

003 68 3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARACTERIZACION DE POLIMEROS
ZWITTERIONICOS
POR MEDIO DE RAYOS-X

T E S I S
Que para obtener el Grado Académico de
MAESTRO (FISICA DE MATERIALES)
p r e s e n t a
Fis. Raúl Montiel Campos

Director y Codirectora de Tesis:
Dr. Octavio Manero Brito: Dra. Judith Ma. de Lourdes
Cardoso Martínez

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INTRODUCCION

1

CAPITULO I

I. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA DISPERSION DE ONDAS ELECTROMAGNETICAS.

- I.1.- Teoría de Mie y la Fórmula de Rayleigh. 6
- I.2.- Fórmula de Rayleigh y Dispersión de Thomson para un electrón. 8
- I.3.- Teoría general de Dispersión de Rayos-X. 9
- I.4.- Factor de estructura y Función de Paterson. 21

CAPITULO II

II. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA DISPERSION A BAJO ANGULO (SAXS).

- II.1.- Ecuación de Zernike-Prins y la Fórmula de Rayleigh. 27
- II.2.- Teoría de Porod, Debye, Anderson y Brumberger. 36
- II.3.- Aproximación de Guinier, Radio de Giro. 53

CAPITULO III

III. SINTESIS Y CARACTERIZACION

- III.1.- Antecedentes de los Polímeros zwitterionicos. 57
- III.2.- Estructura Química de Polímeros Zwitteriónicos 57
- III.3.- Síntesis de Copolímeros y N-Oxidos. 60
- III.4.- Caracterización Físico-Química. 61

CAPITULO IV

IV. TECNICAS EXPERIMENTALES

| | |
|---|-----------|
| IV.1.- Preparación de las Muestras. | 63 |
| IV.2.- Técnica de Difracción de Rayos-X a ángulo grande, "WAXS". | 64 |
| IV.3.- Técnica de Dispersión de Rayos-X a Bajo Angulo. | 67 |

CAPITULO V

v. - RESULTADOS Y DISCUSION

| | |
|--|-----------|
| V.1.- Resultados y Discusión del Análisis WAXS. | 68 |
| V.2.- Resultados y Discusión del Análisis SAXS. | 78 |

| | |
|---------------------|-----------|
| CONCLUSIONES | 84 |
|---------------------|-----------|

| | |
|-------------------|-----------|
| APENDICE A | 88 |
|-------------------|-----------|

| | |
|-------------------|-----------|
| APENDICE B | 91 |
|-------------------|-----------|

| | |
|-------------------|-----------|
| APENDICE C | 92 |
|-------------------|-----------|

| | |
|---------------------|------------|
| BIBLIOGRAFIA | 101 |
|---------------------|------------|

INTRODUCCION

Es indudable que en las últimas décadas, el desarrollo de las técnicas modernas de espectroscopía han hecho posible el avance de la investigación en materiales. La necesidad de relacionar tanto la estructura microscópica como la conformación química con las propiedades macroscópicas que presentan los materiales, ha sido uno de los temas de investigación de mayor interés desde los primeros estudios espectroscópicos del siglo pasado. En lo que respecta a las técnicas de rayos-x, desde los primeros trabajos de Rayleigh en 1881 y Laue en 1912, las publicaciones de Kratky y Porod en la década de los cincuentas hasta las últimas investigaciones de Guinier en 1963; la dispersión de Rayos-X ha demostrado su gran utilidad en la determinación de la estructura de la materia. La búsqueda del tipo de estructura de sustancias orgánicas e inorgánicas en solución, fundido o estado sólido ha sido una meta buscada tanto por físicos como por químicos. La determinación del tipo de estructuras, junto con la identificación e interpretación de las propiedades físicas y químicas de los sistemas estudiados, permite establecer su interrelación, incrementando de esta manera tanto el conocimiento básico de la materia, como el mejoramiento de los procesos de síntesis y las propiedades macroscópicas de los materiales.

Diversas técnicas espectroscópicas y analíticas se emplean con éxito para el conocimiento, estructura y composición de materiales poliméricos, entre las mas favorecidas podemos considerar las espectroscopias IR, UV, RAMAN, NMR,EPR, ESPECTROSCOPIA DE MASA, etc, las técnicas analíticas GPC, DTA, VISCOSIMETRIA, etc.

Dentro de los materiales poliméricos, se ha demostrado [1] que los sistemas tipo "zwitteriónico" tienen una serie de propiedades y características que los hacen de gran interés tanto por su estructura química como por su aplicación potencial. En dicha estructura, se tienen sus cargas en el mismo grupo de la cadena principal unidas por enlaces covalentes, a diferencia de los polielectrolitos que tienen cargas eléctricas distribuidas a lo largo de la cadena principal unidas por enlaces iónicos; Lo peculiar de este tipo de estructura y la relativa facilidad de síntesis de las poli(sulfobetáfnas) permite variar el contenido iónico y la obtención tanto de copolímeros como de homopolímeros. El resultado de esto es un método en la cual se puede tener una estructura química única que permite que estos materiales tengan una serie de propiedades muy interesantes. Se sabe [2], que estos materiales tienen propiedades conductivas, floculativas (neutralización de cargas eléctricas con sales de metales) y viscoelásticas (viscosidad intrínseca dependiente del contenido iónico), las cuales sugieren la aplicación potencial de los mismos en campos tan diversos tales como la aplicación en sistemas de conducción eléctrica (pilas secas) y piezoeléctricos, su uso como medio viscoelástico en la recuperación terciaria de petróleo (aprovechando su solubilidad en soluciones acuosas de sales de sodio) y el tratamiento de aguas residuales, entre otros.

Algunos materiales de tipo "zwitteriónico" han sido sintetizados por la Dra. Judith Cardoso y colaboradores, inicialmente en el Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM, y posteriormente en el Área de Polímeros de la UAM-I [3][4]. Se ha colaborado en algunos aspectos de la caracterización de estos polímeros (viscosimetría, GPC, etc.). Sin embargo, debido a que se detectó, en estudios preliminares que la relación entre la morfología y algunas propiedades de este tipo de materiales son de una

importancia fundamental; en esta tesis, se presenta la "Caracterización de Polímeros Zwitteriónicos por medio de Rayos-x".

No obstante, el interés en lo referente a su aplicación potencial, las Poli(sulfobetainas) no han sido lo suficientemente estudiadas, por lo que mucho del conocimiento básico y tecnológico sobre estos materiales y en general sobre los "zwitteriones" que poseen altas constantes dieléctricas (entre 5 y 100 a diferencia de polímeros normales con constantes de entre 3 y 8), es todavía un terreno en extremo fértil para la investigación en el campo de los polímeros y macromoléculas.

El presente estudio tiene como objeto la caracterización morfológica de algunos polímeros "zwitterionicos" por medio de dispersión Rayos-X a ángulo grande (WAXS) y a bajo ángulo (SAXS). Se considera que, es necesario exponer brevemente y en términos muy generales, algunas consideraciones de carácter teórico relacionadas a la dispersión de ondas electromagnéticas en general, y en particular, a la dispersión de Rayos-X (CAP. I). Se discute la teoría las partes más relevantes de la técnica de dispersión de rayos-x a ángulo pequeño "SAXS" y las leyes de aproximación de Porod y Guinier. Se hacen consideraciones de la dispersión de rayos-x a ángulo grande (WAXS), el método de Ruland, para la determinación del grado de cristalinidad [5] y el uso de la ecuación de Scherrer para la estimación del tamaño de los cristales [6] (CAP. II). Se presenta el aspecto físico-químico del trabajo en el cual se exponen algunos aspectos de la síntesis y caracterización de los polímeros zwitteriónicos, copolímeros POLI (DMAEM) y los N-óxidos, los cuales presentaron una estructura interesante con interacciones eléctricas tipo dipolo-dipolo entre los contra-iones y tipo ión-dipolo entre el

polímero y la sal adicionada (CAP. III). Finalmente, se presenta la parte experimental, los resultados obtenidos en el presente estudio y conclusiones de la morfología de los materiales estudiados (CAP. IV). En el **APENDICE A** se establecen algunas de las expresiones empleadas en el programa de computación para el procesamiento de datos (FFSAXS) gentilmente proporcionado por el Profesor C.G. Vonk [7] ¹. En el **APENDICE B** se presentan ciertas relaciones entre las transformadas de Fourier y de sus productos y en el **APENDICE C** se discute brevemente algunos de los mecanismos y las teorías de mayor relevancia en conducción eléctrica, en relación a sólidos y materiales poliméricos.

¹ En el Apéndice A se describe el programa principal y las subrutinas mas importantes del programa del Dr. Vonk.

CAPITULO I

I. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA DISPERSION DE ONDAS ELECTROMAGNETICAS.

Es posible considerar a la teoría de dispersión de Rayos-X como un caso particular de la teoría general de la dispersión de ondas electromagnéticas por la materia, puesto que estableciendo los parámetros, aproximaciones y consideraciones adecuadas, se puede reducir la Teoría General de la Dispersión por una Esfera (teoría de Mie), a la expresión de la dispersión de Rayleigh [8], y de ésta, derivar la fórmula de Thompson para la dispersión de Rayos-X por un electrón. También resulta de gran importancia desde el punto de vista básico, el desarrollo de las relaciones que permiten obtener de la expresión de Rayleigh, en términos de los índices de refracción del medio (n), a una expresión en función de los cambios o fluctuaciones de la densidad electrónica de la materia (ecuación de Zernike-Prins). Dicho lo anterior, se puede decir que la Dispersión de Luz (DL) y la Dispersión de Rayos-X a Bajo Angulo (SAXS), son dos técnicas analíticas de las inhomogeneidades de un medio, las cuales se pueden considerar una como complemento de la otra en función de las dimensiones de las inhomogeneidades antes mencionadas, es decir dimensiones en los intervalos $DL = 4000 - 6000 \text{ \AA}$, $SAXS = 100 - 5000 \text{ \AA}$. Debido a que la técnica SAXS fue la que se empleó en el estudio morfológico, se pondrá mayor énfasis en la discusión de los conceptos y relaciones de la teoría SAXS.

1.1.- Teoría de Mie y la Fórmula de Rayleigh.

Ya que muchos de los conceptos físicos y matemáticos de la teoría de Mie están ampliamente discutidos en la literatura [9], se hará uso de resultados ya establecidos para la dispersión de ondas electromagnéticas por una esfera, en el planteamiento de la de la fórmula de Rayleigh.

Se puede demostrar refiriéndonos a la dispersión de ondas electromagnéticas por una esfera, que para una onda viajando en la dirección z con el vector eléctrico polarizado en el eje x , las intensidades de la radiación dispersada en una dirección definida por los ángulos θ y ϕ , Figura 1.1.1, están dadas por:

$$I_{\phi} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} |S_1|^2 \sin^2 \phi = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \tau_1 \sin^2 \phi \quad 1.1.1$$

$$I_{\theta} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} |S_2|^2 \cos^2 \phi = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \tau_2 \cos^2 \phi \quad 1.1.2$$

en donde $\tau_1 = |S_1|^2$, $\tau_2 = |S_2|^2$, representan las funciones de intensidad y amplitud en los ángulos ϕ y θ respectivamente, es decir, perpendiculares y paralelas al plano de dispersión. S_1 y S_2 son las amplitudes del campo eléctrico dispersado en el plano $\theta = 90^\circ$ para un haz incidente, vertical y horizontalmente polarizado respectivamente, y están dadas por:

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta) \right\} (-1)^{n+1} \quad 1.1.3$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta) \right\} (-1)^{n+1} \quad 1.1.4$$

con

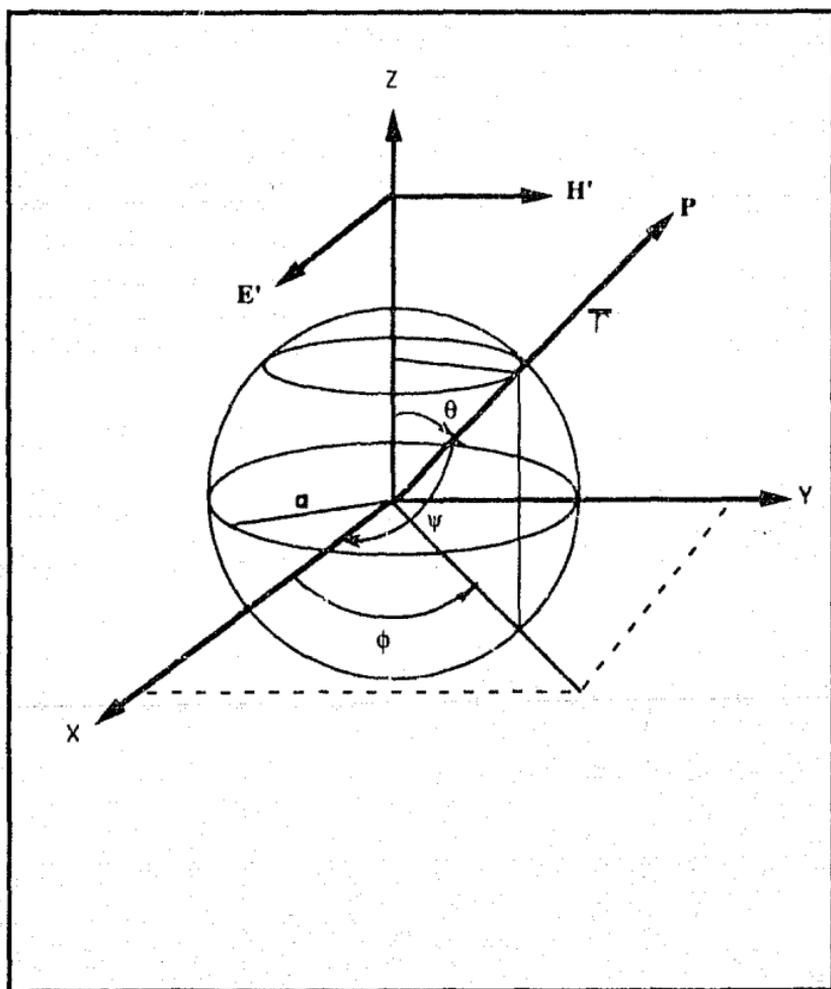


Figura I.1.1

$$\pi_n(\cos \theta) = \frac{P_n^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} \quad \tau_n(\cos \theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos \theta) \quad 1.1.5$$

en donde π_n y τ_n son la derivada e integral respectivamente de los polinomios asociados de Legendre ($P_n^{(1)}$).

Los coeficientes de dispersión a_n y b_n se obtienen de las condiciones a la frontera, para el caso de una esfera homogénea y $m = m_1 / m_2$ el índice de refracción de la partícula respecto del medio el cual puede ser complejo. Se demuestra [9], que para α y β pequeñas dadas por:

$$\alpha = k_2 a = \frac{2\pi a}{\lambda} = \frac{2\pi m_2 a}{\lambda_0} \quad 1.1.6$$

$$\beta = k_1 a = \frac{2\pi m_1 a}{\lambda_0} = m \alpha \quad 1.1.7$$

los coeficientes de dispersión a_n y b_n se expresan como relaciones de Ricatti- Bessel cuya expansión en series para $\alpha \ll 1$ y $m \approx 1$ hacen que las amplitudes S_1 y S_2 puedan aproximarse de tal manera que la función de la intensidad dispersada por una esfera derivada de la teoría de Mie, se reduce a la **Fórmula de Rayleigh** dada por la siguiente expresión:

$$I_u = \frac{8\pi^4 a^6}{r^2 \lambda^4} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad 1.1.8$$

1.2.- Fórmula de Rayleigh y Dispersión de Thomson para un electrón.

Para las frecuencias de la radiación electromagnética característica de los rayos-x, la dispersión por electrones ligados puede considerarse como si estos fuesen virtualmente libres. En un gas de electrones libres, Lorentz demostró que se puede asociar un índice de refracción a este gas, dado por

$$n^2 = 1 - \frac{4\pi e^2 \rho_e}{m_e \omega^2} \quad 1.2.1$$

donde ω es la frecuencia del campo eléctrico incidente e es la carga del electrón, m_e su masa y ρ_e el número de estos por unidad de volumen en el gas. Substituyendo 1.2.1 en 1.1.8 para $m = n$ (n índice de refracción real), tenemos que la intensidad dispersada por una partícula de radio $a \ll 1$ es

$$I_u = \frac{e^4 N^2}{2m_e^2 c^4 r^2} (1 + \cos^2 \theta) \quad 1.2.2$$

donde c es la velocidad de la luz ($\omega^2 = k^2 c^2$, k el número de onda), N es el número de electrones en la partícula. La expresión 1.2.2 es conocida como la **Ecuación de Dispersión de Thomson** para un electrón simple en donde

$$I_u = \frac{I_e}{I_0} = \frac{\text{intensidad dispersada por un electrón}}{\text{intensidad incidente}}$$

1.3.- Teoría general de Dispersión de Rayos-X.

La discusión breve de algunos fundamentos teóricos de la dispersión de ondas electromagnéticas y en particular la de Rayos-X a bajo ángulo tiene como objetivo establecer el contexto de la terminología que normalmente se emplea en dicha técnica. Sin embargo, tanto lo amplio de la teoría general como el rigor matemático de la dispersión a bajo ángulo, hacen que la descripción y justificación detallada de cada una de las expresiones de esta teoría, no esten consideradas como objetivo principal, además de que ya existe en la literatura la descripción formal del contenido teórico; de lo que como referencia se expone en este apartado [10]. No obstante lo anterior, resulta imprescindible explicar y justificar algunas expresiones y ecuaciones directamente empleadas en el análisis de los resultados experimentales de la dispersión de rayos-x a bajo ángulo.

Se define la intensidad de un haz de rayos-x paralelos como el flujo de energía que cruza una unidad de superficie en un segundo. La detección de dicha intensidad de radiación, después de su interacción con la materia, se referirá únicamente a la radiación dispersada, es decir, no se consideran los efectos fotoeléctricos, Auger (fluorescencia) y Compton debido al cual se produce la dispersión incoherente. Para fines de las mediciones de intensidades absolutas, será importante la consideración de efecto de absorción a través de la comparación de la intensidad de radiación incidente I_0 , con la intensidad dispersada.

La mayor parte de la interacción de los Rayos-X con materia, se traduce en pérdida de energía por absorción, a través del efecto fotoeléctrico y en dispersión, con sus componentes coherente e incoherente. En general, cuando

dos haces provenientes de la misma fuente, se propagan con una polarización similar, tienen la misma longitud de onda, sus amplitudes y fases están correlacionadas. Se sabe que la superposición de estos dos haces de radiación coherente se traduce en fenómenos de interferencia (suma aditiva o destructiva de las ondas dispersada). A excepción de la radiación laser, las fuentes de luz y rayos-x. no cumplen con las condiciones de cromaticidad y correlación amplitud-fase, necesarias para que la simple superposición de dos haces, produzcan interferencia. No obstante que existen instrumentos para monocromatizar y polarizar con bastante precisión la radiación incidente, la superposición de dos haces ante la rápida fluctuación de la amplitud y fase, no produce interferencia detectable. Dicho de otra manera, no existe un detector analizador ante la sola superposición de luz o Rayos-X (no de laser). Sin embargo, ante la división y recombinación de haces de radiación en la interacción con materia provenientes de la misma fuente, existen ciertas condiciones en las que se produce interferencia.

En términos generales se puede decir que en el fenómeno de la interacción de los rayos-x con materia existe una correlación inherente entre la amplitud y fase de la radiación dispersada. Dicha correlación es consecuencia de la misma interacción, por lo que el análisis de tal radiación dispersada representa la posibilidad de obtener información acerca de la estructura, constitución, tamaño o forma de los centros dispersores que conforman el medio dispersante.

En este punto de la discusión teórica, podemos introducir el hecho bien conocido de la Teoría de la Radiación Electromagnética que establece que cuando los dipolos oscilantes radian en todas direcciones, se tiene el tipo de

dispersión conocido como dispersión de Rayleigh. Los electrones ligados dispersan la radiación electromagnética como electrones "virtualmente libres" cuando la frecuencia de dicha radiación es muy grande. Este es el caso de la dispersión de rayos-x en medios que tienen índices de refracción para este tipo de radiación muy cercanos a 1, pero muy poco menor que 1.

La Teoría de dispersión de Rayleigh-Gans considera un índice de refracción muy cercanamente menor a 1 y un corrimiento de fase pequeño esto es:

$$|m - 1| \ll 1 \quad \text{y} \quad 2ka|m - 1| \ll 1$$

en donde $k = 2\pi / \lambda$ y a es una magnitud del orden del tamaño de la partícula. El significado físico de la teoría de Rayleigh-Gans en el caso de dispersión de rayos-x (aun y cuando la partícula no sea pequeña) se traduce en que cada elemento de volumen del medio dispersante, origina dispersión independientemente de los otros elementos de volumen. El campo eléctrico dispersado por cada electrón en un elemento de volumen de la partícula, puede considerarse como independiente del campo producido por los otros electrones, de tal manera que el campo resultante será por lo tanto la superposición de los campos producidos por cada electrón en la partícula. Para calcular los efectos de interferencia es necesario referir las fases de cada onda dispersada a un origen común de coordenadas y sumar las amplitudes complejas. De la relación 1.2.2 el campo producido por cada electrón (sin considerar los efectos de polarización) resulta ser

$$\mathbf{E} = \sum_i \frac{e^2 N(\mathbf{R}_i)}{\sqrt{2} m_e c^2 r} e^{i(\bar{\mathbf{k}}' - \bar{\mathbf{k}}) \cdot \mathbf{R}_i} \quad 1.3.1$$

Sin embargo, en el átomo o en la estructura molecular que actúa como partícula dispersante, el efecto dispersante se debe en realidad a los Z electrones presentes (Z número atómico). Ya que la distancia entre cada uno de estos electrones es conmensurable en relación a la longitud de onda de los rayos-x, las ondas dispersadas interfieren unas con otras de tal manera que la expresión 1.3.1 solo es válida para la dirección de dispersión no desviada, para cualquier otro ángulo diferente de cero, los electrones de la nube atómica o de la estructura que forma la partícula, dispersaran las ondas con diferencias en caminos ópticos en tal forma que producirán interferencias destructivas parciales, que se incrementaran a medida que el ángulo de dispersión crece.

El efecto de la dispersión debido a la estructura de la partícula dispersante (**efecto intra-partícula**) o a la dispersión entre otras partículas (**efecto inter-partícula**), se hace plausible al considerar las diferencias de fase entre las ondas dispersadas. Resulta conveniente definir la relación entre la amplitud del campo eléctrico dispersado E_a , por un átomo o estructura a la dispersada por un electrón libre y aislado E_e , en condiciones iguales. Esta relación usualmente se define como factor de dispersión atómica

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad 1.3.2$$

el máximo valor de f es Z cuando todos los electrones dispersan en fase unos con otros. En la Figura 1.3.1 (a) y (b) se pueden visualizar los caminos ópticos que produce la diferencia de fase entre las ondas dispersadas. En un

agregado atómico en el cual la cantidad de carga contenida en un elemento de volumen es $dq = \rho dv$ donde ρ es la densidad de carga, la razón de la amplitud dispersada por este elemento de volumen a la de un electrón es correspondiente a la razón de sus cargas, esto es

$$\frac{dE_d}{E_e} = \frac{dq}{e} = \frac{\rho dv}{e} \quad 1.3.3$$

En un medio esféricamente simétrico, la distribución de carga esta dada por la densidad de carga $\rho(r)$, cuando un haz de rayos-x incide sobre dicho medio en una dirección dada por el vector \vec{S}_0 y es dispersado en la dirección \vec{S} , cada elemento de volumen dV dispersará con una amplitud dE_d . La contribución al factor de dispersión estará dado la diferencia de fase dada por la orientación del vector dispersado $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ respecto al vector de posición \vec{r} del elemento de volumen, es decir, lo siguiente:

$$df = \rho(r) e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}} dV \quad 1.3.4$$

La densidad electrónica es en realidad una distribución en tres dimensiones, es decir, es una función de \vec{r} la cual debe ser cero en todos lados excepto para valores específicos \vec{R}_{mn} como se muestra en la Figura 1.3.1 (b). La geometría mostrada en la figura esquematiza los centros dispersores en una posición relativa para un instante de tiempo dado, estos centros dispersarán en una dirección \vec{S} formando un ángulo de 2θ con respecto a la dirección de la radiación incidente \vec{S}_0 . Por simplicidad se supone una radiación de rayos-x monocromática por lo que se puede considerar que los factores de dispersión son reales. En un instante de tiempo los centros dispersores se consideran a

distancias $\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_m, \bar{R}_n$ de un centro puesto en el origen. La diferencia de fase entre las ondas dispersadas por el centro m a una distancia \bar{R}_m del centro en el origen según se muestra en la figura, esta dada por

$$e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{s} - \bar{s}_0) \cdot \bar{R}_m} \quad \text{I.3.5}$$

la intensidad dispersada por todos los centros relativa al que está en el origen será

$$I_c = \sum_m f_m e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{s} - \bar{s}_0) \cdot \bar{R}_m} \quad \text{I.3.6}$$

La relación 1.3.6 expresa los efectos de interferencia entre las ondas dispersadas por el centro en el origen y por todos los otros centros dispersores, pero no está considerando el hecho de que cada centro dispersor puede igualmente estar en el origen. De la discusión anterior se sigue que para obtener el efecto total de interferencia se debe hacer la sumatoria para cada uno de los centros dispersores en la estructura que se analiza, por lo que se llega a la doble sumatoria siguiente:

$$\begin{aligned} I_c &= \sum_m f_m e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{s} - \bar{s}_0) \cdot \bar{R}_m} \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{s} - \bar{s}_0) \cdot \bar{R}_n} = \\ &= \sum_m \sum_n f_m f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{s} - \bar{s}_0) \cdot (\bar{R}_m - \bar{R}_n)} \quad \text{I.3.7} \end{aligned}$$

introduciendo el vector que representa diferencia $\bar{s} = 2\pi(\bar{s} - \bar{s}_0)/\lambda$, con el vector de propagación definido como $|\bar{k}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ y de acuerdo a la Figura 1.3.1 (b), el vector que define los centros inter - dispersores se

