observarse una segunda caída que se sostiene para concentraciones mayores. El tiempo de caída en el régimen diluido se asocia a un coeficiente de difusión traslacional, como pudo verificarse. El modo lento, según la literatura ([1, 2]) se debe al acoplamiento entre fluctuaciones en la concentración y la viscoelasticidad del sistema, aunque no se realizó una investigación a profundidad para esta segunda caída.

El valor del tiempo característico del modo rápido decrece conforme  $C$  aumenta, y entonces  $D$  decrece. Para despreciar el efecto de las interacciones hidrodinámicas entre las micelas en el coeficiente de difusión, se tomó su límite a concentración cero.

El radio hidrodinámico obtenido a partir del coeficiente de difusión aparente decrece conforme  $C$  aumenta. A partir del coeficiente de difusión a límite  $C \rightarrow 0$ , se calculó un radio hidrodinámico que se interpretó como propiedad del sistema,  $\xi_H^0$ . Se comparó el resultado con los radios hidrodinámicos teóricos para modelos de cadenas tipo caminata aleatoria, encontrándose una concordancia poco favorable.

Como se discutió en la sección 5.5.1, las razones de la discrepancia en la comparación entre ambos radios hidrodinámicos (el teórico y el experimental), es atribuible en parte a la sencillez del modelo propuesto para la simulación. Aunque otra corrección que podría disminuir la discrepancia encontrada, podría ser la selección o cálculo de un coeficiente de arrastre apropiado para el sistema estudiado.

En cuanto al modo lento, por otro lado, cabe aclarar que el ajuste del mismo resultó medianamente robusto ante cambios en la elección del número de puntos a considerar. Debido a esto se optó por buscar un solo tiempo característico para

---

dicho modo, sin entrar en mayor detalle de su interpretación.

- **Efecto de la razón molar  $NaSal : CTAB$ .** Se encontró que el comportamiento de las cantidades estudiadas ante cambios de razón molar  $R$  coincidente con el reportado en otros estudios. Para el estudio hecho con técnicas de SANS, según la referencia [1], se encuentra que el incremento de  $R$  causa un claro aumento en la longitud de contorno de las micelas (para el intervalo de  $R = 1.46$  a  $36.3$ ).
- **Efecto de la temperatura.** En cuanto a la variación de la temperatura, no se encontraron cambios cualitativos relevantes en la función de correlación para el intervalo estudiado, siendo además los cambios cuantitativos relativamente pequeños.
- **Efecto del ángulo de detección.** Los experimentos que se realizaron cambiando el ángulo de detección permitieron establecer que el modo rápido de la función de correlación corresponde a una difusión básicamente traslacional.

Se encontró además que mientras que el modo rápido tiene un tiempo característico inversamente proporcional a  $q^2$ , el tiempo del modo lento fue prácticamente independiente de  $q$ , para la mayor parte de las muestras. Este comportamiento coincide con el reportado en la literatura.

Como conclusión general del trabajo realizado, puede decirse que se logró realizar un análisis sistemático del efecto que la concentración de tensoactivo, la razón molar  $NaSal : CTAB$ , la temperatura y el ángulo de detección, tienen en las cantidades más importantes que pueden medirse y calcularse en un experimento de DDL, para el sistema de micelas tubulares flexibles formadas en un medio acuoso con CTAB y NaSal. En la

mayoría de los casos se reprodujo el comportamiento reportado en la literatura.

Modelando las micelas tubulares flexibles como una cadena tipo caminata aleatoria, se utilizó un programa de simulación para generar configuraciones de cadenas y sus radios característicos promedio, con la finalidad de establecer alguna relación entre éstos y el radio hidrodinámico obtenido por DDL. Sin embargo, no fue posible establecer una relación entre el radio hidrodinámico obtenido por DDL y las dimensiones relevantes en el sistema micelar. La interpretación del radio  $\xi_H^0$ , de hecho requiere de más trabajo para su interpretación, pues se encontró en el orden de magnitud de la longitud de persistencia reportada para las micelas del sistema en cuestión. Si bien esto resultó llamativo, no se encontró argumento teórico para establecer alguna interpretación que relacionara dichas cantidades.

Como trabajo a futuro y como continuación de las mediciones realizadas, quedaría investigar la forma del coeficiente de arrastre apropiado para el sistema, así como complementar los resultados obtenidos por DDL con la realización de experimentos con otras técnicas, como podrían ser dispersión de rayos X a ángulos pequeños, dispersión estática de luz, dispersión de onda difusa, etc.