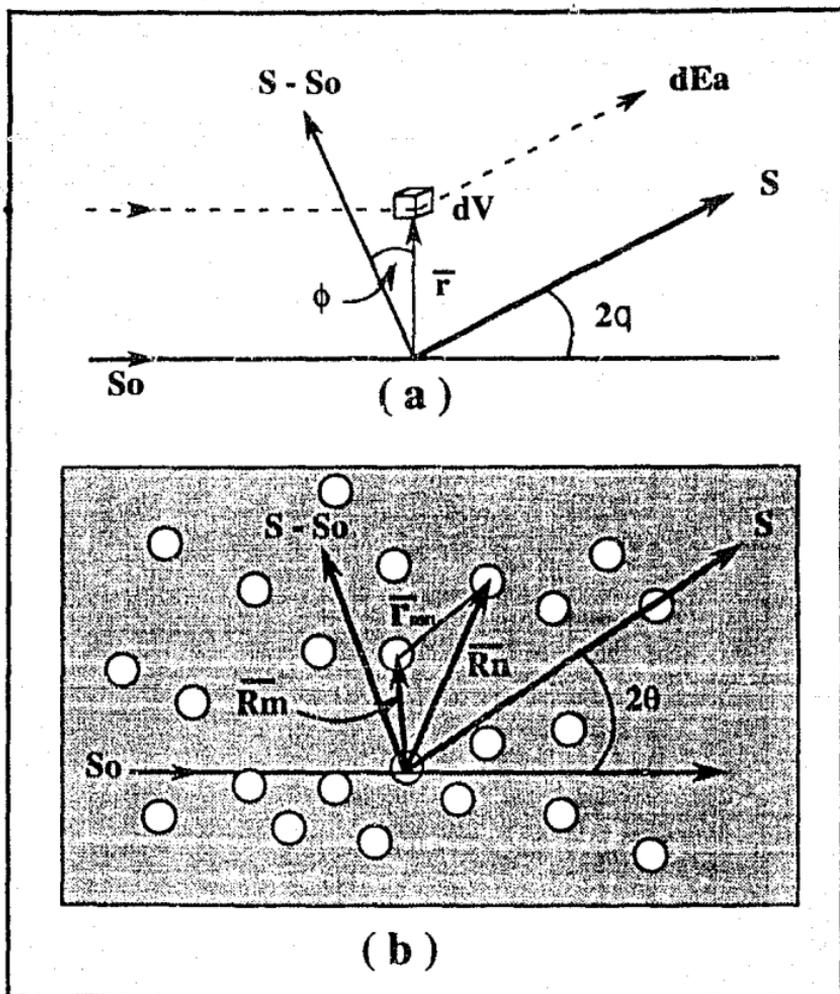


Figura I.3.1

puede expresar como $\bar{\mathbf{r}}_{mn} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$, substituyendo estos parámetros en la expresión I.3.6, se tiene que la intensidad relativa esta dada por

$$I_e = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{\mathbf{S}} - \bar{\mathbf{S}}_0) \cdot \bar{\mathbf{r}}_{mn}} = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{mn} \cos \phi}$$

..... I.3.8

Para obtener el promedio de la intensidad en la dirección $\bar{\mathbf{S}}$ solo es necesario determinar el promedio del término que relaciona las fases de las ondas dispersadas, o sea es necesario determinar el promedio

$$\overline{e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{\mathbf{S}} - \bar{\mathbf{S}}_0) \cdot \bar{\mathbf{r}}_{mn}}} = \overline{e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{mn} \cos \phi}}$$

La ubicación de los centros dispersores considerados todos ellos iguales, es indistinguible, por lo que para obtener todas las posibles configuraciones de la estructura, $\bar{\mathbf{r}}_{mn}$ barrerá una esfera con radio $|\bar{\mathbf{r}}_{mn}|$, el ángulo ϕ que forma con $(\bar{\mathbf{S}} - \bar{\mathbf{S}}_0)$ variará de cero a π . El promedio obtenido en forma usual resulta ser

$$\overline{e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{mn} \cos \phi}} = \int_0^\pi \frac{e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{mn} \cos \phi} 2\pi |\bar{\mathbf{r}}_{mn}|^2 \cos \phi d\phi}{4\pi |\bar{\mathbf{r}}_{mn}|^2} = \frac{\text{sen } k |\bar{\mathbf{r}}_{mn}|}{k |\bar{\mathbf{r}}_{mn}|}$$

o sea

$$\overline{e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{mn} \cos \phi}} = \frac{\text{sen } k |\bar{\mathbf{r}}_{mn}|}{k |\bar{\mathbf{r}}_{mn}|}$$

al substituir este resultado en la expresión de la intensidad, se obtiene la **Fórmula de Debye**.

$$\overline{I}_e = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\text{sen } k |\bar{r}_{mn}|}{k |\bar{r}_{mn}|} \quad 1.3.9$$

En general, el efecto en la intensidad relativa producido por la interacción **intra - partícula** e **inter - partícula** proviene de dos tipos de contribuciones $l = j$ y $l \neq j$, por lo que la Fórmula de Debye para diferentes tipos de centros dispersores se expresa como sigue:

$$\overline{I}_e = \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \left\{ f_j(\bar{k}) f_l^*(\bar{k}) \left[\sum_n e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n^j} \sum_m e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}_m^l} \right] \right\} \quad 1.3.10$$

donde \bar{R}_n^j es un vector que localiza un centro dispersor tipo j con factor de dispersión f_j y donde hay N diferentes tipos de centros dispersores. La doble sumatoria sobre n y m se reduce cambiando las sumatorias a integrales sobre una distribución continua en un promedio esférico, es decir, expresando el número promedio de dispersores del tipo l contenidos en una cáscara esférica de radio r y espesor dr centrada en un centro dispersor tipo j , $N(\text{dispersores tipo } l) = 4\pi r^2 \rho_{j,l}(r) dr$ y con $\overline{N}_j = \frac{V}{v_j}$ como la fracción de dispersores tipo j en el volumen V ; las exponenciales en la relación 1.3.10 quedan como

$$\sum_n e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n^j} \sum_m e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}_m^l} = N\overline{N}_j \left[\delta(1-j) + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_{j,l}(r) \frac{\text{sen } k |\bar{r}_{mn}|}{k |\bar{r}_{mn}|} dr \right]$$

$\delta(1-j)$ resulta de términos $\bar{R}_n^j = \bar{R}_m^j$ y es igual a 1 cuando $l = j$ y 0 cuando $l \neq j$. La intensidad relativa de los centros dispersores es entonces la suma sobre todos los tipos de centros en la distribución, o sea

$$I = \sum_{j=1}^N \bar{N}_j f_j(\bar{k}) f_j^*(\bar{k}) + \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \bar{N}_j f_j(\bar{k}) f_l^*(\bar{k}) \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_{jl}(r) \frac{\sin k |\bar{r}_{mn}|}{k |\bar{r}_{mn}|} d\bar{r}$$

el primer término de la expresión I.3.12 es el valor promedio f^2 ($f f^*$) indicando que la dispersión no se produce entre diferentes centros dispersores, es decir, no contiene el efecto inter-dispersores.

La impenetrabilidad de la nube de electrones que rodea los núcleos, conforma los átomos de la estructura analizada. Dicha impenetrabilidad o repulsión (radio atómico) limita la distancia entre vecinos a 2 veces el radio atómico. Esta condición hace plausible hablar de un orden a corto alcance y permite o sugiere describir una estructura o arreglo atómico, en función del número de átomos promedio por unidad de volumen a una distancia r de algún átomo en el origen. Lo anterior quiere decir, que en general en una substancia homogénea, la densidad radial de átomos o centros dispersores es esféricamente simétrica. Para un átomo situado en el origen la probabilidad $dP(\bar{r})$ de encontrar el centro de otro átomo en un pequeño volumen en el extremo del vector \bar{r} , está condicionado por el volumen v_1 ocupado por cada átomo, $v_1 = \frac{V}{N}$, en donde \bar{N} es el número promedio de átomos, es

decir, lo siguiente:

$$dP(\bar{r}) = P(\bar{r}) \frac{dv}{v_1} \quad \text{I.3.13}$$

Para el caso particular de que $4\pi r^2 \rho_a(r) dr$ represente el número de átomos entre r y $r + dr$ en un medio con densidad promedio $\rho_o = \frac{1}{v_1}$

$$P(\bar{r}) = \frac{\rho_a(r)}{\rho_o} \quad \text{I.3.14}$$

Para una substancia homogénea o material puro (material monoatómico), se debe restar de la expresión I.3.12 un término que contenga a ρ_o y que corresponde a la dispersión $k = 0$ contenida en el haz central o a ángulos mucho muy pequeños (SAXS). Por lo que en general la intensidad en unidades electrónicas, expresada como $I_{\text{total}} - I_z$ queda como

$$I = \sum_{j=1}^N \bar{N}_j f_j(\bar{k}) f_j^*(\bar{k}) + \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \bar{N}_j f_j(\bar{k}) f_l^*(\bar{k}) \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_{jl}(r) \frac{\text{sen } k |\bar{r}_{mn}|}{k |\bar{r}_{mn}|} d\bar{r} - \left(\sum_{j=1}^N \bar{N}_j f_j \right)^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_o \frac{\text{sen } k |\bar{r}_{mn}|}{k |\bar{r}_{mn}|} d\bar{r} \quad \text{.....I.3.15}$$

Deberá observarse que en la expresión I.3.15 el número de pares $(j - l)$ a una distancia dada es independiente de si se cuenta desde un centro j o un centro l (centros iguales), por lo que para este caso se tiene $\bar{N}_j \rho_{jl}(r) = \bar{N}_l \rho_{lj}(r)$ y por lo tanto para estructuras **isotrópicas** la intensidad es:

$$I = N f^2 + N f^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen } kr}{kr} dr - N f^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_o \frac{\text{sen } kr}{kr} dr \quad \text{I.3.16}$$

que se puede expresar como

$$\frac{I - N f^2}{N f^2} = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin kr}{kr} dr \quad 1.3.17$$

Definiendo $i(k)$ como $i(k) = \frac{I - N f^2}{N f^2}$, la expresión 1.3.17 se puede escribir como

$$k[i(k)] = 4\pi \int_0^{\infty} r [\rho(r) - \rho_0] \sin kr dr \quad 1.3.18$$

haciendo uso de teorema integral de Fourier, que establece que si

$$\phi(k) = 4\pi \int_0^{\infty} f(r) \sin kr dr, \text{ entonces } f(k) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \phi(r) \sin kr dk$$

por lo que la expresión 1.3.18 se reduce a (ver APENDICE B)

$$r [\rho(r) - \rho_0] \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} k[i(k)] \sin kr dk \quad 1.3.19$$

o en términos de la función de distribución radial

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} k[i(k)] \sin kr dk \quad 1.3.20$$

Es usual obtener otra notación que relaciona las expresiones 1.3.18 y 1.3.19 por medio de la relación entre las magnitudes del vector diferencia (\vec{s}) y el vector de propagación \vec{k} .

$$s = \frac{2k}{4\pi}, \quad k = 2\pi s, \quad dk = 2\pi ds, \quad ds = \frac{s dk}{2\pi}$$

de la ecuación 1.3.20 dividida entre ρ_0 queda

$$4\pi r^2 \left[\frac{\rho(r)}{\rho_0} - \frac{\rho_0}{\rho_0} \right] = \frac{2r}{\rho_0 \pi} \int_0^{\infty} k[i(k)] \sin kr dk$$

y puesto que $P(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$ y $\rho_0 = \frac{1}{v_1}$

$$[P(r) - 1] = \frac{2v_1}{r} \int_0^\infty s [i(s)] \text{sen}(2\pi s r) s ds \quad \mathbf{1.3.21}$$

o

$$P(r) = 1 + \frac{2v_1}{r} \int_0^\infty s [i(s)] \text{sen}(2\pi s r) s ds \quad \mathbf{1.3.22}$$

ante la transformación de Fourier y definiendo a $i(s) = [I(s) - 1]$

$$[I(s) - 1] = \frac{2}{s v_{10}} \int [P(r) - 1] \text{sen}(2\pi s r) s ds \quad \mathbf{1.3.23}$$

o

$$I(s) = 1 + \frac{2}{s v_{10}} \int [P(r) - 1] \text{sen}(2\pi s r) s ds \quad \mathbf{1.3.24}$$

en términos vectoriales estas expresiones 1.3.22 y 1.3.24, son

$$P(\bar{r}) = 1 + v_1 \int [I(\bar{s}) - 1] \exp(2\pi \bar{s} \cdot \bar{r}) d v_s \quad \mathbf{1.3.25}$$

$$I(\bar{s}) = 1 + \frac{1}{v_1} \int [P(\bar{r}) - 1] \exp(2\pi \bar{s} \cdot \bar{r}) d v_r \quad \mathbf{1.3.26}$$

La ecuación equivalente a la expresión 1.3.16 resulta ser el poder de dispersión total $I_N = (N f^2) I(\bar{s})$, o sea

$$I_N = N f^2 I(\bar{s}) = N f^2 \left[1 + \frac{1}{v_1} \int [P(\bar{r}) - 1] \exp(-2\pi \bar{s} \cdot \bar{r}) d v_r \right] \quad \mathbf{1.3.27}$$

1.4.- Factor de estructura y Función de Paterson.

Como se mencionó en el apartado anterior, la expresión 1.3.6 es estrictamente correcta cuando la distribución de carga es esféricamente simétrica ya que cuando existe absorción, el factor de dispersión atómico es complejo.

$$I_e = \sum_m f_m e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{S} - \bar{S}_0) \cdot \bar{R}_m}$$

En dicha expresión se define el **Factor de estructura** en general como

$$F = \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\bar{S} - \bar{S}_0) \cdot \bar{r}_n} \quad 1.4.1$$

que define las amplitudes complejas dispersadas por los centros dispersores que forman la estructura. Para una distribución continua de átomos el factor de estructura se representa en función de una densidad electrónica $\rho(\bar{r})$ como

$$F(\bar{s}) = \int \rho(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv \quad 1.4.2$$

Para efectos de escala, se considera la amplitud dispersada por un electrón como la unidad. La generalización lógica en el tratamiento de la intensidad dispersada por electrones pertenecientes a un grupo de átomos o moléculas, lleva a la definición del factor de estructura del medio dado por

$$F(\bar{s}) = \int \rho_e(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv \quad 1.4.3$$

La interpretación de la ecuación 1.4.3 desde el punto de vista matemático es inmediata en términos de las transformadas de Fourier, por lo que las

siguientes dos expresiones quedan completamente definidas en ese sentido, es decir

$$\text{Si } F(\bar{s}) = \int \rho_c(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_r \quad \mathbf{1.4.4}$$

entonces

$$\rho_c(\bar{r}) = \int F(\bar{s}) \exp(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_s \quad \mathbf{1.4.5}$$

por lo que la intensidad estará dada por

$$I(\bar{s}) = |F(\bar{s})|^2 = F(\bar{s}) \cdot F(\bar{s})^* \quad \mathbf{1.4.6}$$

En términos generales, la determinación de la intensidad promedio se traduce en el cálculo del promedio del producto del factor de estructura y su complejo conjugado.

Para hacer plausible ciertas relaciones usadas en el análisis de la dispersión de rayos-x a bajo ángulo, es necesario establecer algunas definiciones propias de este tratamiento teórico. En la década de los 30s, A.L. Paterson [10] introdujo en el análisis teórico de la dispersión de rayos-x una función la cual autocorrelaciona la distribución de la densidad electrónica invertida a través del origen, esto es $\rho_c(\bar{r})$ y $\rho_c(-\bar{r})$.

Para entender las propiedades de la función de Paterson $\mathcal{P}(\bar{r})$, en el **APENDICE B** se presentan ciertas relaciones entre las transformadas de Fourier y de sus productos. Tomando en consideración las argumentaciones descritas en este apéndice, se puede demostrar que la intensidad dispersada es

la transformada de Fourier de la función de Paterson ($\mathcal{P}(\bar{r})$) y viceversa, esto es

$$I(\bar{s}) = \int \mathcal{P}(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dV_r \quad 1.4.7$$

$$\mathcal{P}(\bar{r}) = \int I(\bar{s}) \exp(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dV_s \quad 1.4.8$$

La ventaja inherente de uso de la función de Paterson es inmediata, puesto que si la función de Paterson es la transformada de la intensidad, ésta última ($\mathcal{P}(\bar{r})$), se puede evaluar sin el conocimiento explícito de las fases, es decir, $\mathcal{P}(\bar{r})$ puede ser determinada experimentalmente. En la mayoría de los materiales investigados con rayos-x, las nubes electrónicas responsables de la dispersión de rayos-x, asociadas a un gran número de átomos o moléculas, tienen posiciones que no pueden ser definidas para un instante de tiempo dado, es decir, las ecuaciones 1.4.4, 1.4.5 y 1.4.6, representan cantidades que no pueden ser observadas experimentalmente. Lo que realmente se determina en las mediciones de intensidad dispersada es una intensidad promedio la cual depende de la configuración o estado macroscópico de la materia homogénea (composición temperatura, y presión para un gas) parámetros que determinan la distribución estadística de los átomos (o moléculas) y sus correspondientes nubes electrónicas. Usualmente, como se mencionó al principio de este apartado, la distribución estadística se denota por una función $P(\bar{r})$ la cual tiene diferentes valores para cristales, líquidos o materiales amorfos, que describen diferentes grados de ordenamiento, desde orden a largo alcance en cristales, hasta orden en corto alcance para líquidos y gases.

Para visualizar la función de probabilidad en materiales cristalinos y amorfos, se puede escribir lo siguiente:

$P(\bar{r}) = 0$, en todos los casos excepto para los puntos nodales de una red cristalina.

$P(\bar{r}) = 0$, para $|\bar{r}| < 2r$, en una distribución al azar con átomos de radio r . $P(\bar{r})$ tiende a la unidad para $|\bar{r}| \gg r$.

Las dimensiones geométricas de la materia pueden ser expresadas en función de una región espacial seccionada de otra de materia infinita (según se muestra esquemáticamente en la Figura 1.4.1, a través de la introducción de el factor de forma $\sigma(\bar{r})$ [11], que define la geometría de la densidad electrónica a través de la relación

$$\rho(\bar{r}) = \rho_{\infty}(\bar{r}) \sigma(\bar{r}) \quad \text{1.4.9}$$

Análogamente, se puede demostrar, que la transformada de Fourier del factor de forma, es :

$$\sum(\bar{s}) = \int \sigma(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dV_r \quad \text{1.4.10}$$

con las siguientes propiedades:

$$\frac{1}{V} \sum(\bar{s}) \sum^*(\bar{s}) = \frac{|\sum(\bar{s})|}{V} \quad \text{1.4.11}$$

$$|\sum(\bar{s})|^2 = V \int V(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dV_r \quad \text{1.4.12}$$

donde $V(\bar{r})$ es una función auxiliar que define el volumen de una partícula y su coincidencia con la misma partícula desplazada una distancia \bar{r} , Figura 1.4.2 $V(\bar{r})$ tiene las siguientes propiedades:

$$V(0) = 1 \quad \text{para } \bar{r} = 0$$

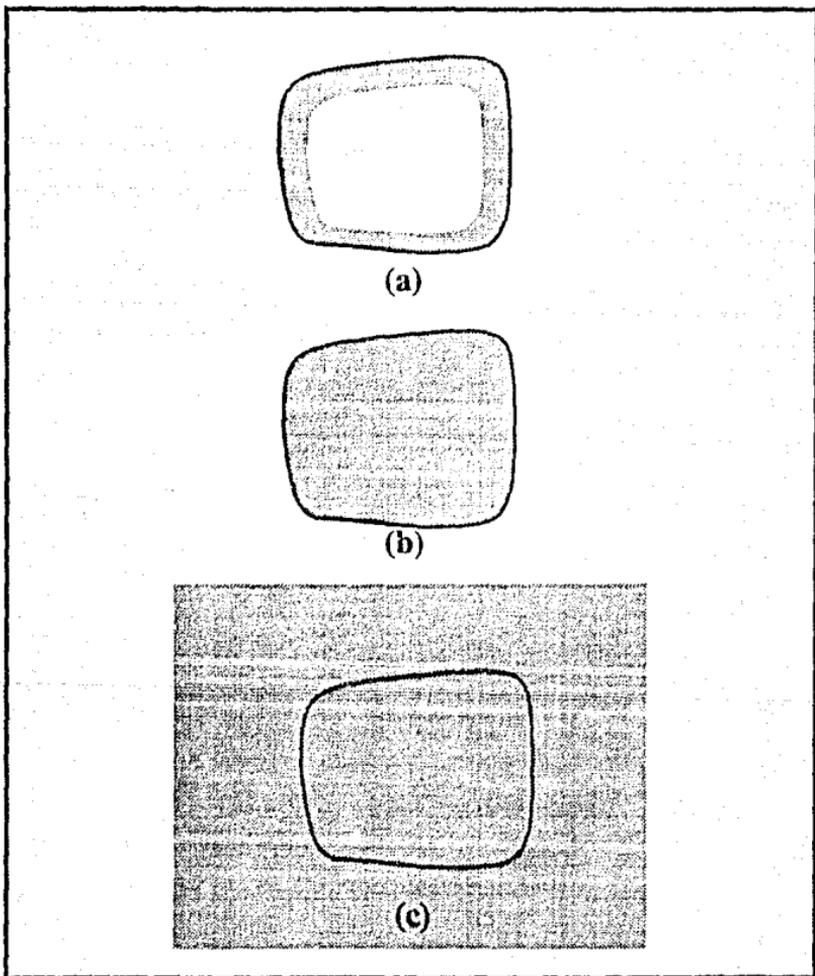


Figura I.4.1

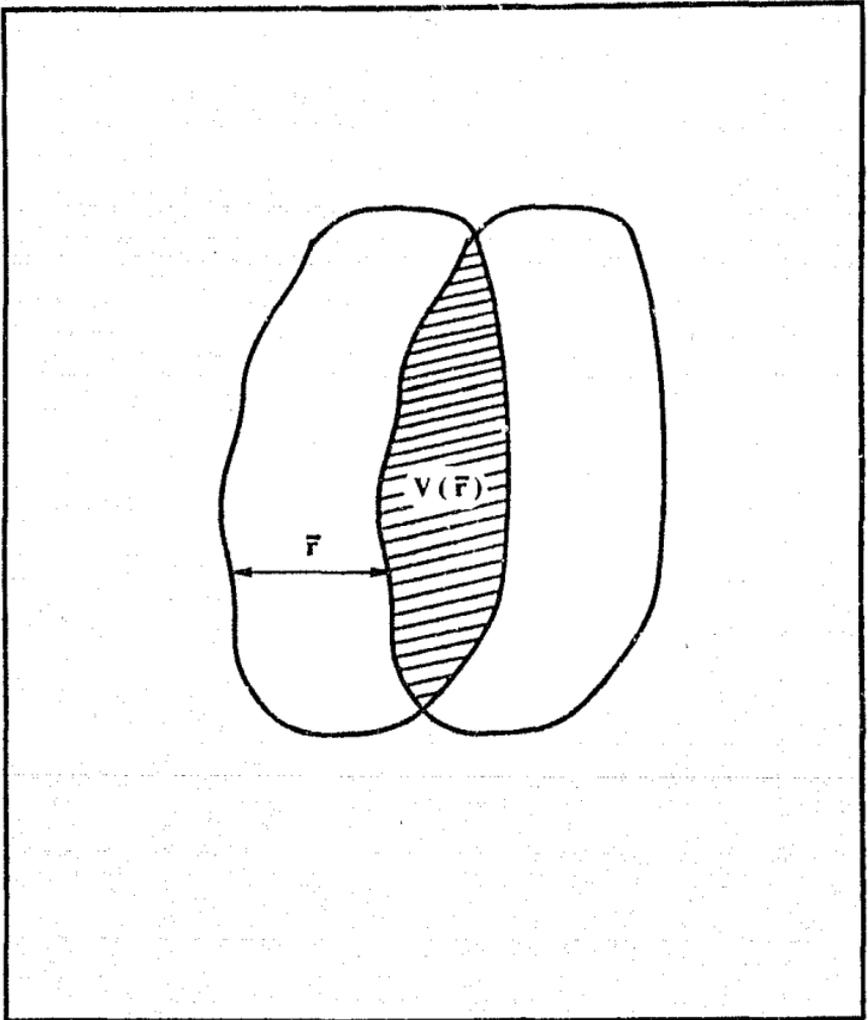


Figura I.4.2

$V(\bar{r}) = V(-\bar{r})$, es centrosimétrica

$V(\bar{r}) = \text{decrece cuando } \bar{r} \text{ crece}$

Puesto que $\sigma(\bar{r})$ es real, $\sum(\bar{s}) = \sum^*(\bar{s})$, por lo que $|\sum(\bar{s})|^2$ resulta centrosimétrico, teniendo un valor en $\bar{s} = 0$ dado por

$$\sum(0) = \int \sigma(\bar{r}) dv_r = V \quad 1.4.13$$

por lo tanto

$$|\sum(0)|^2 = V^2 \quad 1.4.14$$

La ecuación 1.4.6, representa la intensidad dispersada por un material dado con un factor de estructura definido $F(\bar{s})$. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la intensidad registrada es una intensidad promedio, que representa el estado macroscópico de la materia. En este sentido, la ecuación 1.4.6 que define la intensidad promedio, deberá expresarse como

$$I(\bar{s}) = \overline{|F(\bar{s})|^2} = \overline{F(\bar{s}) \cdot F^*(\bar{s})} \quad 1.4.15$$

El único caso general en el $\overline{|F(\bar{s})|^2} = (\overline{|F(\bar{s})|})^2$ es el de partículas esféricamente simétricas, en todos los demás casos $\overline{F^2} \neq (\overline{F})^2$, por lo que en términos de lo anterior, lo que se requiere es un valor promedio de la intensidad dispersada. Puesto que ésta es la transformada de Fourier de la función de Paterson, ecuación 1.4.12, entonces lo que se determina experimentalmente es un promedio de la función de Paterson $P(\bar{r})$.

La lógica de la discusión teórica del párrafo anterior, presupone encontrar una expresión que relacione el promedio de la función de Paterson con la función $P(\bar{r})$ que expresa la distribución estadística del estado de la materia. Dicha expresión deberá contener además de la distribución

estadística, factores geométricos y de forma propias de la naturaleza de los centros dispersores que constituyen la materia.

$$\overline{\mathcal{P}(\bar{r})} = \overline{V(\bar{r})} \cdot \overline{P(\bar{r})} \quad \text{I.4.16}$$

Los conceptos de la dispersión de Rayos-X, y las consideraciones de probabilidad y promedio de la intensidad presentados en los párrafos anteriores, permiten justificar la expresión general de la intensidad dispersada por la materia, a todos los ángulos de observación, que contiene información de la estructura, forma y tamaño de los centros dispersores que constituyen la materia, tal expresión es [10]:

EXPRESION GENERAL DE DISPERSION POR RAYOS-X

$$I(\bar{s}) = NF^2 \left\{ \frac{1}{Vv_1} \left| \sum(\bar{s}) \right|^2 + \left[1 + \frac{1}{v_1} \int [P(\bar{r}) - 1] \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_r \right] \right\} \quad \text{..... I.4.17}$$

En esta expresión, V es el Volumen de la partícula, v_1 corresponde al Volumen del átomo o grupo de átomos, $\sum(\bar{s})$ es la transformada de Fourier del factor de forma $\sigma(\bar{r})$ y F el Factor de estructura.

CAPITULO II

II. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA DISPERSION A BAJO ANGULO (SAXS).

II.1.- Ecuación de Zernike-Prins y la Fórmula de Rayleigh.

La dispersión de rayos-x detectada a ángulos pequeños menores de 2° o bajo ángulo (en inglés: Small Angle X-Ray Scattering, SAXS.), es una técnica generalmente usada para el estudio de aspectos estructurales de dominios del orden de nanómetros hasta unas decimas de micra. Cualquier proceso de dispersión de rayos-x es caracterizado por una ley de reciprocidad, la cual contiene en su definición una relación inversa entre el tamaño de los dominios dispersantes o inhomogeneidades y el ángulo de dispersión. La experiencia demuestra que las dimensiones de estos son normalmente mucho más grandes que las longitudes de onda de los rayos-x que normalmente se usan (la línea $K\alpha$ del Cu, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), por esta razón, para determinar aspectos globales de dichos dominios como pueden ser sus tamaños o formas, es necesario observarlos a ángulos pequeños. El intervalo angular de dispersión observable que da este tipo de información corresponde a ángulos pequeños en un intervalo angular de $\approx 20''$ a 2° .

En la expresión general de dispersión de rayos-x, ecuación I.4.17

$$I(\bar{s}) = NF^2 \left\{ \frac{1}{Vv_1} |\Sigma(\bar{s})|^2 + \left[1 + \frac{1}{v_1} \int [P(\bar{r}) - 1] \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_r \right] \right\}$$

el primer término corresponde a la potencia dispersiva de una pequeña partícula en la inmediata vecindad del espacio recíproco o sea:

$$I(\bar{s}) = \frac{NF^2}{Vv_1} |\Sigma(\bar{s})|^2 \quad \text{II.1.1}$$

en donde $\Sigma(\bar{s})$ es la transformada de Fourier del factor de forma $\sigma(\bar{r})$ de la partícula

$$\Sigma(\bar{s}) = \int \sigma(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_r \quad \text{II.1.2}$$

F es el factor de estructura de un grupo de átomos de volumen v_1 y V es el volumen de la partícula. Para ángulos muy pequeños ($\ll 1^\circ$), el factor de estructura F corresponde a el número de electrones en el volumen v_1 por lo que F/v_1 es la densidad electrónica promedio $\bar{\rho}$, y el poder de dispersión total queda como

$$I_N(\bar{s}) = I(\bar{s}) \frac{V}{v_1} = \bar{\rho}^2 |\Sigma(\bar{s})|^2 \quad \text{II.1.3}$$

en donde $\bar{\rho}$ es la densidad electrónica promedio en el medio.

Como se mencionó en el Capítulo I, para $\bar{s} = 0$ el máximo valor de la intensidad es $\bar{\rho}^2 V^2$ puesto que $\Sigma(0) = V$, es decir, ρV es el número total N de electrones. Esto es un resultado esperado puesto que las ondas dispersadas por N electrones se encuentran en fase a pequeños ángulos. Para muestras no cristalinas, la condición de igualdad de fase solo se cumple para ángulos muy pequeños, a diferencia de las sustancias cristalinas en donde

dicha condición solo se cumple para aquellas reflexiones que resultan selectivas ²(planos cristalinos ó macroestructuras).

La ecuación II.1.3 es completamente general, ya que $|\sum(\bar{s})|^2$ es apreciablemente diferente de cero en las cercanías del espacio recíproco, es decir, para \bar{s} muy pequeñas ($\bar{s} \rightarrow 0$, pico central). El orden de magnitud de $|\sum(\bar{s})|^2$ en el espacio real, corresponde a una cantidad $(s_0)^3 \approx 1/V$, que para partículas muy pequeñas pero no submicroscópicas, por ejemplo para $V = (10^{-2} \text{ mm})^3$, se obtiene un valor para $s_0 = 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$, que representa una magnitud 10^{-5} veces mas pequeña que la mayoría de los cristales inorgánicos comunes. Para la radiación $K\alpha$ del Cobre, el valor s_0 ($s = 2 \sin \theta/\lambda$) da un ángulo $\theta_0 \approx [10^{-5}]^\circ$ el cual es un ángulo mucho muy pequeño comparado con los ángulos que se obtienen en mediciones de las intensidades de difracción ordinarias. Normalmente las dimensiones de las partículas son del orden de un micrón (10^{-3} mm), por lo que es imposible observar directamente el pico central que contiene esta información, por estar enmascarado en el haz no dispersado (haz incidente).

La información contenida en el pico central no se puede detectar con los sistemas de colimación normales. Es por esto, que desde finales de los años cuarentas e inicios de los cincuentas, en la técnica "SAXS", los requerimientos experimentales han hecho necesario el desarrollo de una serie de dispositivos de colimación del haz incidente. Tanto los sistemas de colimación circulares, como los de ranura ("pinhole", "slit"), han sido incorporados a los diseños de cámaras de dispersión de rayos-x a bajo ángulo (comerciales), para poder

² Las reflexiones selectivas son las que cumplen con la ley de Bragg, $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$

discriminar el haz incidente de pico central y permitir la detección de la dispersión "SAXS". De las cámaras más solicitadas por los investigadores por su alto grado de paralelismo en la colimación del haz de rayos-x que incide en la muestra ó por la intensidad del haz dispersado, están la de colimación circular de "Bonse and Hart" [11], y la de colimación de ranura de Kratky [12]. En la Figura (II.1.1) y la Figura (II.1.2) se muestran esquemáticamente los diagramas de los sistemas de colimación de estas cámaras, y la fotografía de la cámara Kratky empleada en el presente estudio. Como se puede apreciar en las figuras el propósito fundamental de estos sistemas es lograr un haz de rayos-x lo más paralelo posible con la dirección incidente y con la menor dispersión parásita provocada por los colimadores. En la cámara de "Bonse and Hart", esta condición se logra por medio de la doble difracción del haz incidente en dos cristales curvos de germanio. Aquellos haces que no cumplen con la ley de difracción de Bragg, se eliminan del haz emergente, que se colima posteriormente e incide sobre la muestra. Este sistema de colimación tiene la ventaja de una divergencia mínima pero el inconveniente de una intensidad relativamente baja. Por el contrario, el sistema de colimación de la cámara Kratky no proporciona un paralelismo superior, pero sí produce un haz bien colimado con mucho mayor intensidad.

Los accesorios de la cámara Kratky permiten analizar muestras líquidas y sólidas con variación de temperatura. La máxima eficiencia de esta técnica, requiere de una alineación muy precisa, puesto que de ello depende el logro de un paralelismo en el haz superior con una menor producción de radiación parásita.

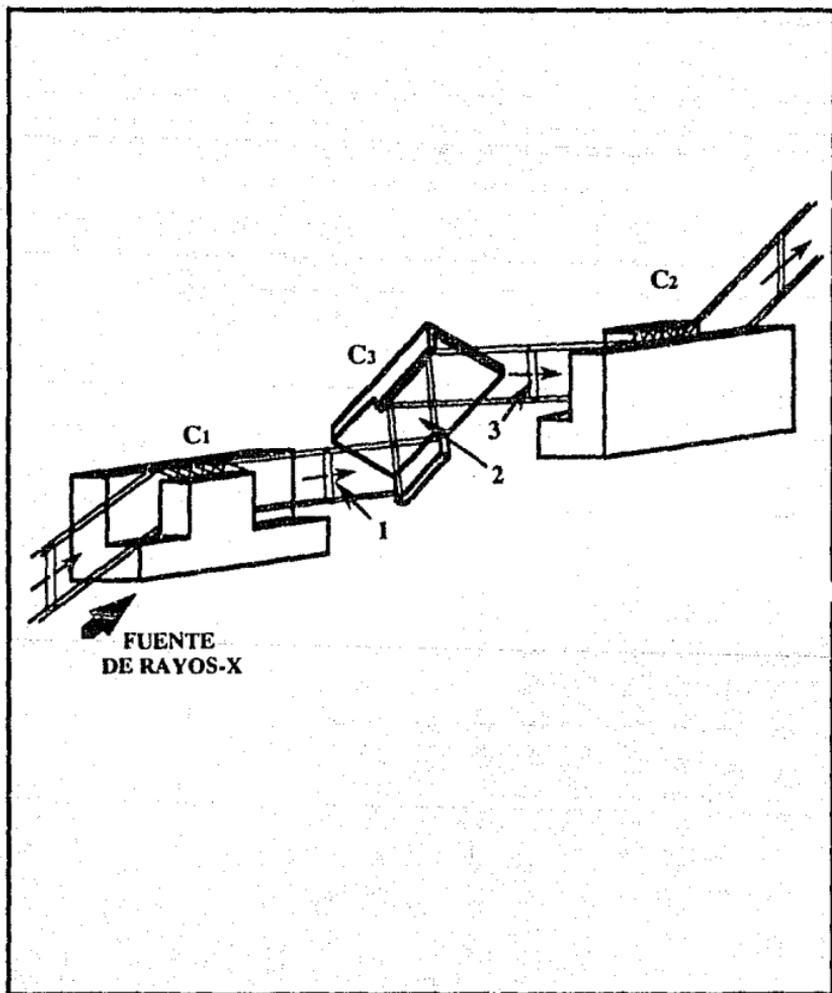


Figura II.1.1

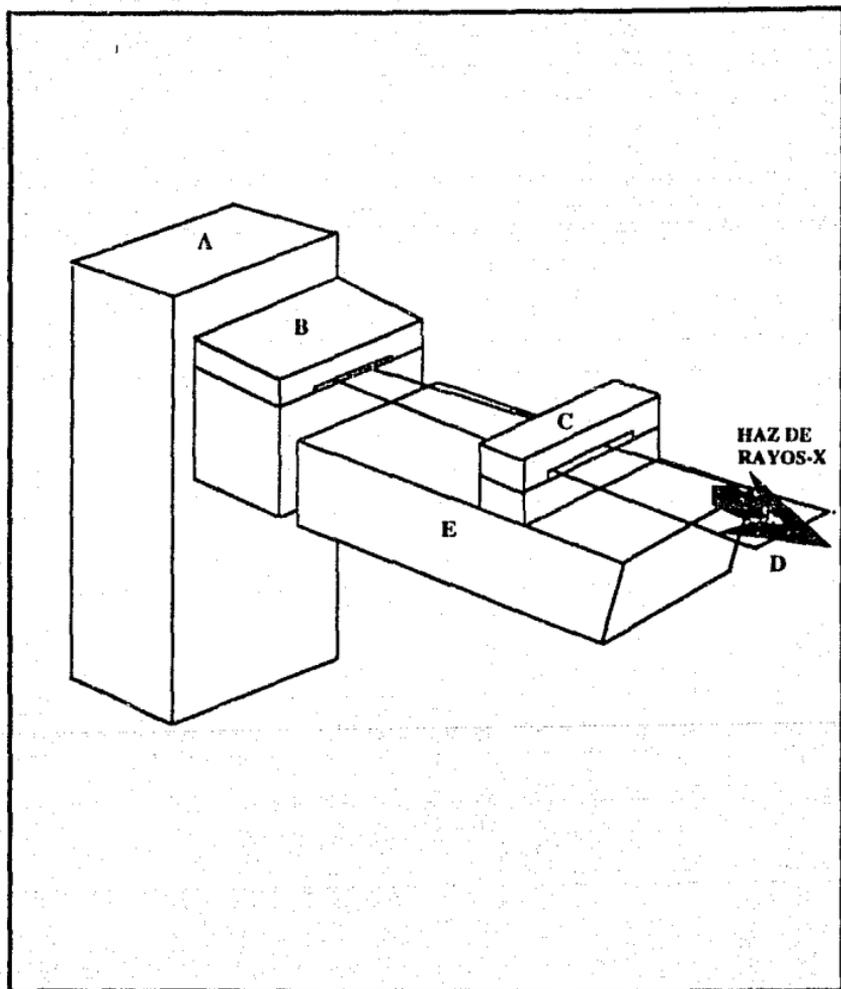


Figura II.1.2

En general, la intensidad SAXS, se registra en tres regiones angulares en donde la teoría ha desarrollado expresiones que asociadas a los datos experimentales proporcionan ciertos parámetros característicos de la muestra analizada (tamaño de partícula, forma, radio de giro, superficie específica, etc.). Estas tres regiones tienen el nombre de los investigadores que han encontrado las expresiones que mejor se ajustan y explican los patrones experimentales de dispersión SAXS. Tales nombres o regiones asociadas son la Región de Guinier, la de Bragg y la de Porod, mostradas esquemáticamente en la Figura II.1.3

En particular, se sabe que la distribución de intensidad "SAXS" proveniente de un sistema de dos fases, tiene máximos debidos a diferentes causas, i) máximos de la intensidad dispersada localizados a ángulos pequeños, los cuales se asignan a la dispersión de interferencia entre inhomogeneidades o dominios (región de Bragg), (ii) máximos provenientes de la dispersión de dominios simples localizados a ángulos mayores (región de dispersión de esferas o de Porod), pero todavía en la región de SAXS. La posición de los máximos atribuibles a la interferencia entre dominios (i), depende del arreglo o estructuración de dichos dominios. En este sentido, se dice que si las distancias entre dominios son del mismo orden de magnitud, se puede suponer un orden a corto-alcance o aún la existencia de una super-red [13]. La distancia entre dominios (D_S) de una estructura dada se puede calcular usando la relación de Bragg, $\lambda = 2D_S \sin \theta_{\max}$ donde θ_{\max} es la posición de los máximos de intensidad y λ es la longitud de onda de los rayos-x. Se ha demostrado [14], que los otros máximos (ii) corresponden a la dispersión de dominios simples y que su intensidad varía como una función oscilatoria decreciente de Bessel.

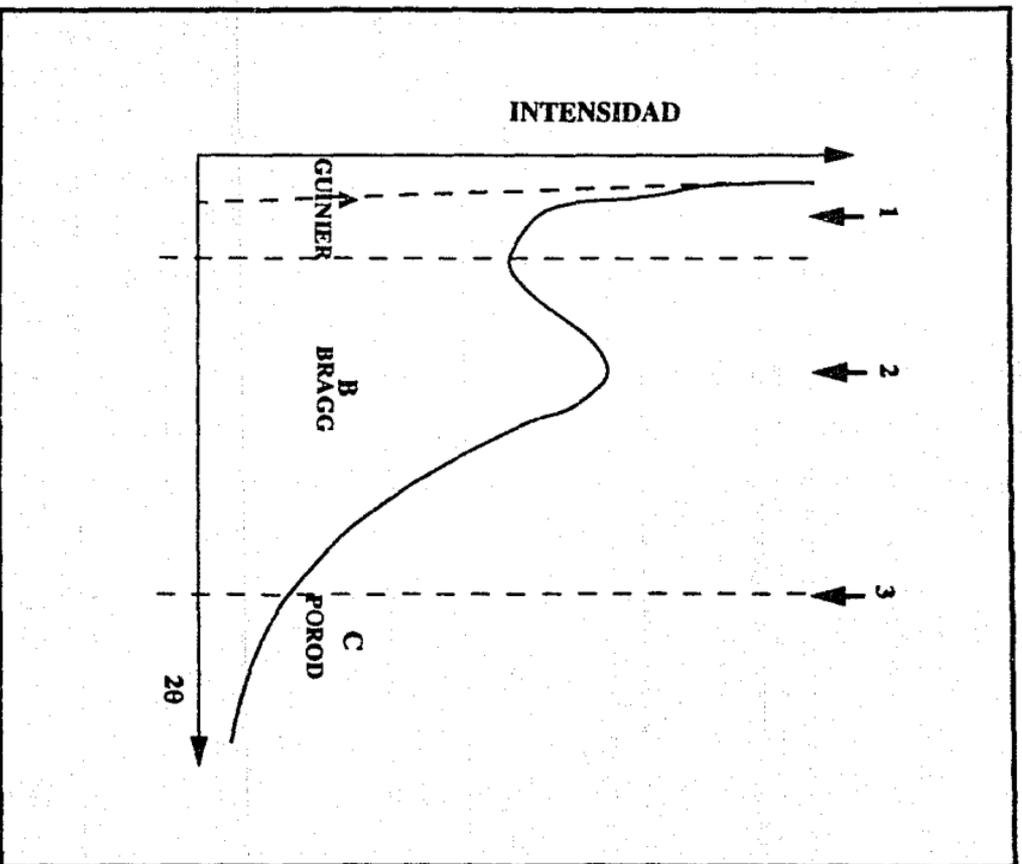


Figura II.1.3

Un sistema de dos fases se define como un sistema con dos medios con diferentes densidades electrónicas (ρ_i). Se considera que cada una de estas fases esta caracterizada por una densidad electrónica promedio $\bar{\rho}_i$. Para un sistema de dos fases " ideal " (fronteras de fases bien definidas) con inhomogeneidades o dominios esféricos de radio R_S (componente S), dispersos en una matriz del componente B, la intensidad dispersada está dada por la ecuación de Zernike-Prins [14].

$$I(h) = N F^2(U) \left[1 + \frac{N}{V} \int [P(r) - 1] \exp(ihR) dr \right] \quad \text{II.1.4}$$

donde $F^2(U)$ es el factor de estructura dado por

$$F^2(U) = \left[(\bar{\rho}_S - \bar{\rho}_B) \left(\frac{4}{3} \right) \pi R_S^3 \left(\frac{3}{U^3} \right) (\sin U - U \cos U) \right]^2 \quad \text{II.1.5}$$

N es el número de dominios irradiados en el volumen V , $U = h R_S$, $h = 2\pi s$, s es la magnitud del vector \bar{s} en el espacio recíproco $\bar{s} = (\bar{S} - \bar{S}_0) / \lambda$, y donde \bar{S}_0 y \bar{S} son los vectores unitarios incidente y dispersado respectivamente, la longitud de \bar{s} es $|\bar{s}| = 2 \sin \theta / \lambda$ y 2θ es el ángulo de dispersión. $P(r)$ es la función de correlación entre el arreglo mutuo del par de dominios y $\bar{\rho}_S - \bar{\rho}_B$ es la diferencia de densidades electrónicas del sistema de dos fases. El primer término de la ecuación II.1.4, contiene la contribución de dispersión de los dominios simples; y el segundo término, proviene de las interferencia de la dispersión entre dominios diferentes. La dispersión de dominios simples esto es $F^2(U)$, esta representado por la ecuación teórica de Rayleigh [15] dada por.

$$F(U) = \left[\left(\frac{3}{U^3} \right) (\sin U - U \cos U) \right]^2 \quad \text{II.1.6}$$

Esta relación puede ser ajustada a los datos experimentales para determinar el radio de los dominios esféricos.

En la teoría general de dispersión de rayos-x a bajo ángulo SAXS, la intensidad dispersada está dada por

$$I(\bar{s}) = F \{ F(\bar{s})^2 \} \quad \text{II.1.7}$$

donde F es el operador de la transformada de Fourier, y $F(\bar{s})$ es el factor de estructura dado por

$$F(\bar{s}) = \int \eta(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_r \quad \text{II.1.8}$$

consecuentemente

$$\eta(\bar{r}) = \int F(\bar{s}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_s = F \{ F(\bar{s}) \} \quad \text{II.1.9}$$

donde $\eta(\bar{r})$ es la fluctuación local de la densidad electrónica (desviación de la densidad electrónica promedio $\bar{\rho}_i$), \bar{r} es el vector de posición en el espacio real ($\bar{r} = ix + jy + kz$); y \bar{s} es el vector en el espacio recíproco con coordenadas ξ, φ, ζ , de tal manera que la magnitud $|\bar{s}|$ queda expresada como: $|\bar{s}|^2 = \xi^2 + \varphi^2 + \zeta^2$; $dv_s = d\xi d\varphi d\zeta$. El dominio de integración en el espacio recíproco representa la dispersión a ángulo bajo (SAXS), mientras que dicho dominio en el espacio real es el volumen irradiado de la muestra.

Diferenciando $\eta(\bar{r})$ con respecto a x, y, z se obtiene:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = F\{T(\bar{s})\}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y} = F\{T(\bar{s})\}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial z} = F\{T(\bar{s})\} \quad \text{II.1.10}$$

donde $T(\bar{s})_{\xi} = 2\pi i \xi F(\bar{s})$, $T(\bar{s})_{\varphi} = 2\pi i \varphi F(\bar{s})$, $T(\bar{s})_{\zeta} = 2\pi i \zeta F(\bar{s})$.

Bajo la aplicación del teorema de Parseval se obtiene:

$$\int \left| \frac{\partial \eta}{\partial x} \right|^2 dv_r = \int |T|^2 dv_s \quad \text{II.1.11}$$

$$\int \left| \frac{\partial \eta}{\partial y} \right|^2 dv_r = \int |T|^2 dv_s \quad \text{II.1.12}$$

$$\int \left| \frac{\partial \eta}{\partial z} \right|^2 dv_r = \int |T|^2 dv_s \quad \text{II.1.13}$$

Sumando las ecuaciones II.1.(11,12,13) se llega a lo siguiente

$$4\pi^2 \int |\bar{s}|^2 I(\bar{s}) dv_s = \int |\text{grad } \eta|^2 dv_r \quad \text{II.1.14}$$

donde $|\text{grad } \eta|^2 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right)^2$

La integración de $\eta(\bar{r})$ (ecuación II.1.9), con respecto al ángulo sólido (Ω , $\int d\Omega = 4\pi$) en medios isotrópicos, lleva a la dependencia solamente con la magnitud de \bar{s} , lo cual indica que las intensidades por ángulo sólido a una distancia radial en el espacio recíproco están dadas por

$$I(\bar{s}) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\bar{s}) d\Omega \quad \text{II.1.15}$$

El elemento de ángulo sólido se relaciona al elemento de volumen en coordenadas esféricas por lo siguiente

$$dv_s = d\phi d\theta d|\bar{s}| = |\bar{s}|^2 d\Omega \quad \text{II.1.16}$$

de este modo de la relación II.1.15 se obtiene

$$\int I(\bar{s}) dv_s = 4\pi \int s^2 I(\bar{s}) ds = \int \eta^2 dv_r \quad \text{II.1.17}$$

en donde $s^2 = |\bar{s}|^2$, de la relación II.1.14 se sigue

$$4\pi^2 \int |\bar{s}|^2 I(\bar{s}) dv_s = 16\pi^3 \int s^4 I(\bar{s}) ds = \int |\text{grad } \eta|^2 dv_r \quad \text{II.1.18}$$

La razón de estas dos últimas ecuaciones II.1(17,18) es un parámetro muy útil en la caracterización de las estructuras estudiadas por SAXS.

$$R = \frac{\langle |\text{grad } \eta|^2 \rangle}{\langle \eta^2 \rangle} = 4\pi^2 \frac{\int s^4 I(\bar{s}) ds}{\int s^2 I(\bar{s}) ds} \quad \text{II.1.19}$$

donde $\langle |\text{grad } \eta|^2 \rangle$ y $\langle \eta^2 \rangle$ representan los valores promedio de $|\text{grad } \eta|^2$ y η^2 respectivamente.

II.2.- Teoría de Porod, Debye, Anderson y Brumberger.