# Bibliografía

- [1] J. F. Berret, en *Molecular Gels, Materials with Self-Assambled Fibrillar Networks* (Eds. R. G. Weiss, P. Terech). Springer Netherlands (2006).
- [2] S. Ezrahi, E. Tuval, A. Aserin, *Properties, main applications and perspectives of worm micelles*, Adv. Colloid Interface Sci. **128-130**, 77-102 (2006).
- [3] C. Taupin, G. Porte, en *Soft Matter Physics* (Eds. M. Daoud, C. E. Williams). Springer (1999).
- [4] P. A. Hassan, S. R. Raghavan, E. W. Kaler, *Microstructural changes in SDS induced by hydrotropic salt*, Langmuir **18**, 2543-2548 (2002).
- [5] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*. J. Wiley & Sons Inc. (1976).
- [6] N. C. Ford, Jr., en *Dynamic Light Scattering. Applications of photon correlation spectroscopy* (Ed. R. Pecora). Plenum Press (1985).
- [7] P. N. Pusey, J. M. Vaughan, en *Dynamic Light Scattering* (Ed. W. Brown), p. 48. Cambridge (1993).
- [8] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* 3a. ed. J. Wiley & Sons Inc. (1998).
- [9] B. Chu, *Laser Light Scattering*. Academic Press (1974).

- 
- [10] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Fluid M-echanics*, 2a. ed. Pergamon Press (1987).
- [11] N. H. March, M. P. Tosi, *Atomic Dynamics in Liquids*. Dover Publications, Inc. (1991).
- [12] W. Burchard, en *Dynamic Light Scattering* (Ed. W. Brown.) Oxford Science Publications. 439 (1993).
- [13] J. Delgado, R. Castillo, *Shear-induced structures formed during thixotropic loops in dilute worm-micelle solutions*, J. Colloid and Interface Sci. **312**, 481-488 (2007).
- [14] L. J. Magid, *The surfactant-polyelectrolyte analogy*, J. Phys. Chem. B **102**, 4064-4074 (1998).
- [15] P. A. Hassan, J. Narayanan, C. Manohar, *Vesicles and worm-like micelles: Structure, dynamics and transformations*, Current Sci. **80**, No. 8 (2001).
- [16] H. von Berlepsch, H. Dautzenberg, G. Rother, J. Jäger, *An investigation of the micellar phase of sodium sulfopropyl octadecyl maleate in aqueous sodium chloride solutions by light scattering techniques. Evidence of nearly rodlike micelles*, Langmuir **12**, 3613-3625 (1996).
- [17] J. Galván-Miyoshi, J. Delgado, R. Castillo, *Diffusing wave spectroscopy in maxwellian fluids*, Eur. Phys. J. E **26**, 369-377 (2008).
- [18] E. Buhler, J. P. Munch, S. J. Candau, *Dynamical properties of wormlike micelles: A light scattering study*, J. Phys. II France **5**, 765-787 (1995).
- [19] H. Rehage, H. Hoffmann, *Rheological properties of viscoelastic surfactant systems*, J. Phys. Chem. **92**, 4712 (1993).

- [20] G. Garg, P. A. Hassan, S. K. Kulshreshtha, *Dynamic light scattering studies of rod-like micelles in dilute and semi-dilute regime*, Colloids and Surfaces A **275**, 161-167 (2006).
- [21] H. von Berlepsch, L. Harnau, P. Reineker, *Persistence length of wormlike micelles from dynamic light scattering*, J. Phys. Chem. B **102**, 7518-7522 (1998).
- [22] S. Amin, T. W. Kermis, R. M. van Zanten, S. J. Dees, J. H. van Zanten *Concentration fluctuations in CTAB/NaSal solutions*, Langmuir **17**, 8055-8061 (2001).
- [23] V. Aboites, *LASERES, una introducción* Ed. CIO (1991).
- [24] L. Mandel, E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*. Cambridge University Press (1995).
- [25] P. Stepanek, en *Dynamic Light Scattering* (Ed. W. Brown). Oxford Science Publications. 177 (1993).
- [26] Koppel, D. E. *Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants*, J. Chem. Phys. **57** 4814 (1972).
- [27] A. N. Tikhonov, *Solution of incorrectly formulated problems and the regularization method*, Sov. Math. **4**, 1035 (1963).
- [28] S. W. Provencher, *CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations*, Computer Phys. Comm. **27**, 213 (1982).
- [29] T. Sato, Y. Einaga, *Dynamic light scattering from non-entangled wormlike micellar solutions*, Langmuir **24**, 57-61 (2008).

- 
- [30] S. Yoshimura, S. Shirai, Y. Einaga, *Light-scattering characterization of the worm-like micelles of hexaoxyethylene dodecyl  $C_{12}E_6$  and hexaoxyethylene tetradecyl  $C_{14}E_6$  ethers in dilute aqueous solution*, J. Phys. Chem. B **108**, 15477-15487 (2004).
- [31] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press, Oxford (1986).
- [32] J. Des Cloizeaux, G. Jannink, *Polymers in solution, their modelling and structure*. Clarendon Press (1990).
- [33] C. J. C. Edwards, D. Rigby, R. F. T. Stepto, *Kirkwood-Riseman interpretation of the diffusion behavior of short polymer chains in dilute solution*, Macromolecules **14**, 1808-1812 (1981).