En estudio de estructuras en sistemas de dos fases por medio SAXS, la teoría derivada por Porod [16] y Debye, Anderson y Brumberger [17] predice que la intensidad en la última porción ("tail") de la curva de SAXS, decrece proporcionalmente a s^{-4} . Esta dependencia conocida como la **Ley de Porod**, es válida para estructuras con fronteras de fases bien definidas y no es válida para sistemas de dos fases "no-ideales", es decir, la ley de Porod no se cumple para sistemas de dos fases con fronteras de fase difusas. Se puede justificar la Ley de Porod, que representa un importante resultado de la teoría clásica de la dispersión SAXS, suponiendo que el factor de estructura para partículas con simetría esférica está dado en general por

$$\overline{F}^2 = |F|^2 = F(s)^2 \quad \text{II.2.1}$$

$$\text{y } I(\vec{s}) = \overline{F}^2$$

en donde $F(s) = 4/3 \pi a^3 \phi(2\pi sa)$, a el radio de la esfera y s representando la magnitud del vector de dispersión en espacio recíproco ($|\vec{s}|$), $\phi(2\pi sa)$ está dado por

$$\phi(2\pi sa) = \left[3 \frac{\sin(2\pi sa) - 2\pi sa \cos(2\pi sa)}{(2\pi sa)^3} \right]^2 \quad \text{II.2.2}$$

de este modo la dispersión por partícula queda expresado como

$$I(s) = \left[(\rho - \rho_0) \frac{4\pi a^3}{3} \right]^2 \left[3 \frac{\sin(2\pi sa) - 2\pi sa \cos(2\pi sa)}{(2\pi sa)^3} \right]^2 \quad \text{II.2.3}$$

En el caso de **simetría esférica**, la muestra puede ser considerada como un medio de densidad uniforme ρ_0 mas partículas de densidad $\rho - \rho_0$. Por simplicidad sea $z = 2\pi s a$, usando algunas transformaciones trigonométricas se obtiene lo siguiente:

$$(\sin z - z \cos z)^2 = -\frac{z^2}{2} + \frac{1}{2} - z \sin 2z + \left(\frac{z^2}{2} - \frac{1}{2}\right) \cos 2z$$

por lo que la relación II.2.3 queda como

$$I(s) = \left((\rho - \rho_0)^2 \frac{16\pi^2 a^3}{9} \right) \left(\frac{9}{64\pi^6 a^6 s^6} \right) \left[-\frac{4\pi^2 a^2 s^2}{2} + \frac{1}{2} - 2\pi a s \sin(4\pi a s) + \left(\frac{4\pi^2 a^2 s^2}{2} - \frac{1}{2} \right) \cos(4\pi a s) + \dots \right] =$$

$$= \frac{(\rho - \rho_0)^2}{8\pi^3} \left[\frac{4\pi a^2}{s^4} + \frac{1}{\pi s^6} - \frac{4a}{s^5} \sin(4\pi a s) + \left(\frac{4\pi a^2}{s^4} - \frac{1}{\pi s^6} \right) \cos(4\pi a s) + \dots \right]$$

Los primeros dos términos decrecen uniformemente con s , siendo el término en s^{-4} el mas importante, mientras que los otros oscilan con amplitud decreciente y con un pseudo-período de $s = 1/2 a$ según se muestra en la Figura II.2.1. Si se considera un conjunto de esferas cuyos radios varían entre a_1 y a_2 ; y que el número de esferas de radios a_k por unidad de masa sea g_k , entonces la intensidad dispersada por unidad de masa será

$$I(s) = \frac{(\rho - \rho_0)^2}{8\pi^3} \left[\sum g_k 4\pi a_k^2 \frac{1}{s^4} + \dots + \sum \cos(4\pi a_k s) (\dots) + \sum \sin(4\pi a_k s) (\dots) \right]$$

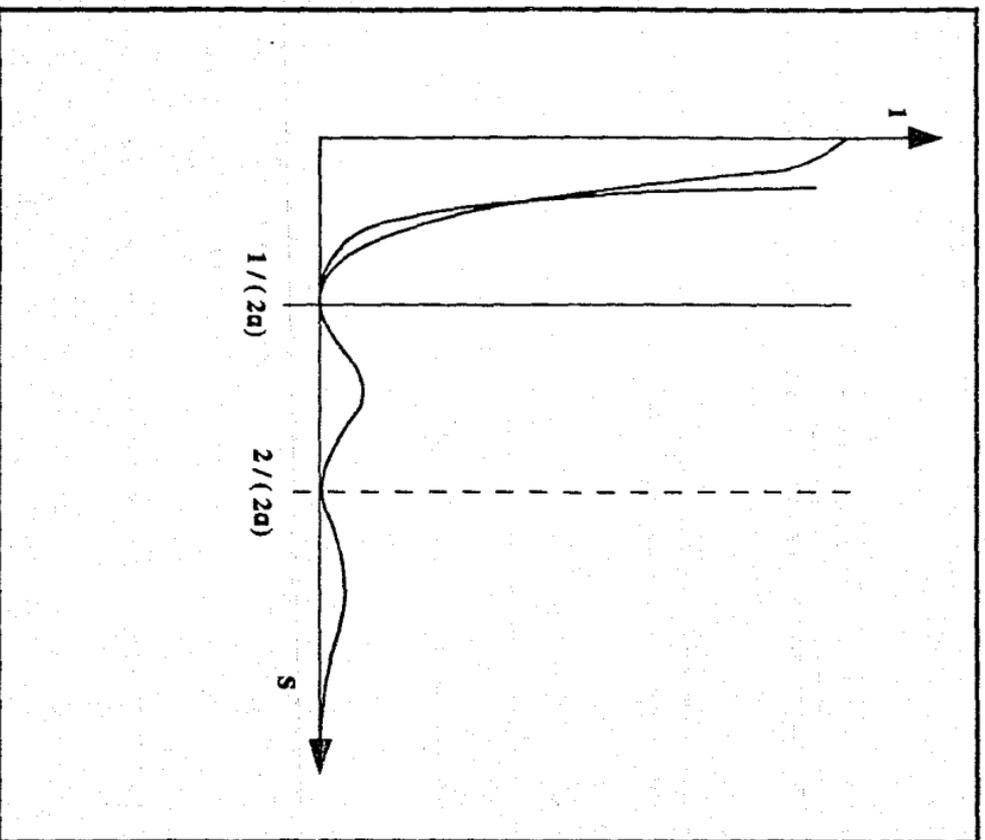


Figura II.2.1

Si $(2a_1s - 2a_2s)$ es mucho más grande que la unidad, las últimas sumatorias son cero ya que sus contribuciones positivas y negativas se cancelan. Por lo tanto si s es lo suficientemente grande, el único término que permanece es s^{-4} y $\sum g_k 4\pi a_k^2$ que corresponder a la superficie total S de las partículas por unidad de masa. El valor asintótico de la intensidad o **Ley de Porod**, queda dado por

$$I_{\text{asintótica}} = \frac{(\rho - \rho_0)^2}{8\pi^3} \frac{S}{s^4} \quad \text{II.2.4}$$

Porod ha demostrado [16] que la ecuación anterior es válida para cualquier forma de la partícula puesto que las orientaciones son al azar, y puesto que ninguna de las dimensiones de dicha partícula es cero, es decir, para cada dimensión L de la partícula en cualquier dirección, se cumple que $SL \gg 1$. Similarmente se puede demostrar que

$$\int I(s) dv_s = 4\pi \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = (\rho - \rho_0)^2 V \quad \text{II.2.5}$$

Esta relación se puede aplicar al caso mas general de una muestra heterogénea definida por su densidad electrónica ρ , la cual varía de punto a punto. Si ρ_0 es la densidad promedio e $I(s)$ es la intensidad dispersada para una partícula de volumen V en la muestra.

$$4\pi \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = \overline{(\rho - \rho_0)^2} V \quad \text{II.2.6}$$

En un sistema de dos fases separados por una distancia \bar{r} , Debye y colaboradores definen una función de correlación $\gamma(\bar{r})$ la cual en la teoría SAXS y de acuerdo a Debye, Anderson y Brumberger, la amplitud de las fluctuaciones locales de la densidad electrónica define una "distancia de correlación" que mide el tamaño de las inhomogeneidades en el medio. En teoría SAXS esta función de correlación es una distribución promedio de materia dispersante en la vecindad del origen, la cual asume todas las posiciones dentro del sistema con igual probabilidad. Dicha función de correlación contiene toda la información correspondiente a la forma y la distribución de las fases y expresa la correlación espacial entre la fluctuación local de la densidad electrónica y la fluctuación de la densidad promedio, es decir, en dos puntos (1,2) de un sistema de dos fases (no ideal) separados por una distancia r , η representa la desviación local de la densidad electrónica de un valor promedio $\bar{\rho}$, o sea que

$$\eta_1 = \Delta\rho_1 = (\rho_1(\bar{r}) - \bar{\rho}_1) \quad \text{II.2.7}$$

y

$$\eta_2 = \Delta\rho_2 = (\rho_2(\bar{r}) - \bar{\rho}_2) \quad \text{II.2.8}$$

tomando como base lo anterior, la función de correlación se puede expresar según lo siguiente

$$\gamma(\bar{r}) \langle \eta^2 \rangle = \langle \eta_1 \eta_2 \rangle = \eta_1 * \eta_2 \quad \text{II.2.9}$$

El asterisco * indica el producto de transformadas de Fourier, el cual se conoce también como auto-correlación. Con el objeto de hacer plausible este importante concepto de la función de correlación en la teoría SAXS,

considerese la notación $\langle \eta^2 \rangle$ o $\overline{\eta^2}$ para indicar el promedio de η^2 . De acuerdo a las expresiones I.4.7, I.4.8 y I.4.16, existe una relación entre la intensidad, la función de Paterson y la distribución estadística de la materia ($I(\bar{r})$, $\mathcal{P}(\bar{r})$, $P(\bar{r})$). Esta última está definida, en el caso de un sistema de dos fases, como

$$P(\bar{r}) = \text{Promedio de } \{ (\rho_1(\bar{r}) - \bar{\rho}_1) (\rho_2(\bar{r}) - \bar{\rho}_2) \} \quad \text{II.2.10}$$

que en términos de la ecuación II.2.9 puede escribir como

$$P(\bar{r}) = \langle \eta_1 \eta_2 \rangle = \langle \eta^2 \rangle \gamma(\bar{r}) \quad \text{II.2.11}$$

De acuerdo a una expresión análoga a la que relaciona la función de Paterson y la intensidad dispersada (ecuación I.4.7), se puede escribir lo siguiente:

$$I(\bar{s}) = \int \langle \eta^2 \rangle \gamma(\bar{r}) \exp(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_r \quad \text{II.2.12}$$

Para comprender algunas propiedades de la función de correlación, resulta útil observar su comportamiento en condiciones límites. Para \bar{r} pequeñas, es decir, para $\bar{r} \rightarrow 0$, $\langle \eta_1 \eta_2 \rangle \rightarrow \langle \eta^2 \rangle$, puesto que se estará promediando fluctuaciones locales en el mismo punto y por lo tanto

$$\gamma(\bar{r}) = \frac{\langle \eta_1 \eta_2 \rangle}{\langle \eta^2 \rangle} = 1 \quad \text{II.2.13}$$

Por otro lado, si $\bar{r} \rightarrow \infty$, $\gamma(\bar{r}) \rightarrow 0$ y puesto que la intensidad es real, la parte imaginaria debe ser cero, es decir

$\exp(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) = \cos(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) + i \sin(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) = \cos(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s})$
pero el promedio del coseno es

$$\overline{\cos(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s})} = \frac{\text{sen}(2\pi s r)}{2\pi s r}$$

por lo que la ecuación II.2.12 para $\bar{r} \rightarrow \infty$ se reduce a

$$I(s) = \int \langle \eta^2 \rangle \gamma(r) \frac{\text{sen}(2\pi s r)}{2\pi s r} dv_r \quad \text{II.2.14}$$

Si el medio es **isotrópico** $dv_r = 4\pi r^2 dr$, por lo tanto

$$I(s) = \int \langle \eta^2 \rangle \gamma(r) \frac{\text{sen}(2\pi s r)}{2\pi s r} 4\pi r^2 dr \quad \text{II.2.15}$$

$$I(s) = 4\pi r \int \langle \eta^2 \rangle_r \gamma(r) \frac{\text{sen}(2\pi s r)}{2\pi s r} dr \quad \text{II.2.16}$$

En el caso de muestras isotrópicas tales como gases, algunos líquidos, sólidos amorfos y aún en muestras con inhomogeneidades (dominios) anisotrópicas cuya orientación son al azar; $\gamma(\bar{r})$ solo depende de la magnitud de \bar{r} en tal situación, la transformada de Fourier de la función de correlación se puede calcular como sigue:

sea $|\bar{r}|$ magnitud de \bar{r} , α el ángulo que forma \bar{r} con \bar{s} y ϕ el ángulo azimutal del plano formado por \bar{r} y \bar{s} . Entonces, la transformada de Fourier de la función de correlación se calcula como sigue

$$\int \gamma(r) \exp(-2\pi s r) dv_r =$$

$$= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \gamma(r) \exp(-2\pi i s r) 2\pi r^2 \sin \alpha d\alpha dr \frac{d\phi}{2\pi} =$$

$$= 2 \int_0^{\infty} r \gamma(r) \exp\left(\frac{\text{sen}(2\pi s r)}{s}\right) dr$$

Para tener el número de inhomogeneidades entre r y $r + dr$ multiplicamos por $2\pi r$, con lo que se tendrá número de dominios en el volumen $(2\pi r) dr$, es decir, lo siguiente:

$$= 2 \left[2\pi r \int_0^{\infty} r \gamma(r) \exp\left(\frac{\text{sen}(2\pi s r)}{s}\right) dr \right]$$

finalmente se obtiene al multiplicar por s , el siguiente resultado:

$$s \int \gamma(r) \exp(-2\pi i s r) dv_r = 4\pi r \int_0^{\infty} r \gamma(r) \text{sen}(2\pi s r) dr \quad \text{II.2.17}$$

o sea

$$s I(s) = 4\pi \int_0^{\infty} \langle \eta^2 \rangle r \gamma(r) \text{sen}(2\pi s r) dr \quad \text{II.2.18}$$

lo cual implica que salvo una constante, $s I(s)$ es la transformada de Fourier de $r^2 \gamma(r)$, o sea

$$s I(s) = -K \int_0^{\infty} r^2 \gamma(r) \text{sen}(2\pi s r) dr \quad \text{II.2.19}$$

(parte imaginaria), con $K = -4\pi \langle \eta^2 \rangle V$, $V =$ volumen irradiado.

La superficie específica (invariante según Porod) que corresponde a la razón del área de la interfase que contiene la fase dispersante, entre el

volumen de esta última, es directamente proporcional al cambio de la función de correlación en la vecindad del origen. Si se puede contar con la medición de las intensidades dispersadas en términos absolutos, es posible el cálculo de un importante parámetro: el cuadrado de la fluctuación media de la densidad electrónica de cualquier sistema (en la vecindad de origen), es decir,

$$\frac{S}{V} = K \left(\frac{d\gamma(r)}{dr} \right)_{r=0} \quad \text{II.2.20}$$

en donde $S/V =$ superficie específica.

Esta importante relación establecida por Debye, supone que en lugar de dos fases homogéneas, el sistema esta formado por sólido y vacío. En estos términos, la densidad electrónica de una de las fases es cero y la otra es $\eta_0 = \rho_2 - \rho_1$. Representando con ϕ la fracción de vacío y de acuerdo a la Figura II.2.2, que representa esquemáticamente el perfil de la configuración de la densidad electrónica, se cumple que

$$\eta_0 (1 - \phi) = \langle \eta \rangle \quad \text{II.2.21}$$

en donde $\langle \eta \rangle$ es el promedio de la densidad electrónica. Si η_s y η_v son las fluctuaciones al rededor de $\langle \eta \rangle$ para puntos en el sólido y en el vacío, se tiene, respectivamente:

$$\eta_s = \eta_0 \phi \quad \text{II.2.22}$$

$$\eta_v = \eta_0 (1 - \phi) \quad \text{II.2.23}$$

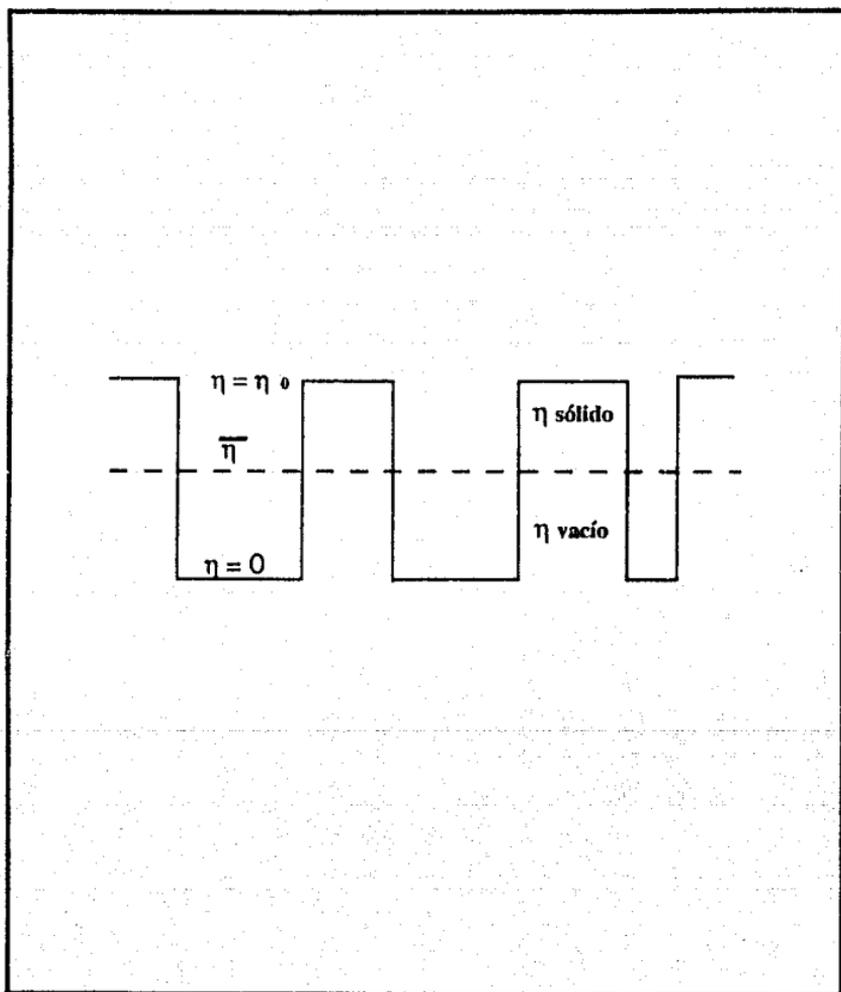


Figura II.2.2

Si consideramos las probabilidades de localización de dos puntos separados una distancia r arbitraria con orientación al azar, se puede representar estas probabilidades con P y con subíndices 1 para sólido, 0 para vacío, de acuerdo a la siguiente notación:

$P_{00} \rightarrow$ los dos puntos 1, 2 en el vacío.

$P_{10} \rightarrow$ el punto 1 en el sólido y el 2 en el vacío.II.2.24

$P_{01} \rightarrow$ el punto 1 en el vacío y el 2 en el sólido.

$P_{11} \rightarrow$ los dos puntos 1, 2 en el sólido.

con esta notación anterior se cumple que:

$$P_{00} + P_{01} = 1$$

$$P_{10} + P_{11} = 1$$

$$\phi P_{01} = (1 - \phi) P_{10} \quad \text{.....II.2.25}$$

Para expresar la función de correlación en términos de la distancia que separa los dos puntos del sistema, localizados a una distancia r con cualquier orientación, se supone

$$P_{10} = \phi R(r)$$

$$P_{01} = (1 - \phi) R(r)$$

$$P_{00} = 1 - (1 - \phi) R(r) \quad \text{.....II.2.26}$$

En estas condiciones las fluctuaciones en las densidades electrónicas en el sólido y en el vacío, ($\eta_s = \eta_0 \phi$, $\eta_v = \eta_0 (1 - \phi)$) quedan como

$$\eta_s - \eta_v = 2 \eta_0 \phi - \eta_0$$

$$\eta_s = 2 \eta_0 \phi - \eta_0 + \eta_v \quad \text{.....II.2.27}$$

por lo tanto la función de correlación que expresa la razón de los promedios de las fluctuaciones de las densidades electrónicas en los puntos 1 y 2 entre

la fluctuación en el cuadrado de la densidad promedio, es decir, entre $\overline{\eta^2}$ o $\langle \eta^2 \rangle$, es

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta_1 \eta_2 \rangle}{\langle \eta^2 \rangle} = \frac{\frac{1}{V} \int_V \eta_v \eta_s dv}{\frac{1}{V} \int_V \eta^2 dv} \quad \text{II.2.28}$$

o sea que en términos de las expresiones II.2.27 se tiene

$$\gamma(r) = \frac{\int_V \eta_v (2\eta_0 \phi - \eta_0) dv + \int_V \eta_v^2 dv}{\int_V \eta_v^2 dv} = 1 - R(r) \quad \text{II.2.29}$$

Ahora bien, si se representa con P_D la probabilidad de que si uno de los puntos está en el sólido, el otro está en el vacío o viceversa, esta probabilidad compuesta está dada por

$$P_D = \phi P_{10} + (1 - \phi) P_{01} = 2\phi (1 - \phi) [1 - \gamma(r)] \quad \text{II.2.30}$$

Con la ayuda de la representación geométrica de la Figura II.2.3 (b), para visualizar como se calcula esta probabilidad compuesta, supongamos que r es muy pequeña y que puede tomar todas las orientaciones posibles; bajo esta suposición, Debye y colaboradores, consideran que cuando los dos puntos (1,2) están en medios distintos r debe corta a la superficie S ó r , al menos reposa sobre dicha superficie, esto se visualiza en la disposición de la Figura II.2.3 (a). Para el caso de que el punto 1 este en el sólido (A) y el punto 2 en el vacío (B), el punto 1 debe estar una distancia h de la superficie. De acuerdo a la Figura II.2.3 (b), el número de puntos que se

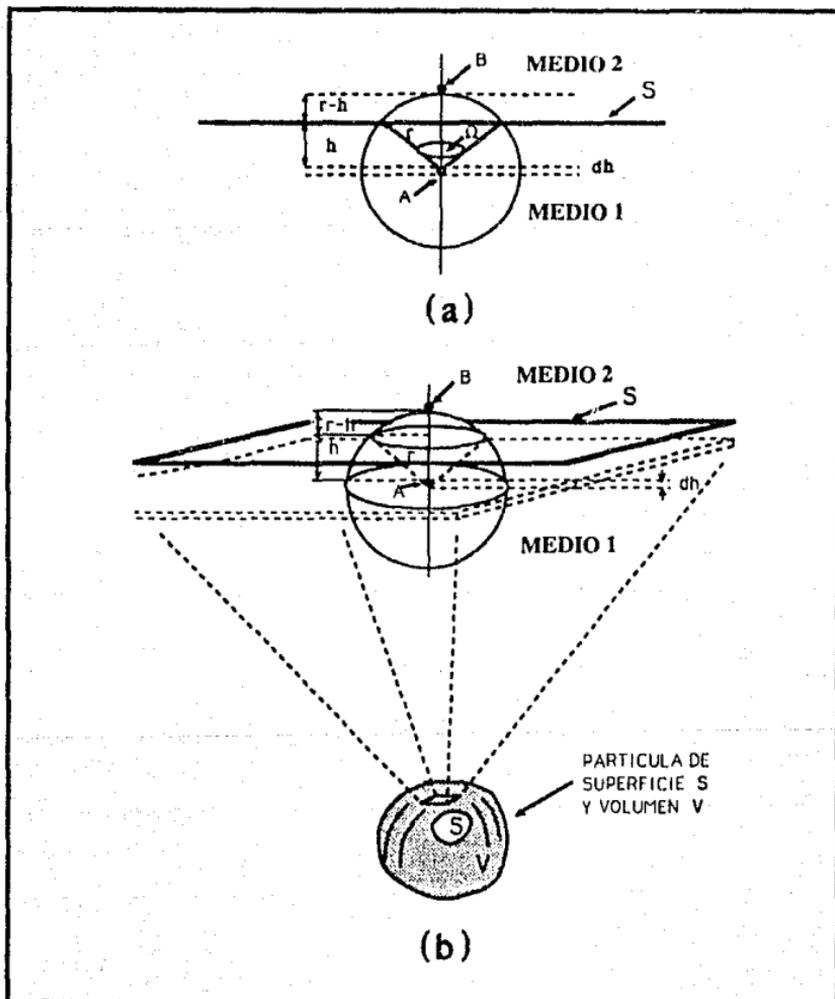


Figura II.2.3

encuentran en la posibilidad de el caso (A), en un intervalo de valores entre h y $h + dh$ está dado por el volumen formado por el producto $S dh$ para una orientación fija de r . De esta manera, para una orientación fija de r y una posición fija de el punto 1, el punto 2 se puede encontrar en el vacío, es decir, solo para las condiciones anteriores el caso (A) se cumple. Los casos que son propicios a esta disposición, están condicionados por el número de casos posibles del tipo (A), o sea el volumen $S dh$ por el número de orientaciones en las que r corta a la superficie S , es decir, por la cáscara $\rightarrow 2\pi r (r - h)$, por lo que

$$\text{CASOS PROPICIOS} = (S dh) 2\pi r (r - h) \quad \text{II.2.31}$$

El número total de casos posibles del caso (A) está representado por el volumen total V , condicionado al número total de orientaciones posibles que puede adoptar el radio r , es decir, la superficie total de la esfera de radio r o sea $4\pi r^2$. Para una situación diferencial, es decir, para el punto 1 en el sólido dentro de un intervalo de h y $h + dh$, probabilidad de que r corte la superficie S , sera la fracción de casos propicios a casos posibles, esto es:

$$\frac{\text{CASOS PROPICIOS}}{\text{CASOS POSIBLES}} = \frac{S dh 2\pi r (r - h)}{(4\pi r^2) V} = \frac{(r - h) S dh}{2 r V} \quad \text{II.2.32}$$

por lo que la probabilidad total de que r atraviese la superficie S estará dada por

$$2 \left[\frac{S}{V} \int_{h=0}^{h=r} \frac{r-h}{2r} dh \right] = \frac{S r}{2V} \quad \text{II.2.33}$$

de esta forma la probabilidad de que el punto 1 este tanto en el sólido, resulta ser

$$P_D = \frac{S r}{2V} \quad \text{II.2.34}$$

lo cual es cierto también para la probabilidad de que el punto 1 esté el vacío.

De acuerdo a los resultados anteriores y la ecuación II.2.30 se tiene que

$$P_D = \frac{S r}{2V} = 2\phi (1 - \phi) [1 - \gamma(r)] \quad \text{II.2.35}$$

Por definición, para $r \rightarrow 0$, se cumple que $\langle \eta_1 \eta_2 \rangle \rightarrow \langle \eta^2 \rangle$, por lo que $\gamma(0) = 1$. En este sentido y por medio del desarrollo de $\gamma(r)$ en series de Taylor en la vecindad del origen (permitido puesto que se supone que $\gamma(r)$ es una función continua y derivable), resulta válido lo siguiente:

$$1 - \gamma(r) = r\gamma'(0) + r\epsilon(r) \quad \text{II.2.36}$$

donde $\gamma'(0)$ representa la diferenciación en la vecindad del origen, es decir,

$$\gamma'(0) = \left(\frac{d\gamma(r)}{dr} \right)_{r=0}, \quad \epsilon(0) \rightarrow 0, \quad \text{si } r \rightarrow 0$$

y por lo tanto:

$$\frac{S}{V} = -4\phi(1-\phi)\gamma'(0) \quad \text{II.2.37}$$

Esta ecuación es igual a la que originalmente obtuvieron **Debye, Anderson y Brumberger** y representa la posibilidad de el calculo de la superficie

específica de las inhomogeneidades o vacío (fracción ϕ) inmersas en un medio sólido (fracción: $1 - \phi$) . Si se piensa en función de las densidades electrónicas en lugar de las fracciones, se tiene ρ_1 para el medio 1 y ρ_2 para el medio 2 , la expresión II.2.11 que representa la distribución estadística de la materia $P(\bar{r})$ para medios isotrópicos, se puede expresar como:

$$P(r) = \langle \eta_1 \eta_2 \rangle = \langle \eta^2 \rangle \gamma(r).$$

De acuerdo a las ecuaciones II.2.(22, 23), para η_s en el caso de sólido y η_v vacío, que definen las fluctuaciones de las densidades electrónicas en un medio y en el otro, alrededor del promedio $\langle \eta \rangle$ y la Figura II.2.2 que representa el perfil de dichas fluctuaciones, se observa que con las siguientes expresiones

$$\eta_0 (1 - \phi) = \langle \eta \rangle$$

$$\eta_0 = \rho_2 - \rho_1$$

$$\eta_s = \eta_0 \phi$$

$$\eta_v = \eta_0 (1 - \phi)$$

$\langle \eta^2 \rangle$ se puede expresar como

$$\langle \eta^2 \rangle = \eta_s \eta_v = [\eta_0 \phi] [\eta_0 (1 - \phi)] = \eta_0^2 \phi (1 - \phi)$$

o sea que

$$\langle \eta^2 \rangle = \eta_0^2 \phi (1 - \phi)$$

II.2.38

por lo que la expresión II.2.11 para medios isotrópicos, en la vecindad del origen y de acuerdo a la ecuación II.2.37, se convierte en

$$P'(0) = \langle \eta^2 \rangle \gamma'(0) = -\frac{S}{4V} \eta_0^2 = -\frac{S}{4V} (\rho_2 - \rho_1)^2$$

es decir, que

$$P'(0) = -\frac{S}{4V} (\rho_2 - \rho_1)^2 \quad \text{II.2.39}$$

resultado obtenido por Soulé [18], que es igual al obtenido por Debye pero en función de las densidades electrónicas.

Para encontrar la relación que contiene tanto los resultados de Debye, Anderson y Brumberger como los de Porod y Soulé, es decir, la relación que nos da la intensidad en función de la superficie específica, recordemos que el producto $s I(s)$ es la transformada de Fourier de $r \gamma(r)$, transformación que implica una relación de una función $f(y)$ en la vecindad del cero del espacio real (variable y) con otra función $F(z)$ en la vecindad del espacio recíproco (variable z) es decir:

$$F(z) = s I(s) = \text{transformada de Fourier} \{ r^2 \gamma(r) = f(y) \} \quad \text{II.2.40}$$

Recordando las ecuaciones II.2.35, II.2.36 y el método geométrico de una superficie plana entre las dos fases con un elemento de volumen esférico de radio r , muy pequeño se tiene

$$\frac{S r}{2V} = 2\phi (1 - \phi) [1 - \gamma(r)]$$

$$S r = 4V \phi (1 - \phi) [1 - \gamma(r)]$$

$$\gamma(r) = 1 - \frac{Sr}{4V\phi(1-\phi)} + r\varepsilon(r) \quad \text{II.2.41}$$

con $\varepsilon(0) \rightarrow 0$, si $r \rightarrow 0$

Weigel, Renouprez y Imelik [19] proponen, en lugar de una superficie plana entre las dos fases, una superficie esférica de radio a y un elemento de volumen esférico de radio r , obteniendo:

$$\gamma(r) = 1 - \frac{Sr}{4V\phi(1-\phi)} + \frac{Sr^3}{48a^2Vf\phi(1-\phi)} + r^3\varepsilon'(r) \quad \text{II.2.42}$$

con $\varepsilon'(r) \rightarrow 0$, si $r \rightarrow 0$

considerando la transformada de Fourier un caso particular de la de Laplace y de acuerdo al Lema de Watson ³. Desarrollando $\gamma(r)$ para el caso de superficie esférica, de acuerdo a la expresión II.2.41 y II.2.42 tenemos

$$\gamma(r) = r - \frac{Sr^2}{4V\phi(1-\phi)} + \frac{Sr^4}{48a^2Vf\phi(1-\phi)} + r^4\varepsilon''(r) \quad \text{II.2.43}$$

y recordando que se puede expresar $sI(s)$ como

$$sI(s) = -K \int_0^{\infty} r^2 \gamma(r) \exp(-2\pi i s r) dr$$

$$\text{y con } f(y) = r^2 \gamma(r) = \sum_{n=0}^n a_n y^{\beta n} \quad \text{y } F(z) = sI(s) = \sum_{n=0}^n a_n \frac{\Gamma(\beta n + 1)}{z^{\beta n + 1}}$$

donde $z = i s$, se tiene el desarrollo general siguiente:

³ Si $f(y)$ pertenece a $F(z)$, con $f(y)$ infinitamente derivable, $f(y) = \sum_{n=0}^n a_n y^{\beta n}$ cuando $f(y) \rightarrow 0$,

entonces, $F(z) = \sum_{n=0}^n a_n \frac{\Gamma(\beta n + 1)}{z^{\beta n + 1}}$ cuando $F(z) \rightarrow \infty$, Sneddon, Fourier Transform, McGraw-Hill, 1951, N.Y. Apéndice B, p. 516.

$$\frac{s I(s)}{-K} = \frac{\Gamma(2)}{z^2} - \frac{S}{4V\phi(1-\phi)} \frac{\Gamma(3)}{z^3} + \frac{S}{48a^2V\phi(1-\phi)} \frac{\Gamma(5)}{z^5} + \dots$$

$$s I(s) = K \left[-\frac{1}{s^2} \left\{ -\frac{S}{4V\phi(1-\phi)} \frac{2}{s^3} + \frac{S}{48a^2V\phi(1-\phi)} \frac{24}{s^5} \right\} i + \dots \right]$$

(parte imaginaria)II.2.44

substituyendo $K = -4\pi \langle \eta^2 \rangle V$ y por la ecuación II.2.38, que expresa el promedio del cuadrado de la fluctuación como $\langle \eta^2 \rangle = \eta_0^2 \phi (1 - \phi)$, se tiene:

$$K = -4\pi \eta_0^2 \phi (1 - \phi) V$$

por lo tanto

$$s I(s) = \frac{2\pi \eta_0^2 S}{s^4} + \frac{2\pi \eta_0^2 S}{a^2 s^6} \quad \text{II.2.45}$$

expresión que para una superficie plana, o sea para $a \rightarrow \infty$, se reduce a

$$s I(s) = \frac{2\pi \eta_0^2 S}{s^4} \quad \text{II.2.46}$$

que recuerda a la ley de Porod en la versión encontrada por Debye el cual define la integral

$$X = \int_0^{\infty} \gamma(r) \cos(2\pi s r) dr, \quad dX = \gamma(r) \operatorname{sen}(2\pi s r) \frac{1}{2\pi r} ds$$

que substituída en la expresión II.2.15, que expresa:

$$I(s) = \int \langle \eta^2 \rangle \gamma(r) \frac{\operatorname{sen}(2\pi s r)}{2\pi s r} 4\pi r^2 dr$$

queda como

$$I(s) = \frac{4\pi \cdot \langle \eta^2 \rangle}{2\pi s} \frac{1}{2\pi} \frac{dX}{ds} \quad \text{II.2.47}$$

Si se substituye a X como $X = \frac{\gamma'(0)}{(2\pi s)^4}$ en la ecuación anterior (II.2.47), se tiene

$$I(s) = \frac{8\pi \langle \eta^2 \rangle}{(2\pi s)^4} \gamma'(0)$$

y puesto que $\langle \eta^2 \rangle = \eta_0^2 \phi (1 - \phi)$ en donde $\eta_0^2 = (\rho_2 - \rho_1)^2 = \Delta\eta^2$ y de la expresión II.2.37: $\gamma'(0) = -\frac{S}{4V\phi(1-\phi)}$, se tiene finalmente que

$I_{\text{asintótica}} = \frac{(\rho_2 - \rho_1)^2}{8\pi^3} \frac{S}{s^4}$ que es la **Ley de Porod** para un volumen V , obtenida anteriormente, ecuación II.2.4.

De acuerdo con Porod, Debye, Anderson y Brumberger [20]; Vonk [21] reporta que en un sistema de dos fases no ideal (aquellos con límites de fase no definidas), la función de correlación γ (relación II.2.9) se puede expresar como

$$\langle | \text{grad } \eta |^2 \rangle = \Delta\eta^2 \frac{S}{EV} \quad \text{II.2.48}$$

donde $\Delta\eta = \eta_2 - \eta_1$ es la diferencia de la fluctuación local de la densidad electrónica entre la fase 1 y la 2 conectada por una capa de transición (cáscara) de espesor E , S/V es la superficie específica del área límite de la fase. Esta cantidad puede ser determinada usando la función de correlación γ definida por Debye, como (expresión II.2.20)

$$\left(\frac{d\gamma}{dr} \right)_{r=0} = - \left(\frac{S}{4V} \right) \left(\frac{\Delta\eta^2}{\langle \eta^2 \rangle} \right) \quad \text{II.2.49}$$

Si la pendiente es tomada a una distancia $E \text{ \AA}$, el espesor E de la capa de transición puede ser determinado de acuerdo a la siguiente relación [21]

$$E = - \left(\frac{4}{R} \right) \left(\frac{dy}{dr} \right)_{r=E} \quad \text{II.2.48}$$

$R = \langle |\text{grad } \eta|^2 \rangle / \langle \eta^2 \rangle$ es un parámetro en la caracterización de las estructuras, el cual está considerado en el programa de cómputo FFSAXS.

En un sistema de dos fases ideal, es decir, con límites bien definidos se tiene que $|\text{grad } \eta| \rightarrow \infty$; consecuentemente R también se hace infinito, por lo tanto E tiende a cero. Existe otro método para determinar el espesor de la capa de transición en un sistema de dos fases con límites no bien definidos, derivado por Ruland [22] e incorporado al programa de procesamiento de datos del Profesor Vonk.

II.3.- Aproximación de Guinier, Radio de Giro.

La región SAXS más cercana al haz no desviado, es decir para los ángulos muy pequeños, tiene una curvatura la cual se puede asociar a un parámetro geométrico relativamente simple. Tomando como referencia la Figura II.3.1 (a) supóngase que \vec{T}_0 denota el vector incidente sobre una partícula a un ángulo muy pequeño, \vec{s} (vector en el espacio recíproco)

apunta hacia la dirección D normal a S_0 y está en el plano del haz incidente y el dispersado, para ángulos muy pequeños, es decir, para $\text{sen } \theta \approx \theta$ $|\bar{s}| = s = 2\theta / \lambda$. Considerese que \bar{r} es cualquier vector en el espacio real, el producto escalar $\bar{r} \cdot \bar{s} = s r_D$ en donde r_D es la proyección de \bar{r} sobre D y la transformada del factor de forma $\sigma(\bar{r})$ o sea $\Sigma(\bar{s})$, (ecuación 1.3.24) en estos términos, se tiene lo siguiente:

$$\Sigma(\bar{s}) = \int \sigma(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_r \quad \text{II.3.1}$$

en base a lo anterior, se puede escribir como sigue

$$\int \sigma(r_D) \exp(2\pi i s r_D) dr_D \quad \text{II.3.2}$$

donde $\sigma(r_D)$ es la sección transversal de la partícula a lo largo del plano normal a D a una distancia r_D del origen según se muestra en la Figura II.3.1 (b). Si el origen se toma en el centro de gravedad de la partícula se cumple que

$$\int r_D \sigma(r_D) dr_D = 0$$

para s muy pequeño, es decir, para ángulos muy cercanos al haz central, la exponencial en la integral anterior se puede desarrollar despreciando los términos mayores a s^2 y por lo tanto

$$\Sigma(\bar{s}) = \int \sigma(r_D) dr_D + 2\pi i \int r_D \sigma(r_D) dr_D - 2\pi^2 s^2 \int r_D^2 \sigma(r_D) dr_D$$

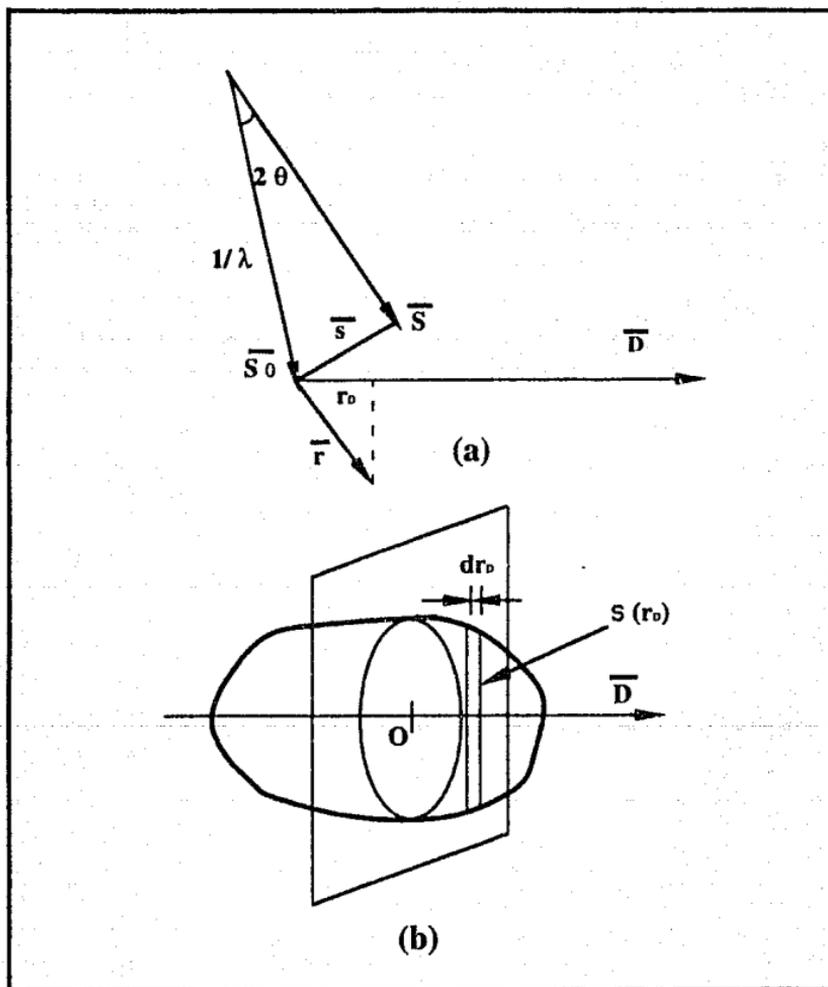


Figura II.3.1

El primer término es simplemente el volumen V de la partícula, el segundo término se anula debido a la elección del origen. Definiendo R_D^2 (distancia inercial promedio sobre \bar{V}), como el promedio cuadrático de las distancias al plano r_D normal a \bar{V} que pasa por el centro de gravedad O , o sea

$$R_D^2 = \frac{1}{V} \int r_D^2 \sigma(r_D) dr_D \quad \text{II.3.3}$$

entonces $\sum(\bar{s})$ queda expresado como

$$\sum(\bar{s}) = V - 2\pi^2 s^2 V R_D^2 \quad \text{II.3.4}$$

la cual puede adoptar una forma exponencial dada por

$$\sum(\bar{s}) = V \cdot \exp(-2\pi^2 s^2 V R_D^2) \quad \text{II.3.5}$$

Recordando la ecuación II.1.3

$$I_N(s) = I(s) \frac{V}{V_c} = \rho^2 \sum |\bar{s}|^2$$

el poder de dispersión por partícula queda expresado como

$$I(s) = \rho^2 V^2 \exp(-4\pi^2 s^2 R_D^2) = n^2 \exp(-4\pi^2 s^2 R_D^2) \quad \text{II.3.6}$$

y para partículas esféricas de radio a , (R_D que es el momento de inercia es independiente de la orientación de la partícula) resulta ser $R_D = a/\sqrt{5}$. De acuerdo a la Figura II.3.2, para tres direcciones mutuamente perpendiculares D,U,V el radio de giro se define como

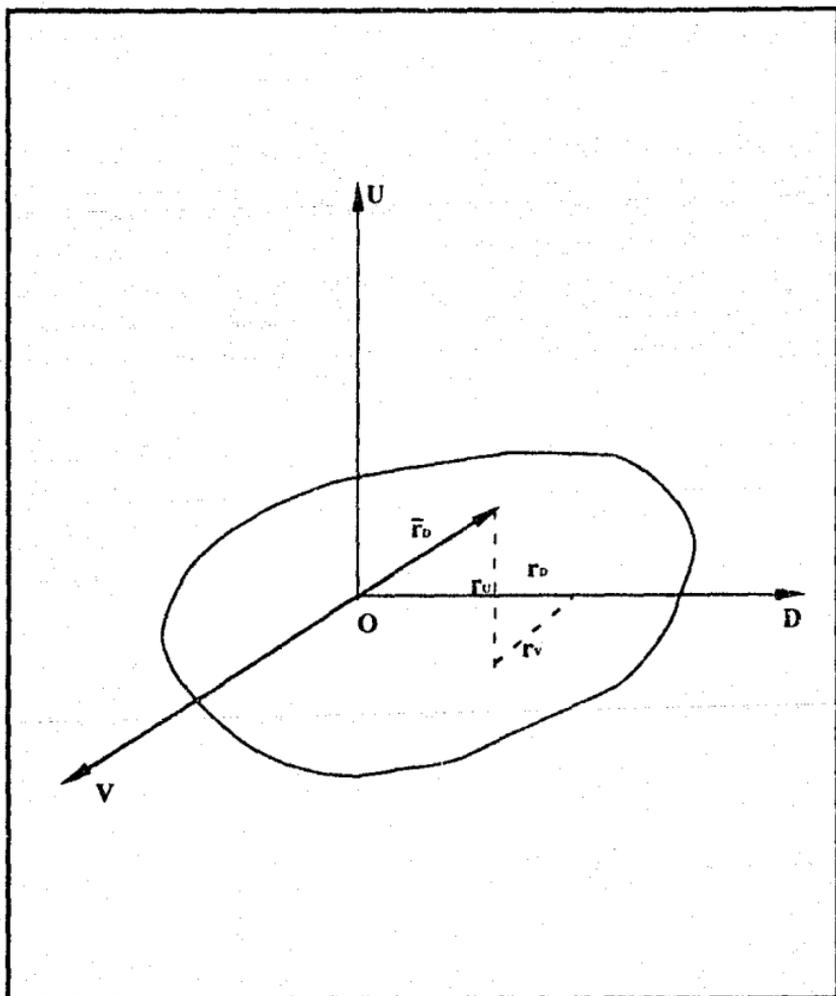


Figura II.3.2

$$R^2 = \frac{1}{V} \int r^2 dv \quad \text{II.3.7}$$

y para una partícula esférica de radio a , el radio de giro es $R = \sqrt{3/5} a$.

Para cualquier orientación de la partícula, R^2 permanece constante y las tres direcciones $R_{D_y}^2$, $R_{D_x}^2$, $R_{D_z}^2$, son iguales, de tal manera que $3 \overline{R_D^2} = R^2$ por lo que el poder de dispersión para una orientación al azar estará dado por

$$I(s) = n^2 \exp\left(-\frac{4\pi^2 s^2 R^2}{3}\right) = n^2 \exp\left(-\frac{4\pi^2 R^2}{3 \lambda^2} (\theta)^2\right) \quad \text{II.3.8}$$

donde θ es el ángulo de dispersión. Si se obtiene el logaritmo base 10 de la ecuación II.3.8, tenemos que

$$\log_{10} I(s) = \log_{10} n^2 - \frac{4\pi^2}{3 \lambda^2} 0.4343 R^2 (\theta)^2 \quad \text{II.3.9}$$

donde $\log_{10}(e) = 0.4343$

Si se gráfica $\log_{10} I(s)$ como función de $(\theta)^2$ Figura II.3.3, se obtiene una línea recta de pendiente

$$\alpha = -\frac{4\pi^2}{3 \lambda^2} 0.4343 R^2 \quad \text{II.3.10}$$

Para valores pequeños del ángulo de dispersión, es decir, para θ pequeño la pendiente da el radio de giro, esto es

$$R = \sqrt{\frac{3}{4\pi^2 (0.4343)}} \lambda \sqrt{-\alpha} = 0.416 \lambda \sqrt{-\alpha} \quad \text{II.3.11}$$

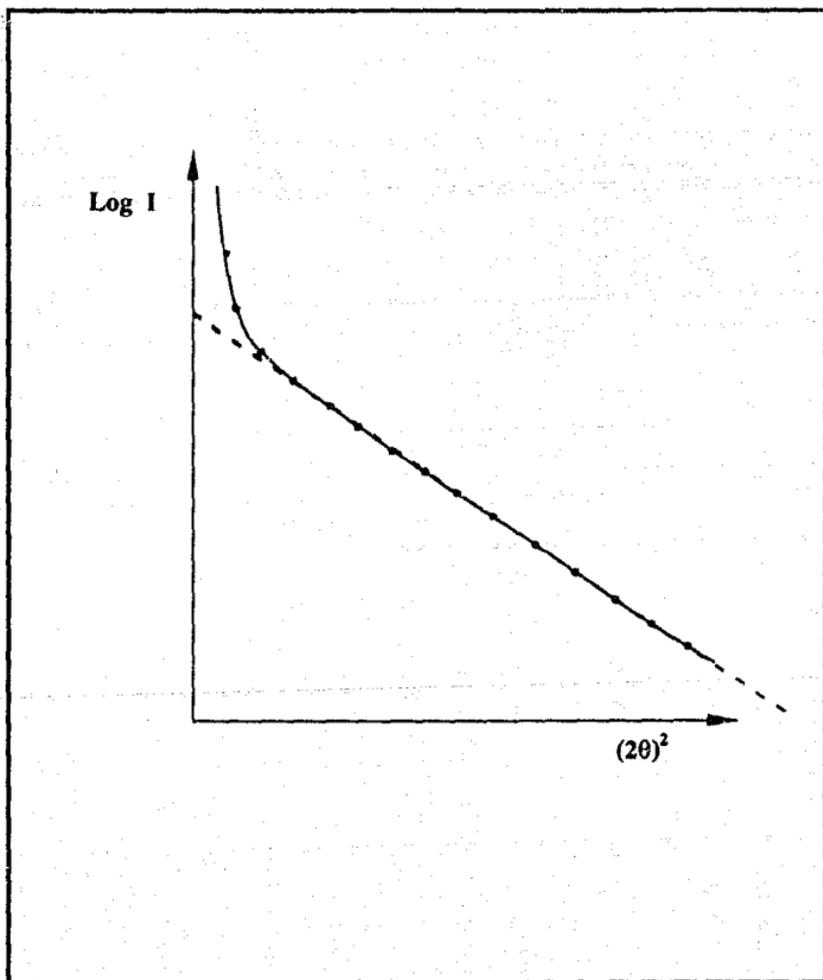


Figura II.3.3

CAPITULO III

III. SINTESIS Y CARACTERIZACION

III.1.- Antecedentes de los Polímeros zwitterionicos.

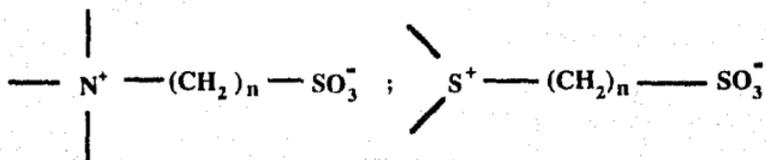
La clase de materiales poliméricos que contienen cargas en la cadena principal se denominan en general materiales POLIANFOLITOS. Una primera diferenciación de este tipo de materiales, corresponde a la localización o distribución de dichas cargas, llamándose "zwitteriones " ó " polielectrolitos " según se localicen las cargas en un mismo grupo de la cadena principal (anfóliticos), o distribuidos a lo largo de toda ella (polianfóliticos) [2].

III.2.- Estructura Química de Polímeros Zwitteriónicos

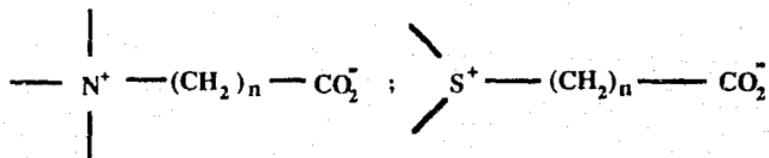
Lo interesante de los polímeros zwitteriónicos se debe principalmente a la estructura única que presentan este tipo de materiales en los cuales las cargas de signo contrario se unen por enlaces covalentes, a diferencia de los electrólitos, en los que las cargas contrarias se unen por fuerzas electrostáticas. Algunos ejemplos de estas estructuras zwitteriónicas son las que se muestran a continuación, en el **ESQUEMA III.2.1**

ESQUEMA III.2.1

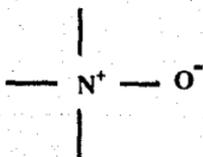
Las Sulfobetainas:



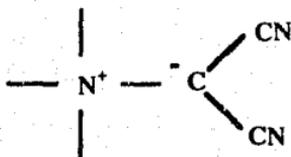
Las Betaínas Carboxílicas:



Los N-óxidos:

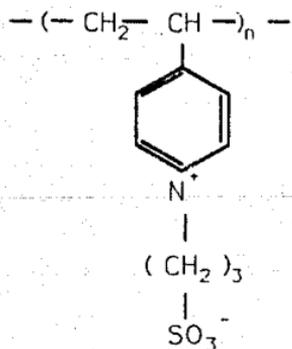


Los Yluros:

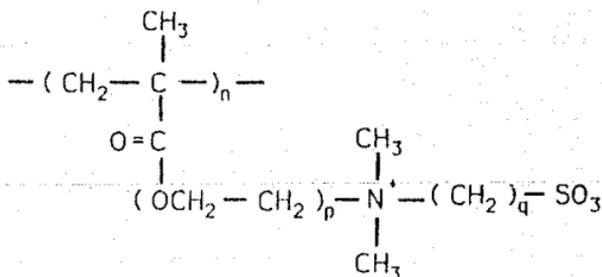


Lo peculiar de las estructuras de los polímeros "zwitteriónicos", se debe fundamentalmente a, que si bien son compuestos que se obtienen a partir de moléculas orgánicas, la disposición de sus cargas eléctricas les da ciertas características semejantes a las de las sales minerales. Estas características los hacen factibles para ser usados en la fabricación de tensoactivos, detergentes y "shampoos". Además, es posible sintetizar polímeros tipo alifáticos y aromáticos. Algunos de los materiales con estas características han sido sintetizados y en el **ESQUEMA III.2.2** se muestran las estructuras semidesarrolladas de los homopolímeros zwitteriónicos del tipo vinilpiridina y metacrílicos :

ESQUEMA III.2.2



ESTRUCTURA DE LA POLI (VINILPIRIDINA) SULFOBETAINA



con $p=2$ y $q=3 \Rightarrow$ PMES

con $p=1$ y $q=1 \Rightarrow$ PMBS

con $p=1$ y $q=4 \Rightarrow$ PMPS

ESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS SULFOBETAINICOS DERIVADOS DEL ACIDO METACRILICO

III.3.- Síntesis de Copolímeros y N-Oxidos.

A continuación, se menciona brevemente los métodos de síntesis de los copolímeros del tipo sulfobetáinicos, derivados de la vinil piridina y los N-óxidos derivados del ácido metacrílico.

1.- Copolímeros sulfobetáinicos.

La síntesis de los copolímeros zwitteriónicos consta de dos etapas:

- a).- Preparación del homopolímero que contendrá las unidades repetitivas amino terciarias, llamado polímero precursor.
- b).- Reacción de cuaternización sobre los polímeros precursores la poli (2 - vinil - piridina) y la poli (4 - vinil - piridina)

La polimerización se realiza por vía de radicales libres a 60 °C y durante 96 horas, usando AIBN como iniciador y en metanol como disolvente. Los copolímeros resultantes tienen la estructura mostrada en la Figura III.3.1 .

2).- N-óxidos del ácido metacrílico

Los polímeros N-óxidos se sintetiza: por la reacción de oxidación del POLI N,N-dimetil aminoetil metacrilato con peróxido de hidrógeno en ácido acético glacial [2]. El producto se purifica destilando el exceso de ácido acético, disolviéndolo en agua y neutralizandolo con NaOH; se precipitó con acetona y finalmente se disolvió en H₂O y se recuperó por liofilización a 198° C ; se secó en un horno con vacío a 50° C durante 24 horas. La reacción general se muestra en el ESQUEMA III.3.1 .

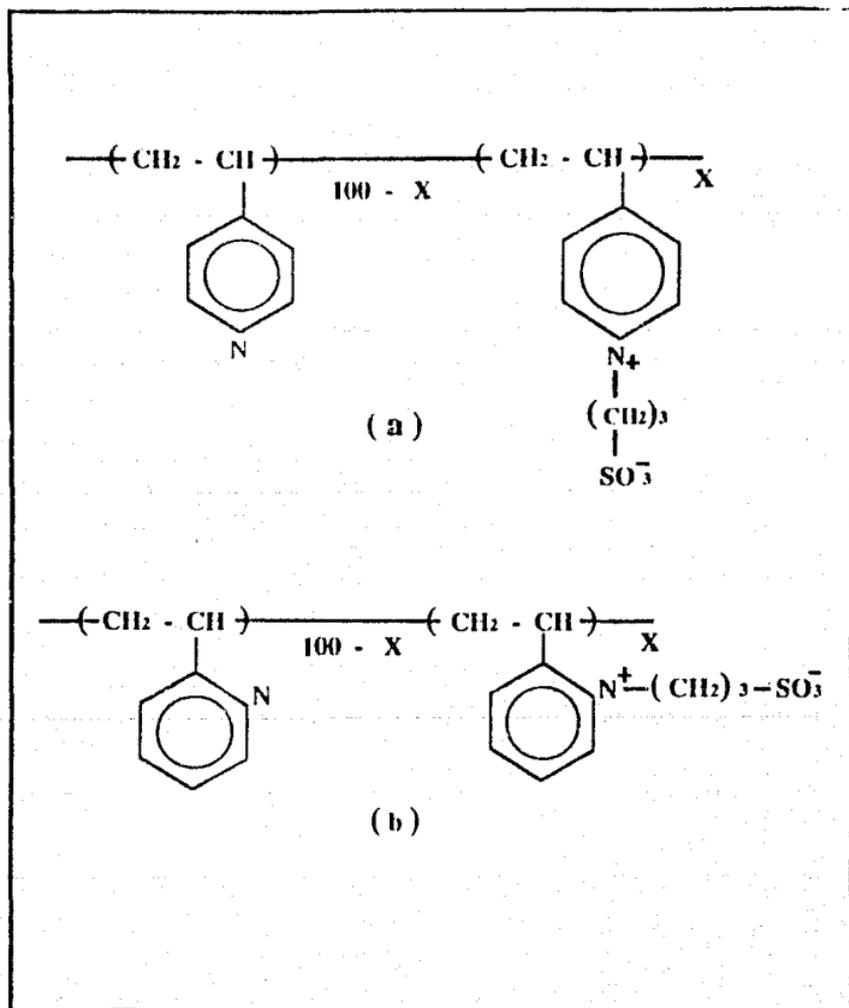
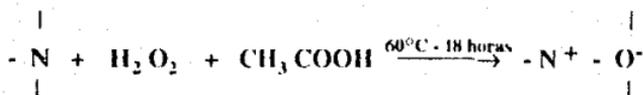


Figura III.3.1

ESQUEMA III.3.1



III.4.- Caracterización Físico-Química.

a).- Polímeros Precursores, Copolímeros y N-Oxidos

Fueron caracterizados tanto los polímeros precursores como los materiales oxidados, por FTIR con un equipo Nicolet Mod. FTIR 5MX, empastillando con KBr, H-RMN (Varian EM-360) y Análisis Elemental (Perkin Elmer Mod. 2); lo que permitió confirmar la estructura esperada. También se empleó la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, equipo Dupont Mod. 4 Serie 900). Se usó Análisis Elemental para determinar el grado de cuaternización, Cromatografía de Permeación en Gel (GPC, Waters Associates, detector de Índice de Refracción Diferencial) para la determinación de los pesos moleculares usando 3 columnas de estyragel y muestras patrón de Poli 2 Vinil Piridina (disolventes piridina y N-N dimetilformamida a 40° C). En la TABLA III.4.1 se muestra algunos datos de los polímeros precursores.

TABLE III.4.1

| POLIMEROS | \overline{M}_w (GPC) | $[\eta]$ (ml/g) | \overline{M}_n (visc) | T_g ($^{\circ}\text{C}$) |
|-----------|------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------------|
| P(2VP)R | 59 000 | 34.46 | 64 000 | 98 |
| P(4VP)R | 120 000 | 23.80 | 35 000 | 148 |
| P(2VP)A | 300 000 | 50.00 | 100 000 | 102 |

CAPITULO IV

IV. TECNICAS EXPERIMENTALES

IV.1.- Preparación de las Muestras.

Las muestras que se analizaron con SAXS fueron polimerizadas según el método descrito en el capítulo anterior, concretamente se analizaron los siguientes compuestos:

| | |
|--------------------------------|-------------------------|
| COPOLIMERO TIPO SULFOBETAÍNICO | POLI (P4VP-10%) (M-56) |
| POLIMEROS TIPO N- OXIDOS | POLI (PMN-O) |

En el caso de la Sulfobetaina, se prepararon películas delgadas de 0.2mm de espesor disolviendo el polímero en trifluoroetanol ($C_2H_3F_3O$) en una proporción de 10 % (peso/volumen). Dicha solución se vertió en moldes de vidrio con fondo antiadherente, permitiendo la evaporación lenta del disolvente y secando las películas formadas en un horno al vacío a 50 C. durante 4 horas. Las películas libres de disolvente, directamente se montaron en el portamuestras (también al vacío) de la cámara Kratky. Para la preparación de las muestras de polímeros tipo N-óxidos, se usó agua tridestilada como solvente, con el objeto de hacer mucho mas lenta la evaporación, permitiendo así una mejor cristalización. Estas películas también se secaron al vacío a una temperatura de 50 °C. Las muestras Betaínas Carboxílicas resultaron insolubles en una gran variedad de disolventes, por lo que las muestras para el análisis SAXS se hicieron compactando el polvo que se obtuvo como producto de la polimerización final.

IV.2.- Técnica de Difracción de Rayos-X a ángulo grande, "WAXS".

El grado de orden en materiales poliméricos, tiene una interpretación que difiere del concepto que se tiene de CRISTALINIDAD en las sustancias y compuestos simples de moléculas pequeñas. La evidencia acumulada en años de investigación, demuestra que la cristalización en polímeros es menos perfecta (hasta por un orden de magnitud) que la cristalización en compuestos moleculares y en compuestos iónicos simples. En consecuencia, el concepto tradicional de cristalinidad en polímeros ha sufrido algunos cambios en años recientes, de tal manera que en la actualidad es más realista considerar a un polímero cristalino como un continuo imperfectamente ordenado. Las posiciones relativas de este tipo de grupos atómicos son de alguna manera indeterminadas debido a que las fuerzas entre estas grandes moléculas son relativamente débiles como para mantener una posición perfectamente definida que permita considerar una homogeneidad en el ordenamiento a largo alcance. En algunas ocasiones, se ha aceptado definir a los polímeros semi-cristalinos como estructuras "paracristalinas", aun y cuando tales estructuras no corresponden con el tipo de ordenamiento de la definición matemática de la coordinación estadística de los paracristales propuesta por Hosemann [23] .

En los instrumentos de difracción de rayos-x normales, es decir, aquellos que no tienen un sistema de colimación especializado para observar la dispersión central SAXS, la dispersión experimental está básicamente representada por el segundo término de la ecuación 1.4.17, expresión general de dispersión por rayos-x.

$$I(\vec{s}) = N F^2 \left\{ \frac{1}{V_1} \left| \sum (\vec{s}) \right|^2 + \left[1 + \frac{1}{V_1} \int [P(\vec{r}) - 1] \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) dV_r \right] \right\}$$

reteniendo solo este segundo término, la expresión se reduce a

$$I(s) = N F^2 \left\{ \left[1 + \frac{1}{V_1} \int [P(\vec{r}) - 1] \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) dV_r \right] \right\} \quad \text{IV.2.1}$$

El término que permanece es independiente del volumen y de la forma de la partícula y solo se relaciona a la distribución estadística de los átomos en una materia homogénea e infinita. Esta distribución está contenida en el valor de $P(\vec{r})$, por ejemplo, si la distribución es estadísticamente uniforme, $P(\vec{r}) = 1$ y tiene diferentes valores para líquido, gases y cristales.

A diferencia de la dispersión de rayos-x a bajo ángulo (SAXS), en dispersión a ángulo grande, la ley de reciprocidad entre las dimensiones del ordenamiento de la materia y el ángulo de dispersión, da como consecuencia que la información de la estructura de los materiales analizados con WAXS se obtenga en un intervalo angular que para la mayoría de los instrumentos de dispersión está entre los 2° y 90° (para polímeros). En el caso particular del análisis de polímeros con rayos-x a ángulo grande, en general se habla de estudios de la microestructura que se da en la estereoquímica individual de las cadenas moleculares y a la forma en la cual estas moléculas se asocian para formar los polímeros sólidos, los cuales pueden ser cristalinos, semicristalinos o amorfos. Las dimensiones asociadas a los ordenamientos o estructuras de los polímeros cristalinos, se encuentran dentro del intervalo de unidades de

Angstroms a decenas de los mismos, dependiendo del material estudiado y de su estado (cristalino, semicristalino y temperatura).

El estudio por dispersión a ángulo grande de este trabajo, se concretó únicamente a la estimación del tamaño del cristal por medio de la ecuación de Scherrer [6] y a la determinación de el grado de cristalinidad de las muestras N-oxidos, por medio del método de Ruland reportado por Vonk [24].

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos\theta} \quad \text{IV.2.2}$$

en donde L_{hkl} es la estimación de la dimensión media de los cristales en el sentido perpendicular al plano hkl correspondiente Figura IV.2.1, β_0 es el ancho del pico a la altura media, θ la mitad del ángulo de dispersión, λ la longitud de onda de la radiación y K una constante a la cual comúnmente se le asigna un valor de entre 1.0 y 0.9. Está ecuación, no considera las distorsiones inherentes de los materiales poliméricos, ni los ensanchamientos de los picos de difracción por causas del instrumento ("instrumental broadening"), pero en términos prácticos, proporciona una buena estimación del tamaño de los cristales. La difracción de las muestras se determinaron con un Goniómetro Horizontal y un tubo de rayos-X con blanco de cobre, el cual es alimentado por medio de un generador Philips 1140/60 de alta estabilidad. La intensidad se registró con un detector proporcional el cual tiene adaptado un monocromador de longitud de onda ($K\alpha$ del Cu). Este detector se acopló a sistema integrador-discriminador "Rate-Meter" para limpiar la señal de radiación espúrea, blanca y de fondo (back-ground).

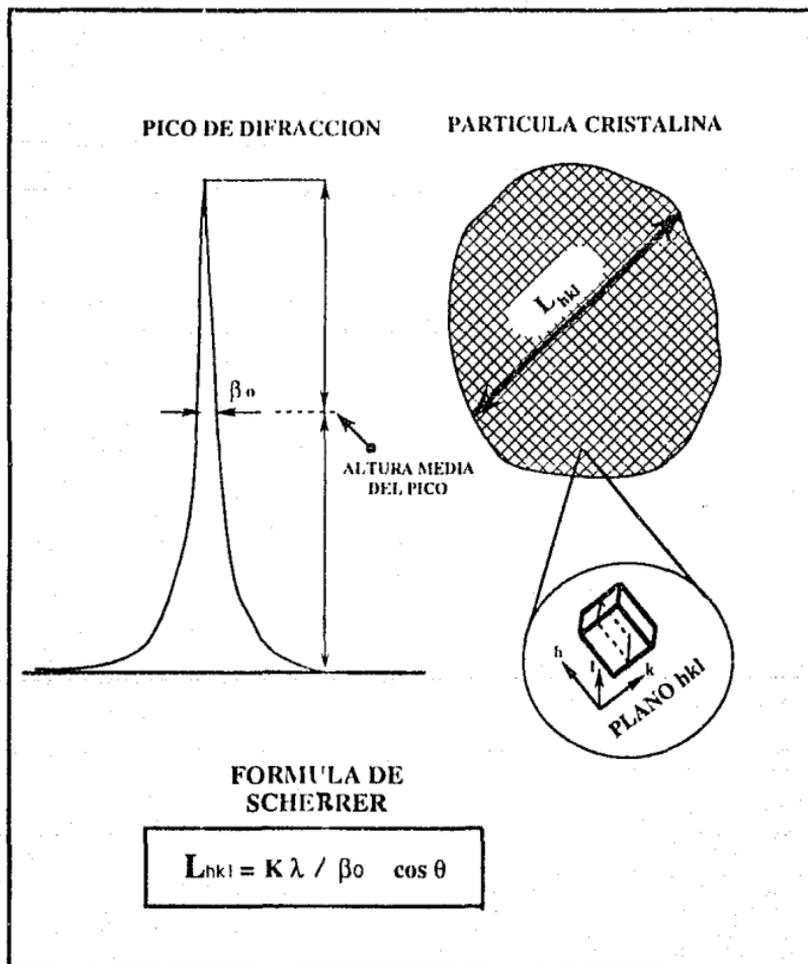


Figura IV.2.1

IV.3.- Técnica de Dispersión de Rayos-X a Bajo Angulo.

La dispersión SAXS, resulta una herramienta muy útil en la caracterización morfológica de polímeros. Sin embargo, y de acuerdo a lo mencionado en el Capítulo II en relación a las necesidades de extrema colimación de haz de rayos-x incidente, los dispositivos de colimación circulares y los de ranura incorporados a los aparatos comerciales como la cámara " Bonse and Hart " y la cámara diseñada por Kratky, permiten el análisis de las heterogeneidades haciendo posible la determinación tanto del tamaño como la forma de éstas. El uso de una u otra cámara depende de la región angular en la cual la dispersión SAXS proporciona información de interés acerca de las muestras, es decir, depende del compromiso entre la resolución y intensidad detectada, ya que si bien la cámara Bonse and Hart tiene una resolución excelente en ángulos muy pequeños (segundos de arco), la intensidad es muy pobre a ángulos mayores (pero, menores de 1°). Por el contrario, La cámara Kratky, tiene dificultades de intensidades espureas a ángulos pequeños, pero debido al diseño de colimación del haz incidente, es posible analizar una amplia zona longitudinal de la muestra (2 cm) y obtener dispersión de la muestra con una intensidad apreciable. En el presente estudio, se usó una cámara Kratky acoplada a un tubo de rayos- X, alimentado con el mismo generador y sistema integrador-discriminador que en el caso WAXS, pero usando un detector proporcional con un monocromador de longitud de onda integrado. Las muestras fueron colocadas en un dispositivo especial que permite la evacuación de aire y el control de la humedad ambiental y temperatura. Todos los datos de dispersión fueron procesados por el programa FFSAXS para obtener las intensidades absolutas y los parámetros concernientes (tamaño y distribución, forma, etc.).

CAPITULO V

V. - RESULTADOS Y DISCUSION

V.1.- Resultados y Discusión del Análisis WAXS.

a).- Copolímero derivado de la Sulfobetaína.

En este apartado, se reporta el estudio del grado de cristalinidad de la Muestra M-56 (Copolímero sulfobetaínico). Se realizó también una estimación de la dimensión promedio de las zonas cristalinas por medio de la ecuación de Sherrer.

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos\theta} \quad \text{V.1.1}$$

en donde L_{hkl} , como se mencionó anteriormente, representa la estimación de la dimensión media de los cristales en el sentido perpendicular al plano hkl correspondiente, β_0 es el ancho del pico a la altura media, θ la mitad del ángulo de dispersión, λ la longitud de onda de la radiación y K una constante a la cual comúnmente se le asigna un valor de entre 1.0 y 0.9. Cabe recordar que la ecuación de Scherrer no considera distorsiones en los materiales poliméricos, ni efectos del instrumento(instrumental broadening), sino que solo proporciona una "buena" estimación del tamaño de los cristales, que para fines prácticos nos sirve de referencia para la estimación promedio y el orden de magnitud de las dimensiones de las inhomogeneidades en el copolímero. En la Figura V.1.1 se observa el patrón de difracción WAXS de la

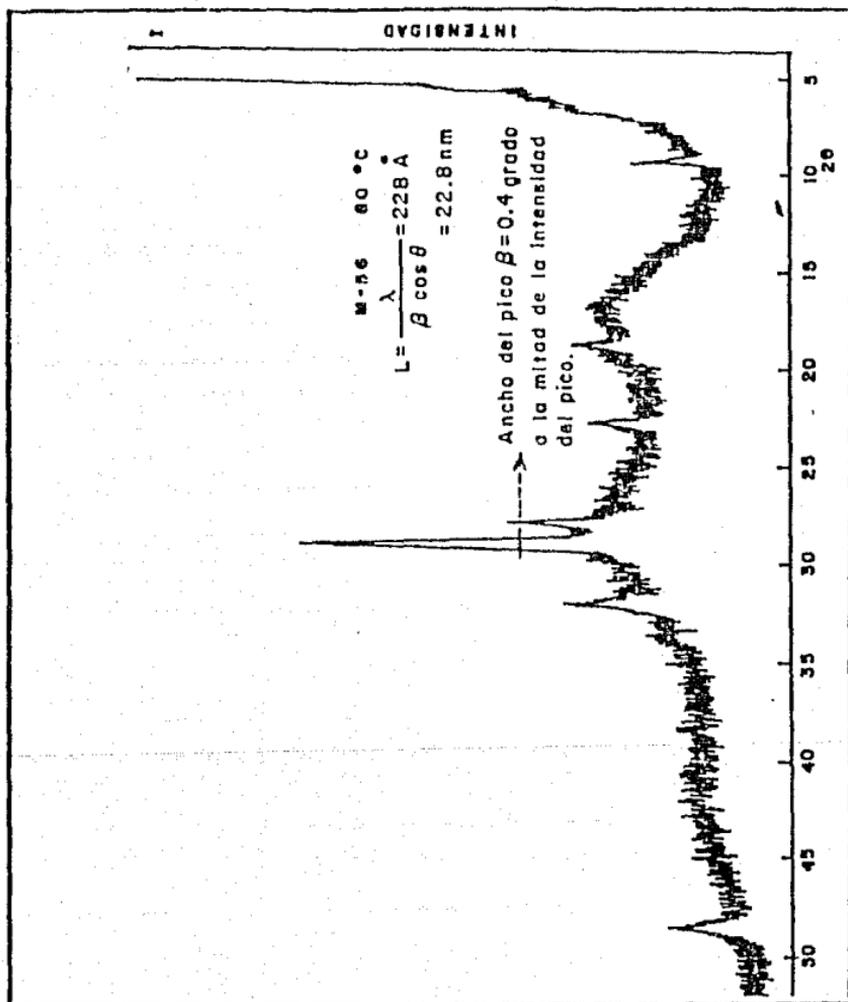


Figura V.1.1

muestra analizada, mostrándose el pico de difracción seleccionado para aplicar la ley de Scherrer. De acuerdo a la posición angular de este pico, el ancho de este a la altura media (con referencia al perfil de la intensidad amorfa) tiene un valor de $\beta = 0.4$ de grado, con lo que para $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, el valor de la dimensión de la partícula cristalina resulta ser de $228 \text{ \AA} = 22.8 \text{ nm}$

b).- Polímeros N-óxidos, (P(4PVP)).

Como un ejemplo de la caracterización estructural (WAXS), se presenta el estudio realizado sobre la conducción iónica de N-óxidos derivados del ácido metacrílico. En dichos estudios, se encuentra que la conductividad varía con diferentes valores de la presión de compactación de las muestras, según se muestra en la Figura V.1.2. La contribución a dicho estudio corresponde a la caracterización morfológica por medio de WAXS y SAXS de este tipo de materiales. Esta muestra (P(4PVP)), que tiene una cristalinidad de alrededor de 90% presenta propiedades conductivas que varían con la presión de compactación y con la temperatura [25]. La determinación de los cúmulos o dominios cristalinos es un parámetro importante para relacionar las propiedades conductivas de esta muestra con el tamaño y deformación de los cúmulos, los cuales pueden ser cristalinos o no y cuya deformación con la presión de compactación puede modificar la microestructura de las zonas cristalinas, alterándose a su vez las barreras potenciales eléctricas en las zonas amorfas cercanas a las zonas cristalinas. En el APENDICE C, se discuten las teorías de conducción en sólidos que explican mejor el fenómeno de conducción en polímeros. Tomando como base algunos de los conceptos discutidos en este Apéndice, se puede proponer un modelo que explique

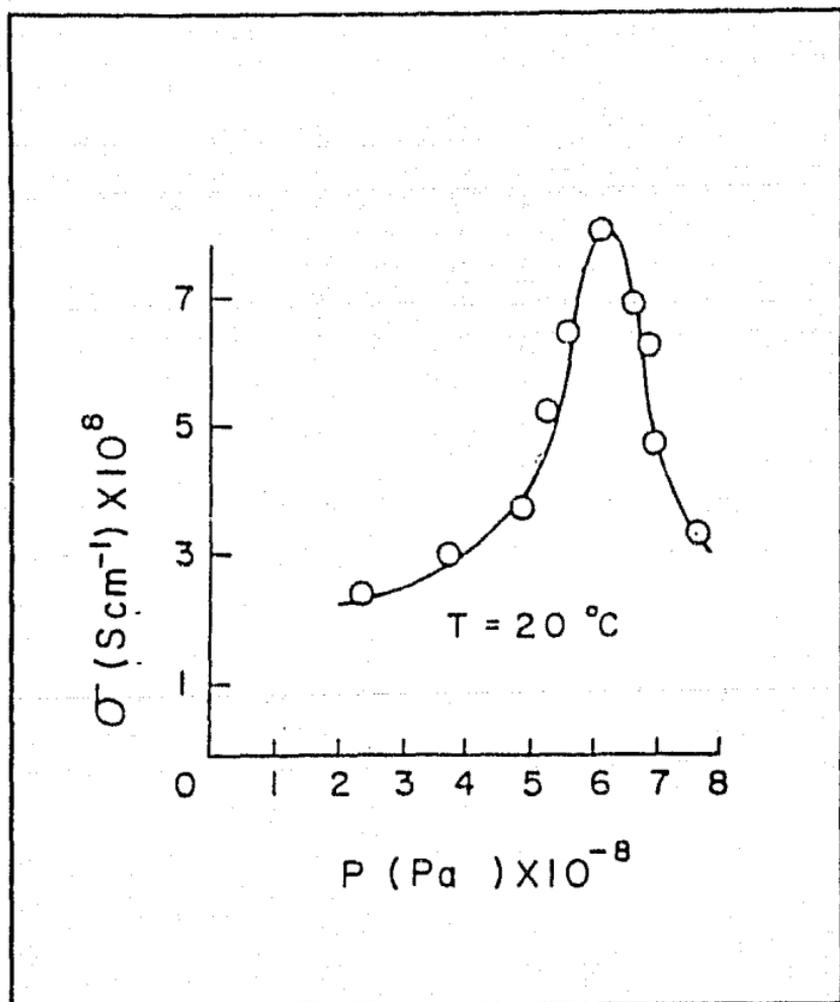
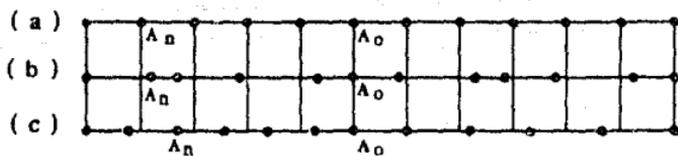


Figura V.1.2

cualitativamente la variación de la conductividad iónica con la presión de compactación en la zona amorfa. En dicho modelo, se considera que la cristalinidad es menos conductora que la fase amorfa, según se muestra en los trabajos de P.V. Wright [26], ya que las regiones cristalinas inhiben la movilidad de los iones en forma semejante a como lo hacen las barreras de potencial. El modelo considera también la teoría de los paracristales de Hosenman, de acuerdo a la cual existen dos clases de distorsiones de los ordenamientos cristalinos en polímeros, las distorsiones de primera clase se encuentran en las celdas cristalinas, donde la periodicidad a largo alcance (orden) se mantiene, observándose que los elementos estructurales (átomos o unidades monoméricas) tienen desplazamientos que fluctúan alrededor de posiciones de equilibrio dadas por las sitios de las posiciones de los puntos en una celda cristalina ideal Figura V.1.3 (a). Las distorsiones de segunda clase se caracterizan por pequeñas fluctuaciones de la distancia entre átomos o unidades monoméricas, estas fluctuaciones crecen a medida que más átomos son considerados (desplazamiento estadístico de los puntos en una celda). En este caso, cada posición de los elementos estructurales cambia su posición solamente en relación a su vecino más cercano, en lugar de cambiar en relación a la posición de los puntos de una celda ideal. Una consecuencia de este efecto es la pérdida de periodicidad del orden a largo alcance Figura V.1.3 (b). Crist y Cohen [27], ha demostrado que las distorsiones de primera clase causan un decrecimiento en la intensidad de una serie de picos de difracción WAXS sin ensanchamiento ("broadening") del perfil de intensidad. Las distorsiones de segunda clase resultan en una disminución de la intensidad y un ensanchamiento de los picos que aumenta con el ángulo de dispersión. De acuerdo a la discusión anterior, la detección de distorsiones de primera clase, es decir distorsiones de las zonas cristalinas, reflejan de alguna manera la



(a) = Celda Ideal

(b) = Celda con distorsión de Primera Clase

(c) = Celda con distorsión de Segunda Clase

Figura V.1.3

modificación de las barreras de potencial en dichas zonas. La conductividad iónica que se asocia con la interacción de los dipólos moleculares y con la movilidad de las cargas, es fuertemente dependiente de la distribución espacial de los sitios iónicos (barreras de potencial) y por lo tanto de la morfología de específica de la muestra. Como se mencionó anteriormente, en estudios anteriores, se ha demostrado que la conductividad iónica tiene lugar en la región amorfa del polímero y que los dominios cristalinos actúan como barreras de potencial [28]. V. M. Castaño y colaboradores [29,30] por medio de microscopía electrónica, han encontrado que la morfología de este tipo de materiales presenta agregados, "clusters" o dominios. En dicho trabajo se ha detectado la formación de estructuras globulares de muestras (P(4PVP)), en tamaños del orden de 50 - 200 Å.

Tomando como base los estudios previos sobre conductividad iónica (APENDICE C), la distorsión de las zonas cristalinas (determinadas por WAXS) y la formación de agregados o dominios (determinados por SAXS y que se discutirá posteriormente ESQUEMA V.1.1).

ESQUEMA V.1.1



CUMULO CON
CRISTALES



CUMULO CON
CRISTALES
DISTORSIONADOS

Es posible explicar en forma cualitativa el comportamiento de la conductividad con la presión en los polímeros zwitteriónicos del tipo N-óxidos, argumentando lo siguiente:

Se supone, que la presión de compactación en la preparación de las muestras, modifica la conformación espacial de los dominios cristalinos, la distribución local de las cargas iónicas (barreras de potencial) y por lo tanto, la magnitud y dirección de estado de polarización en las zonas amorfas. En el estado inicial, la muestra no deformada se presenta como un conjunto de cúmulos (dominios), constituidos por regiones cristalinas inmersas en una matriz amorfa, en donde presumiblemente se generan los caminos de conducción. Cuando la presión se aplica para compactar las muestras, el sistema en su totalidad se modifica, distorsionando los dominios cristalinos y cambiando la polarización original en forma tal que favorece la conducción hasta 6 toneladas de compactación. El incremento de la presión induce un poco de más distorsión como se puede observar en el patrón de difracción correspondiente a 10 toneladas en la Figura V.1.5. En el intervalo de compactación de las muestras de 6 a 10 toneladas, se puede pensar que la distorsión va alterando la distribución de las barreras de potencial, en una forma tal que los caminos conductivos se van obstruyendo neutralizados por cierta disposición de las barreras de potencial eléctrico que no favorecen más la conductividad, decreciendo levemente la conductividad en el intervalo de 6 a 10 toneladas de compactación, Figura V.1.4.

En resumen se supone, que durante el proceso de compactación de las muestras, se presenta un estado de distorsión del sistema que optimiza a una cierta presión el transporte iónico o la interacción iónica, produciendo un

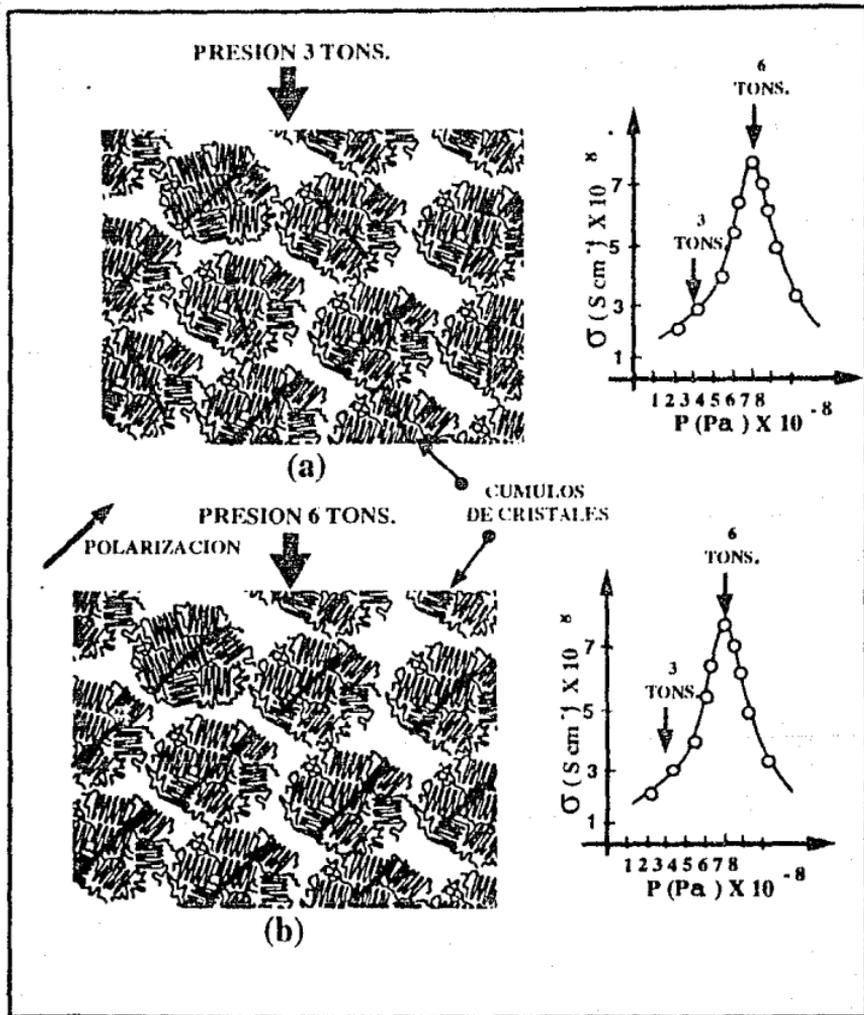


Figura V.1.4

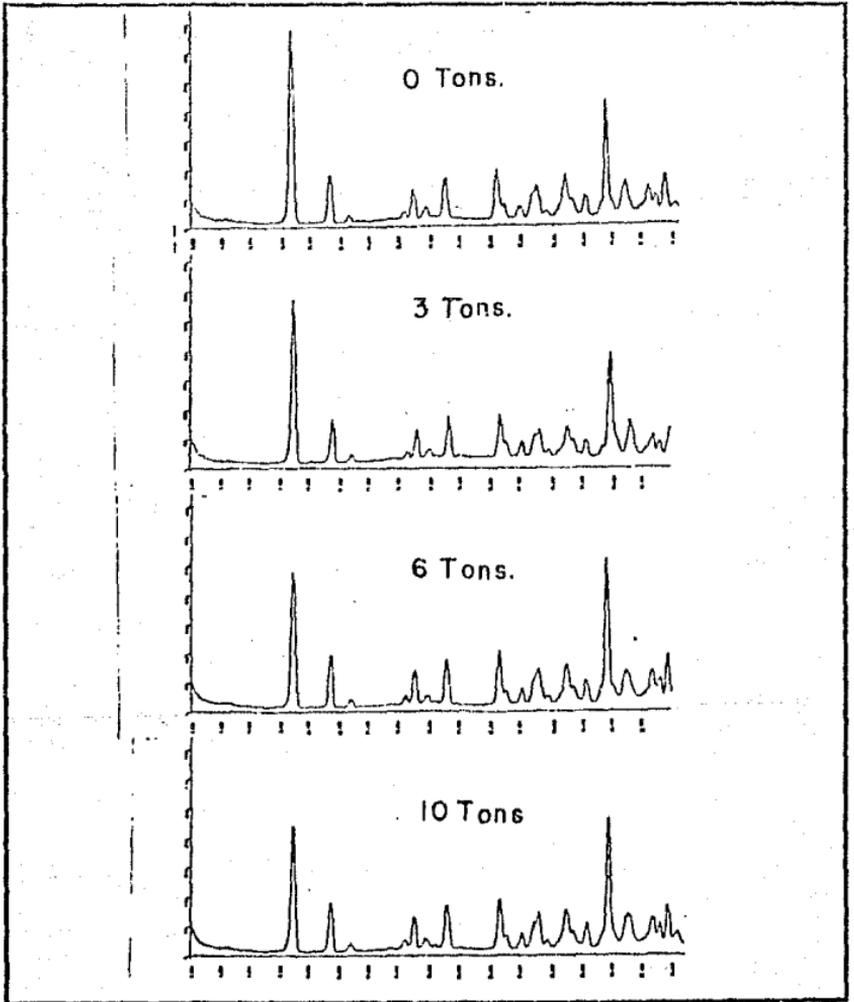


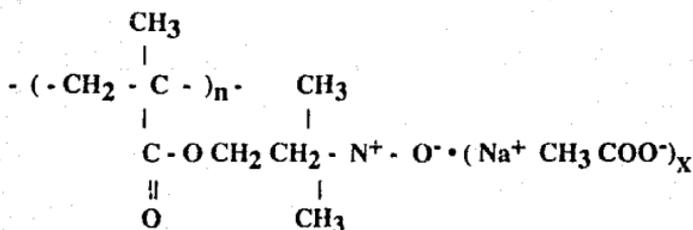
Figura V.1.5

estado óptimo de conducción en un valor de presión crítico (6 Tons.), de acuerdo a lo que se representa esquemáticamente en la Figura V.1.4 que muestra la variación de la conductividad con la presión y el modelo de cúmulos propuesto. La evidencia de las distorsiones de primera clase de las zonas cristalinas que reflejan los cambios morfológicos en los dominios cristalinos se muestran en la Figura V.1.5 , en donde los patrones de difracción WAXS se presentan en función de la compactación. La variación de la intensidad (sin ensanchamiento) de los picos se observa mejor a un ángulo de dispersión de 9° (plano hkl \rightarrow 111, estructura ortorrómbica). La intensidad de este pico es mayor para la muestra en polvo sin compactar, está decrece progresivamente a medida que la muestra es compactada a presiones superiores. Sin embargo, no se aprecia un cambio considerable de 6 a 10 Pa, lo cual indica que no se produce deformación mayor a presiones más grandes que 6 Pa. El máximo en conductividad corresponde a la región donde la intensidad del pico se aproxima al valor constante más bajo. El decremento de la conductividad para presiones mayores que 6 Pa se manifiesta sin una distorsión posterior de los dominios cristalinos. Esto indica, por otro lado que la variación de la conductividad con la presión no está enteramente correlacionada con los cambios inducidos por la deformación de los dominios cristalinos. Es posible que en la distribución espacial resultante de los sitios iónicos , la interacción dipolo-dipolo en la región amorfa sea profundamente restringida.

Ademas del estudio de conductividad, las muestras N-óxidos presentan un Polimorfismo Estructural que varía con el grado de humedad y con la temperatura ⁵. El carácter altamente hidrofílico de los N-óxidos, hizo necesario el secado a en un horno al vacío (50 - 80 °C) para la eliminación de la humedad absorbida, ya que solo basta un poco de tiempo (1 hora) para que las muestras se hidrolizaran formando compuestos hidratados con el Na de coordinación, Figura V.1.6 (a).

El análisis elemental mostró una estructura de la unidad repetitiva consistente en 10 átomos de Na con sus respectivos grupos contra-iónicos, lo cual justifica el incremento tan espectacular en el peso del material neutralizado ⁶. En la TABLA V.1.1, se muestran los porcentajes de los elementos calculados de la estructura propuesta, comparada con los medidos por Análisis Elemental por duplicado. La estructura química propuesta se representa en el ESQUEMA V.1.1

ESQUEMA V.1.1



⁵ Trabajo presentado en el V CONGRESO NACIONAL DE POLIMEROS , Ciudad Universitaria UNAM, México D.F. Noviembre 1992.

⁶ Un resultado sorprendente fue el incremento notable en el peso del material neutralizado resultante, el cual no podía ser explicado solamente por su carácter higroscópico.

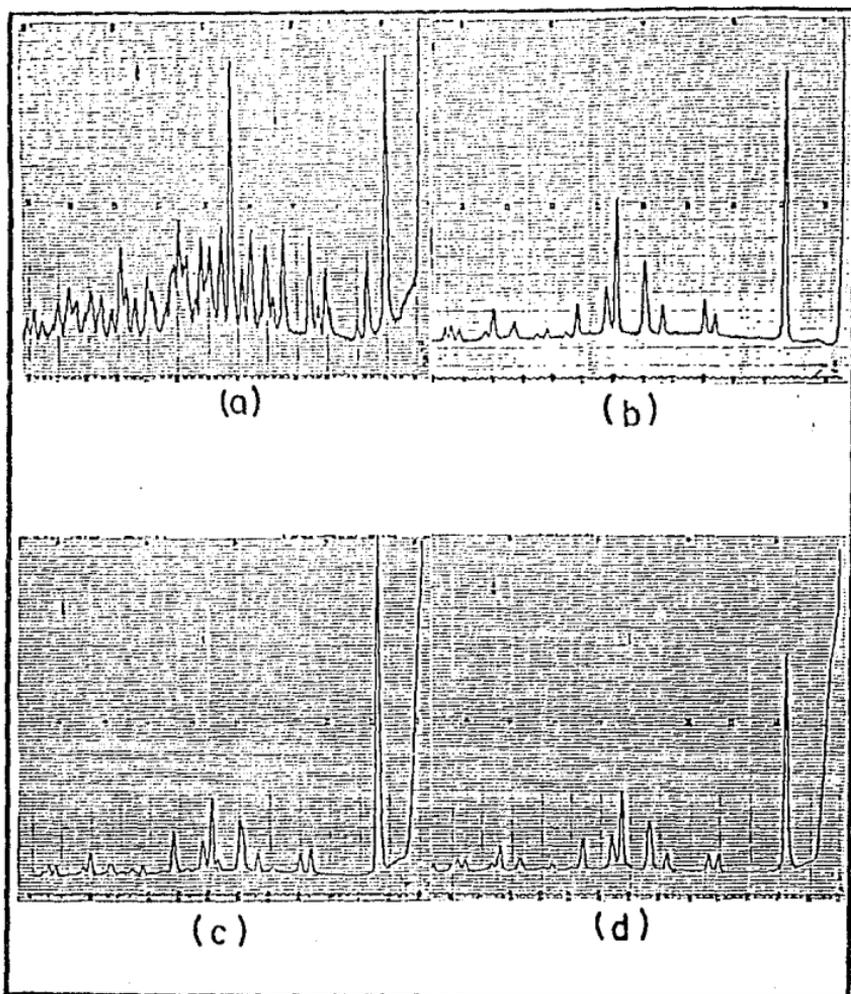


Figura V.1.6

TABLA V.1.1
(Análisis Elemental)
Estructura calculada con X= 10

| ELEMENTO | Calculado | Experimental por duplicado |
|----------------|-----------|----------------------------|
| % DE CARBONO | 33.84 | 33.60 |
| % DE HIDROGENO | 4.53 | 4.70 |
| % DE NITROGENO | 1.41 | 1.20 |
| % DE OXIGENO | 37.06 | ----- |
| % DE SODIO | 23.16 | 20.64 |

La estructura propuesta en base a los datos del Análisis Elemental permiten suponer que en la síntesis se obtuvieron materiales tipo N-Oxidos con las siguientes características:

- 1.- Formación de estructuras típicas del acetato de sodio hidratado y no hidratado
- 2.- Estructuras altamente higroscópicas , con alto poder quelatante.
- 3.- Presencia de agua de hidratación y de enlace
- 4.- Polimorfismo (2 formas detectadas) de estructuras cristalinas reversibles.

En la Figura V.1.6 se presenta los espectros de difracción WAXS de la muestra obtenidos a (22 °C) (a), 40 °C (b), 50 °C (c), 80 °C (d), en un vacío de 58 cm Hg. Como se puede apreciar en estas figuras, los espectros presentan cambios estructurales en función de la temperatura y del contenido de humedad.

Los cambios de estructura se pueden explicar observando los datos de análisis elemental y el de DSC, Figura V.1.7. En este análisis aparece una transición alrededor de 50-70° C, la cual asociamos al cambio estructural que muestran los espectros de rayos-x, originado por la pérdida de humedad. Este cambio estructural corresponde al patrón de difracción de la sal acetato de sodio hidratado que cambia al no hidratado según la temperatura o el grado de humedad de la muestra. Dicho cambio estructural es reversible, ya que después de una hora de exposición de la muestra al medio ambiente, ésta adsorbe agua en coordinación recuperándose la estructura original de acetato de sodio hidratado. El polimorfismo de esta muestra, no es solo un cambio estructural común de sal hidratada, lo novedoso de este sistema consiste en que dicha sal se coordina en una superestructura a la cadena polimérica principal la cual coadyuva a que su hidrofobicidad sea tan marcada y a que la cristalinidad se observe tanto en el seco como en el estado hidratado, sin un cambio drástico de el grado de cristalinidad, sino solo con un cambio de la dimensionalidad de la estructura con la presencia o ausencia de planos cristalinos según sea su estado de hidratación. Es notable considerar el espectro del material sin sales de sodio los cuales muestran tanto a temperatura ambiente como a 50 - 70° C, en vacío y a presión atmosférica, un patrón amorfo.

A la muestra(P(4PVP)) y a otros polímeros tipo N-óxidos, también se les hicieron determinaciones del grado de cristalinidad y análisis de la textura de cristalización, con un microscopio óptico con polarizadores cruzados. Las texturas analizadas, tienen una complejidad intermedia entre la de un monocristal y la de la esferulita.

SEBAC POL. SXITERIONICOS S/NA UC 0302
Size: 15.3000 mg
Method: SXITERIONICOS
Comment: ATM DE 12 VEL DE CAL 10*/MIN.

DSC

File: C:\P2-S\1AUC.014
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 23-Oct-92 13:23

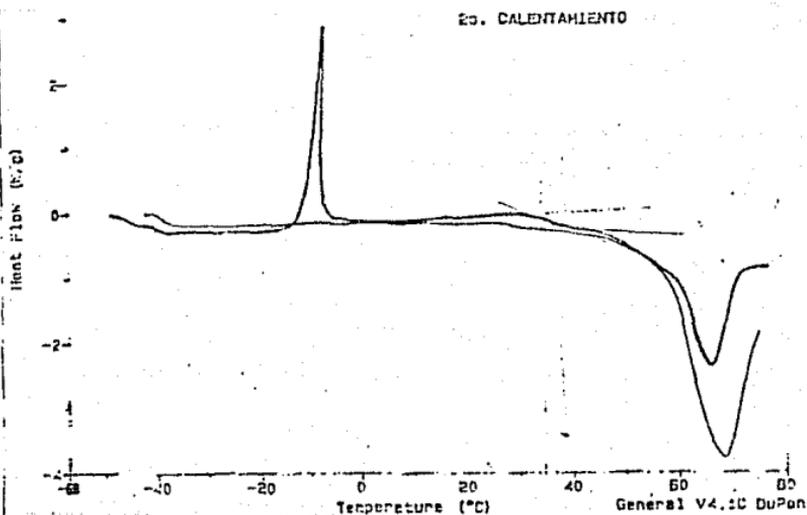


Figura V.1.7

En la TABLA V.1.1 se presentan el grado de cristalinidad y las estructuras de crecimiento cristalino para las diferentes muestras analizadas. Estas estructuras de crecimiento cristalino (textura), se obtuvieron de la cristalización rápida y lenta del polímero en soluciones concentradas de las muestras (10 mg en 100 ml de agua tridestilada). En la Figura V.1.8 , se presentan los espectros de Difracción (WAXS) para cuatro muestras tipo N-óxidos, en los que se puede apreciar el a.º grado de cristalinidad para tres muestras (90 y 70%), y la completa amorficidad para la cuarta muestra. Estos patrones de difracción, corresponden a las muestras obtenidas directamente de la síntesis y de la neutralización con sales de sodio.

TABLA V.1.1

| Nº | MUESTRA | TEXTURA | % DE CRISTALINIDAD |
|-----------|----------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1 | POLI(DMAEM)-A | ESFERULITA, AXIALITA | 75 |
| 2 | POLI(4VP) | DENDRITA | 80 |
| 3 | POLI(DMAEM)-B | ESFERULITA | 90 |
| 4 | POLI(2VP) | HETEROGENEA | 0 (amorfa) |

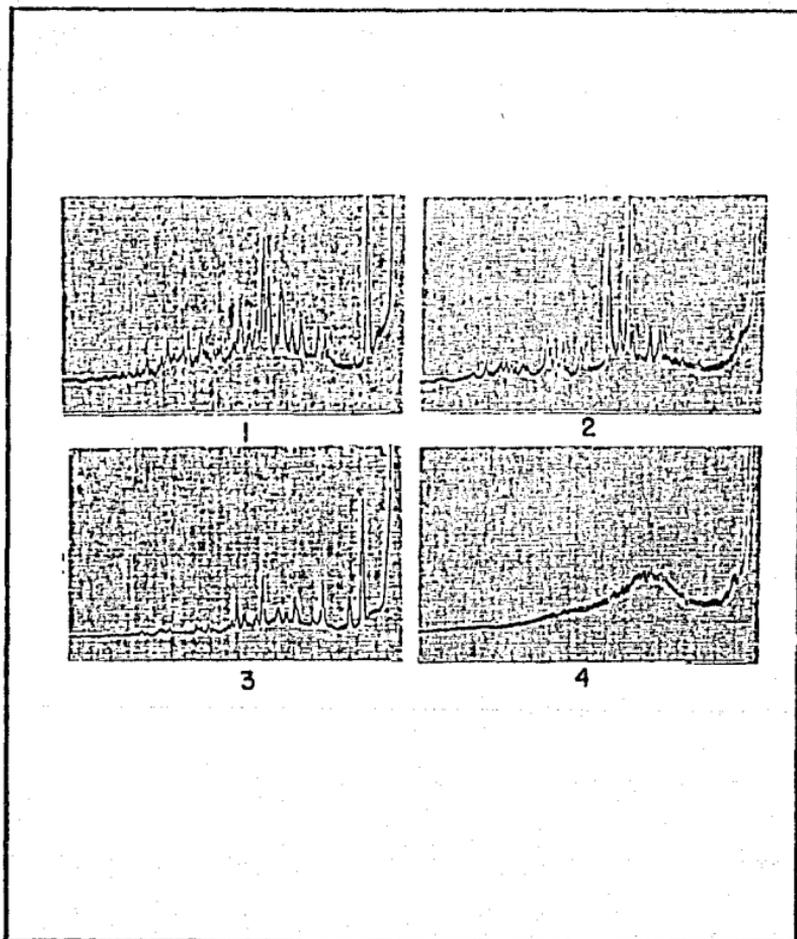


Figura V.1.8

V.2.- Resultados y Discusión del Análisis SAXS.

a).- Copolímero derivado de la Sulfobetaina.

La curva de datos experimentales de la gráfica de la Figura V.2.1 , representa los resultados finales de una serie de experimentos tendientes a obtener un patrón de difracción SAXS de la muestra M-56, la cual es un copolímero zwitteriónico del tipo sulfobetainico. Las dificultades mostradas en la obtención de dicho patrón se debió tanto a la poca intensidad dispersada como al poco contraste de este tipo de muestras. No obstante que se trató de incrementar el contraste en la densidad electrónica de las inhomogeneidades, con rojo de rutenio y acetato de uranilo, no se logró una mejoría en la resolución por este medio. Sin embargo, se diseñó una articulación móvil entre la muestra y el detector, a base de material antifriccionante (teflon), la cual permitió el barrido angular para la detección de la radiación dispersada y el mantenimiento del vacío en un camino óptico de menor longitud, por lo que se ganó intensidad y resolución en el patrón de dispersión. Los datos de la intensidad experimental fueron procesados con el programa FFSAXS, para su corrección por efectos del aparato (ranura infinita), radiación de fondo (background), calibración de absorción de la muestra para las determinaciones de las intensidades absolutas y cálculos de tamaños y formas de las inhomogeneidades.

Inicialmente, se analizó la curva experimental, buscando si está se ajustaba a la curva teórica de la dispersión por dominios o inhomogeneidades de forma esférica, lo cual fue infructuoso, ya que ninguna curva teórica

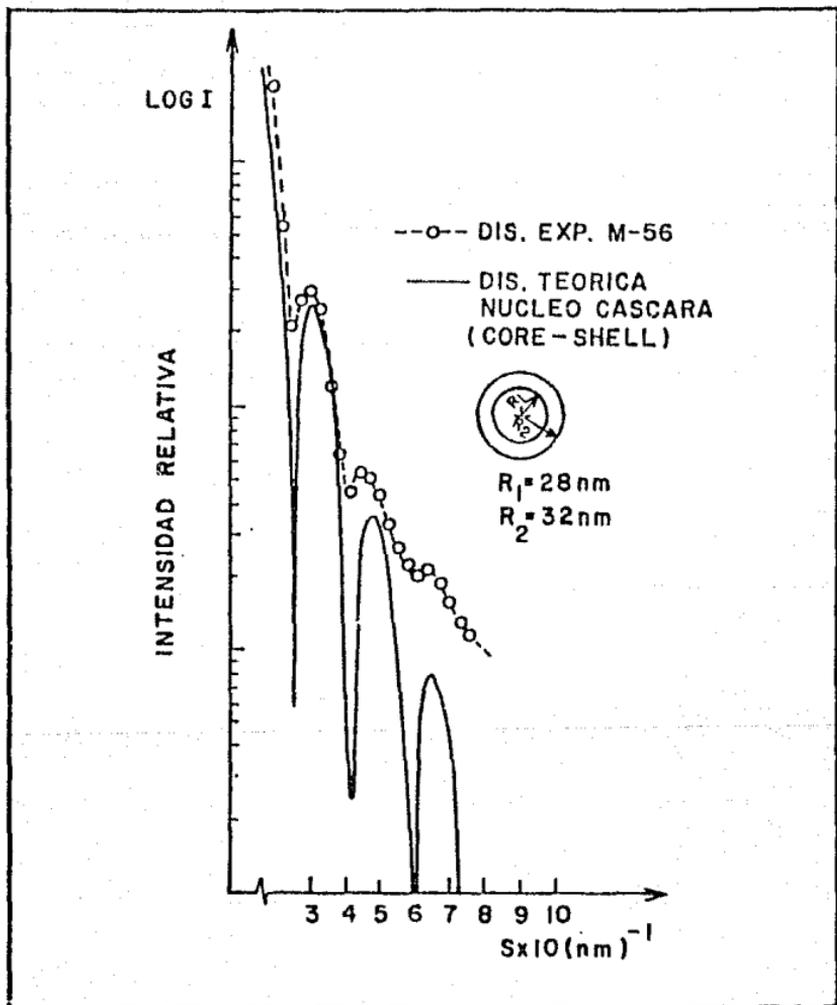


Figura V.2.1

asociada a algún tamaño de radio de dominios esféricos, pudo ajustarse con desviación estándar pequeña a la curva experimental ya procesada.

La curva que se ajusta a la experimental, en la la gráfica de la Figura V.2.1 , corresponde a la curva teórica asociada a la dispersión por partículas de forma esférica pero con estructura núcleo-cáscara (core-shell) donde los radios correspondientes son $R_1= 28$ nm y $R_2= 32$ nm (nm = 1×10^{-9} metros). De acuerdo a lo comentado en el Capítulo II (sec. II.1) , la función de Rayleigh para dispersión por esferas corresponde a una función Bessel oscilatoria decreciente. Esta función se empleó para obtener la función teórica de la dispersión por partículas núcleo-cáscara. McKnight y colaboradores [31], proponen que la intensidad promedio dispersada por un modelo de partículas núcleo-cáscara puede ser calculado por medio del factor de estructura [32] dado por

$$\Phi^2(U_i) = [V_1(\rho_2 - \rho_1) \Phi(U_i) + V_2(\rho_2 - \rho_3) \Phi(U_i)]^2 \quad \text{V.2.1}$$

donde R_1 y R_2 son los radios del núcleo y la cáscara respectivamente, los volúmenes asociados $V_i = 4/3\pi R_i^3$ ($i = 1, 2$ corresponden a el núcleo y la cáscara respectivamente) y $\Phi(U_i)$ es la función de Rayleigh. Se asignaron los valores $R_1= 28$ nm y $R_2 = 32$ nm, $\rho_2 = (\rho_1 - \rho_3) / 2$ como la densidad electrónica promedio de la interfase, ρ_1 como la densidad electrónica del copolímero y ρ_3 la del polímero precursor y se encontró un buen ajuste entre la curva experimental y la teórica (núcleo-cáscara), según se muestra en dicha figura 7 . La expresión para calcular la densidad electrónica es

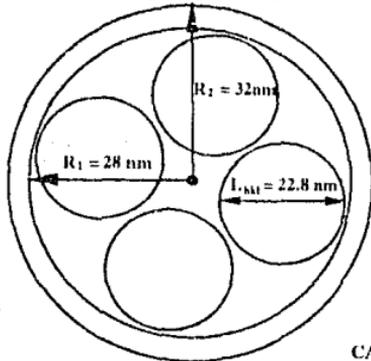
⁷ Se hace notar , que como causa de la no buena eficiencia de la resina de intercambio, usada en el método de purificación del polímero para eliminar el exceso de Na, se encontró una cantidad adicional de Na unida al polímero por coordinación, lo cual pudo hacer variar los valores de las densidades electrónicas calculadas.

$$\rho_e = \frac{N_0 \rho Z_m}{M_0}$$

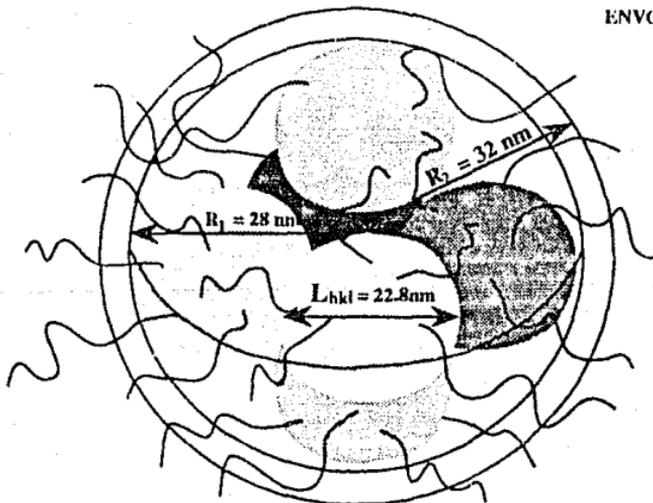
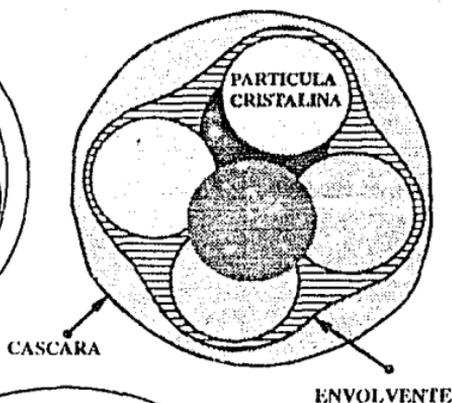
en donde N_0 es el número de Avogadro, ρ la densidad macroscópica, Z_m el número atómico y M_0 el peso molecular de la unidad repetitiva. El escaso contraste en las densidades electrónicas que dificultó la obtención de una curva experimental con máximos más pronunciados se debe a los valores de las densidades electrónicas calculadas para la unidad repetitiva sin cuaternizar y la cuaternizada $\rho_3 = 266 \text{ e}^- / \text{nm}^3$, $\rho_1 = 264 \text{ e}^- / \text{nm}^3$ respectivamente, correspondiente a un 10% de cuaternización.

Una posible explicación para la discrepancia de la morfología encontrada para esta muestra ($R_1 = 28 \text{ nm}$, $R_2 = 32 \text{ nm}$) y el tamaño promedio de las partículas cristalinas, calculados por medio de la ecuación de Scherrer ($L_{hkl} = 22.8 \text{ nm}$); es la suposición de que dichas partículas forman entre ellas **conglomerados** en una matriz amorfa (cristalinidad de la muestra, 10%). Estos conglomerados o cúmulos tienen una envolvente de forma globular que en promedio se puede considerar esférica, con un núcleo de radio 28 nm y una envolvente de radio 32 nm, es decir, una estructura núcleo cáscara (core-shell). La interfase de 4 nm de espesor, entre el radio del núcleo y el de la cáscara es la zona de transición entre el conglomerado de partículas y la matriz amorfa. Este modelo propuesto se muestra sucesivamente en las Figura V.2.2, V.2.3, V.2.4.

DIMENSIONES DEL CUMULO Y DE
LAS PARTICULAS CRISTALINAS

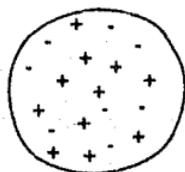


FORMA GLOBULAR DE LA
ENVOLVENTE Y DE LA CASCARA

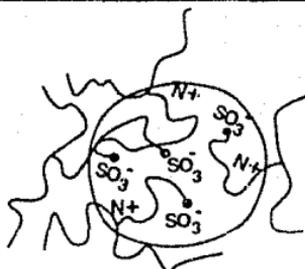


CUMULO DE PARTICULAS CRISTALINAS

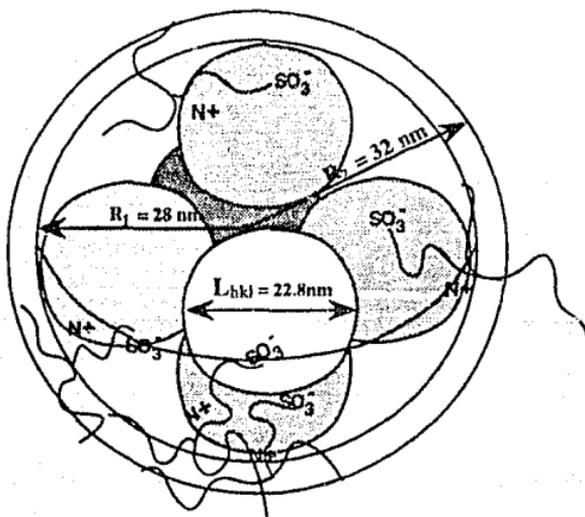
Figura V.2.2



CUMULO CRISTALINO



CUMULO CRISTALINO Y CADENAS POLIMERICAS



AGLOMERADO DE CUMULOS CRISTALINOS Y CASCARA ENVOLVENTE

Figura V.2.3

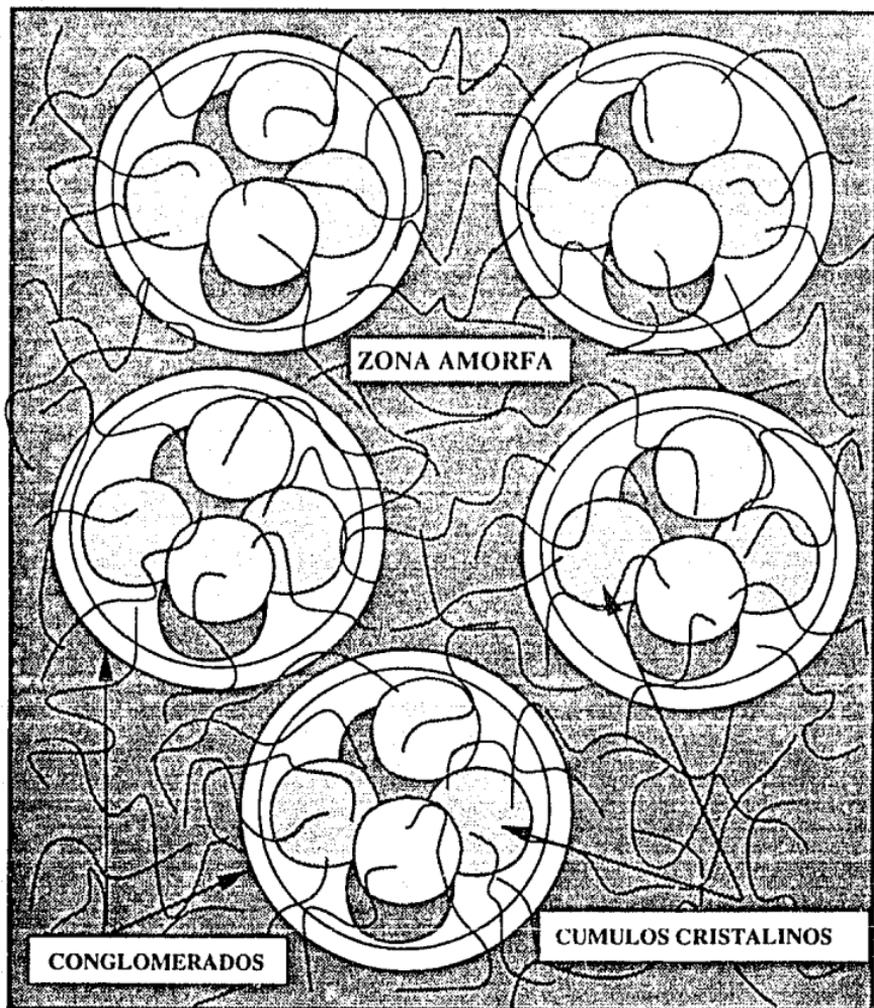


Figura V.2.4

b).- Polímeros N-óxidos, (P(4PVP)).

A diferencia de el análisis SAXS en la muestra tipo sulfobetaínas las determinaciones del tamaño de los cúmulos de la muestra tipo N-óxido, no se pudieron llevar a cabo usando la función de Rayleigh. La causa de este inconveniente se debió a la no monocromaticidad de los cúmulos en la muestra estudiada, es decir, al no existir un tamaño promedio de los cúmulos, la intensidad dispersada no presenta interferencias constructivas apreciables. El uso del sistema de colimación de la cámara Kratky, permite obtener altas intensidades en la dispersión SAXS, de tal manera que es posible separar casi en su totalidad el pico central (haz directo no dispersado), incrementando de está manera el ángulo límite de validez (θ_0) de la ley de Guinier. Según Warren [33], es posible por extrapolación de la ley de Guinier y con el valor de la intensidad absoluta, estimar el tamaño promedio de los cúmulos dispersantes. En este sentido, como se mencionó en el Capítulo II, la Ley de Guinier que se basa en la definición del Radio de Giro, indica que el poder de dispersión de una partícula con orientación al azar está dado por

$$I(s) = n^2 \exp\left(-\frac{4\pi^2 s^2 R^2}{3}\right) = n^2 \exp\left(-\frac{4\pi^2 R^2}{3\lambda^2} (\theta)^2\right) \quad \text{V.2.5}$$

tomando logaritmos y graficando $I(s)$ contra $(\theta)^2$ se obtiene una recta cuya pendiente está dada por

$$\alpha = -\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} 0.4343 R^2 \quad \text{V.2.6}$$

extrapolando para el caso $\theta \rightarrow 0$, la pendiente da un radio de giro $R = 0.416 \sqrt{-\alpha} \text{ \AA}$. que para el caso de esferas ($R = (3/5)^{1/2} r$) da un radio de los cúmulos igual a $r = 420 \text{ \AA}$. Los resultados del análisis SAXS se

representan en la gráfica de la Figura V.2.5 , la cual corresponde a la determinación de el tamaño de los cúmulos cristalinos, de la muestra tipo N-óxido (P(P4VP)). La compatibilidad entre este resultado, el obtenido con WAXS y el análisis elemental para está muestra, se puede argumentar en función de las dimensiones de una superestructura cristalina de acetato de sodio, la cual se supone se halla coordinada al grupo iónico correspondiente en la unidad repetitiva de la cadena polimérica principal; según se muestra esquemáticamente en la Figuras V.2.6 y V.2.7. La relación de Scherrer, para el pico de difracción en $2\theta = 37.5^\circ$ de la Figura V.1.1, da un tamaño de partícula por WAXS de:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos\theta} = 186 \text{ \AA}$$

con $\beta_0 = 0.5^\circ \times (\pi / 180^\circ) = 8.726 \times 10^{-3} \text{ rad}$, $\cos(18.75) = 0.9469$. Este de tamaño de partícula cristalina ($186 \text{ \AA} = 18.6 \text{ nm}$), cubre con cuatro de ellas una magnitud de 74.4 nm dispuestas en diámetro según se muestra esquemáticamente en la Figura V.2.7 . La diferencia entre el diámetro del cúmulo (84 nm .) y la magnitud anterior (74.4 nm) representa un 11% , que es aproximadamente el 10% de la parte amorfa en el sentido diametral . Con la misma fórmula de Scherrer , el siguiente pico en $2\theta = 27.1$ en el espectro de la Figura V.1.1, que corresponde a otro plano cristalino, da un tamaño de partícula de 17.2 nm por lo que con una alineación de 4 partículas se obtiene un espesor de 69 nm . Este resultado resulta congruente, suponiendo una alineación de 4 celdas de la estructura ortorrómbica del acetato de sodio con una dimensión de $74 \times 69 \text{ nm}$, como se muestra en el **ESQUEMA V.1.2**

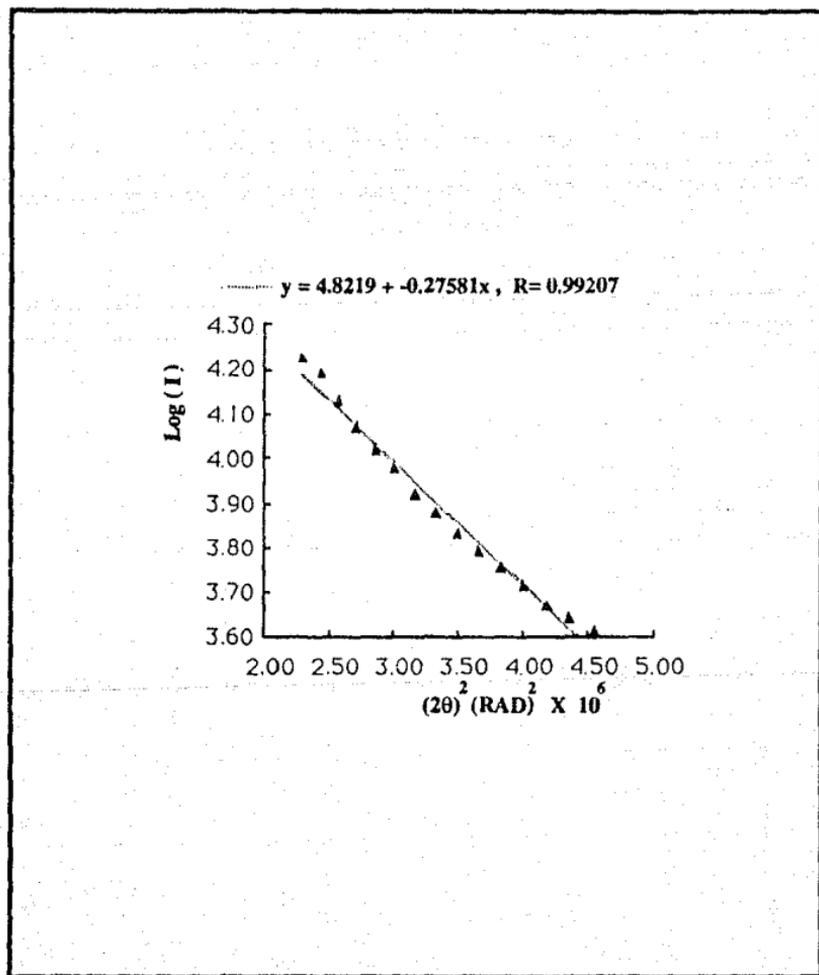
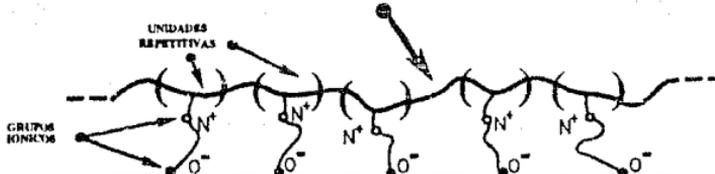


Figura V.2.5

CADENA POLIMERICA PRINCIPAL



| | | | | | |
|----|--|--|--|--|--|
| 1 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 2 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 3 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 4 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 5 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 6 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 7 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 8 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 9 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |
| 10 | Na ⁺ CH ₃ COO ⁻ | | | | |

AGLOMERADO DE CRISTALES
DE ACETATO DE SODIO

Figura V.2.6

**CUMULO o DOMINIO
(" Cluster ")**

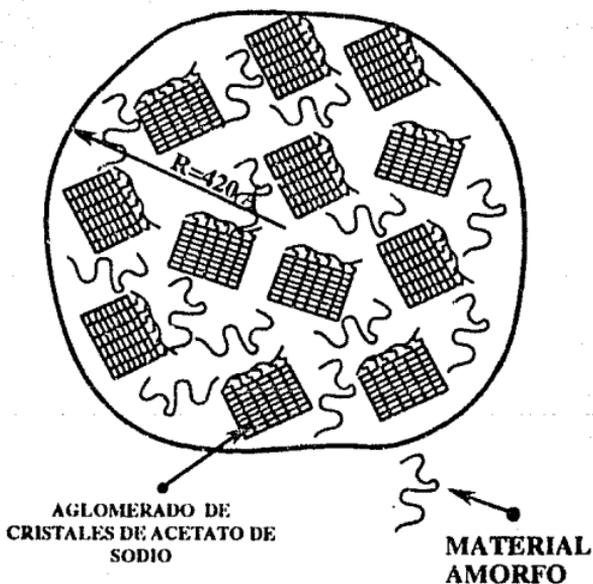
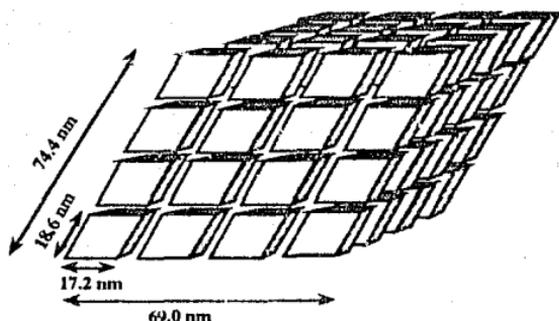


Figura V.2.7

Desafortunadamente, este tipo de muestras no presentan un contraste apreciable entre las densidades electrónicas del medio homogéneo y los dominios, por lo que no pudo calcularse el tamaño de los cúmulos por medio del resultado reportado por Vonk.

ESQUEMA V.1.2



CUMULO DE PARTICULAS CRISTALINAS

En la TABLA V.2.1, se resume en general los resultados tanto de WAXS como de SAXS de las muestras analizadas.

TABLA V.2.1

| MUESTRA | W A X S | | | S A X S | |
|--------------------|--------------------|-----------------------|--------------|--------------------|---------------------------|
| | TAMANO DEL CRISTAL | TEXTURA | % DE CRIST. | RADIO DE PARTICULA | FORMA DE PARTICULA |
| SUFOBETAINA (M-56) | 22.8 nm | ----- | 10 | 32 nm | GLOBULAR (núcleo-cáscara) |
| N-óxido (PP4VP). | 18.6 nm | DENDRITA | 90 | 42 nm | CUMULO (esférico) |
| POLI(DMAEM) A | ----- | ESFERULITA ó AXIALITA | 75 | ----- | ----- |
| POLI(DMAEM) B | ----- | ESFERULITA | 95 | ----- | ----- |
| POLI(ZVP) | ----- | HOMOGENEA | 0 (AMORFA) | ----- | ----- |

CONCLUSIONES

Las conclusiones particulares del trabajo se traducen en señalar que los objetivos propuestos se alcanzaron satisfactoriamente, ya que se logró por medio de SAXS la caracterización morfológica de uno de los copolímeros derivado de la vinilpiridina (sulfobetaina, muestra- 56), la cual presentó una estructura tipo cáscara-núcleo con radios $R_1= 28$ nm, y $R_2= 32$ nm. En lo que respecta a WAXS, al copolímeros derivado de la vinilpiridina (muestra -56), se le hizo una estimación del tamaño promedio de los dominios cristalinos por medio de la ecuación de Sherrer encontrándose un valor (22.8 nm). Está dimensión de las partículas, junto con la estructura tipo núcleo-cáscara encontrada por SAXS, permite suponer que dicha muestra presenta una morfología en cúmulo de varias partículas cristalinas cubiertas con una envolvente y una interfase que conforma la estructura núcleo-cáscara. Los cúmulos globulares (de aprox. 64 nm de diámetro), se hallan dispersos en una matriz amorfa que integra el total de la muestra.

Por medio de WAXS, se logró, en la muestra tipo N-óxidos P(P4VP) la detección de distorsiones de primera clase que permitieron proponer un modelo que explica en forma cualitativa el comportamiento de la conductividad con la presión de compactación. Dicho modelo, se soporta por medio de los resultados encontrados en la caracterización morfológica de los cúmulos cristalinos en la cual se hizo una estimación de sus dimensiones promedio, haciendo una extrapolación de los resultados experimentales de SAXS usando la expresión del radio de giro derivada por Debye. El valor encontrado fue radio = 420 \AA . La importancia del planteamiento de un

modelo que justifique los resultados experimentales, radica en el hecho de que no obstante que dicho modelo es una explicación esquemática y cualitativa, desde el punto de vista básico sirve para diseñar otros estudios que permitan correlacionar los resultados experimentales de SAXS con las principales teorías de conducción eléctrica en polímeros, obteniendo de esta manera mayor conocimiento de los métodos y procesos de síntesis que permitan mejorar las propiedades conductivas de este tipo de materiales.

El efecto quelatante de la muestra tipo N-óxidos (P(P4VP)), es el responsable de la formación de estructuras altamente cristalinas del tipo de la sal de acetato de sodio. Dichas estructuras con un alto grado de cristalinidad se conglomeran en morfologías globulares con radios de 42 nm, determinados por medio de dispersión de rayos-X a bajo ángulo. El efecto de polimorfismo estructural se debe a la formación de compuestos hidratados de sales inorgánicas coordinadas a la estructura zwitteriónica de los polímeros N-óxidos. Se hace notar, que las morfologías determinadas para los dos tipos de muestra (sufobetaínas y N-óxidos) requieren del análisis con una técnica alternativa; por lo que se propone para un trabajo de investigación posterior, en el que se pueda desarrollar y especializar la microscopía electrónica para materiales de poco contraste.

El presente trabajo de investigación representa en general, la experiencia tanto teórica como experimental adquirida en la caracterización de materiales por medio de rayos-x, principalmente, en lo que respecta al análisis por dispersión de rayos-x a bajo ángulo de materiales poliméricos, tanto en su estado sólido como en solución y fundidos. Las técnicas empleadas en el desarrollo de este trabajo, representan uno de los principales métodos de

caracterización de polímeros y macromoléculas en función su MICROESTRUCTURA (WAXS) y su MACROESTRUCTURA (SAXS). Es decir, el análisis del tipo de ordenamiento de átomos y moléculas y de su morfología está en función de las magnitudes entre los centros dispersores y entre los arreglos de éstos, puesto que las relaciones de reciprocidad entre dichas dimensiones y los ángulos de detección da lugar al uso de una técnica u otra. Al mismo tiempo, la investigación bibliográfica y los desarrollos teóricos realizados han servido a la comprensión de los conceptos y de las relaciones de mayor importancia en la dispersión SAXS, ya que como se señaló en el apartado respectivo, esta teoría se puede considerar dentro de la teoría general de ondas electromagnéticas y en particular dentro de la teoría de dispersión desarrollada por Mie y Rayleigh.

Finalmente, es conveniente señalar que la técnica SAXS, es una técnica dispersiva que se complementa con dispersión de luz y microscopía electrónica, dependiendo de las dimensiones estructurales de las muestras y desde luego de las características y necesidades de análisis específicos. El empleo de la técnica SAXS en materiales sólidos, líquidos, fundidos o soluciones concentradas, que tiene coeficientes de absorción considerables, requiere de fuentes de rayo-x con potencias que proporcionen intensidades dispersadas que permitan, contrastar las pequeñas diferencias en las densidades electrónicas y separar la radiación de fondo que normalmente existe en la dispersión de los materiales poliméricos .

El empleo de contadores de posición lineal que reduce los tiempos de análisis hasta un 50%, requiere de una extensión en el camino óptico entre la muestra dispersante y el detector, para incrementar la resolución. Dicho aumento en la longitud de camino óptico, disminuye considerablemente las intensidades dispersadas, aún y cuando se use vacío en estas extensiones; por lo que una recomendación muy importante para trabajos futuros usando técnica SAXS con cámaras Kratky, es el uso de los nuevos dispositivos de Anodo Rotatorio que hacen posible incrementar las potencias de los tubos de rayos-x de 2000 a 18000 Watts, lo que representa junto con los nuevos detectores de posición lineal de una o dos dimensiones, un aumento en el ámbito de aplicación de la técnica SAXS, que incluso se traslapa a los que normalmente ocupa la dispersión de neutrones (SANS).

APENDICE A

Todos los datos reportados en este estudio fueron procesados con el programa de computación escrito por Vonk. El programa comprende un programa principal de inspección y de varias subrutinas para operaciones específicas, descritas en varias publicaciones [7]. Sin embargo, algunas observaciones deberán ser consideradas acerca del método para calcular el espesor E de la región de interfase en un sistema no ideal de estructura de dos fases. La intensidad dispersada a ángulos grandes pero en la región SAXS (cola de la curva de dispersión), es sensible a errores producidos por la dispersión parásita y efectos de absorción, de tal forma que el efecto del instrumento y la intensidad de fondo deberán ser corregidos antes de dar interpretaciones cuantitativas de los datos de SAXS. Estas correcciones se hacen por medio de una muestra de calibración por el método propuesto por Kratky, Pilz y Schmitz [34]. Tal método está incluido en el programa haciendo la corrección por medio de la sub-rutina "background". Para analizar el ajuste la curva de dispersión en la cola o zona de Porod, el programa contiene las sub-rutinas "plot" y "tailfitting". La mayoría de los experimentos se llevan a cabo con haces planos, colimados con sistemas de ranura de los cuales se puede suponer que son de longitud infinita, como el sistemas de colimación de la cámara Kratky. El patrón de dispersión es un patrón distorsionado, de tal forma que cuando se mide la intensidad $J(s)$ como una función de la distancia a la traza del haz directo en el plano de detección, está intensidad obviamente no es la función $I(s)$. El programa de para el procesamiento de datos SAX publicado por Vonk, tiene la sub-rutina "desmearing", la cual tiene la posibilidad de

introducir cualquier distribución de intensidades a lo largo de la traza del haz principal, en una forma algebraica.

Con x , y , r definidos de acuerdo a la Figura A.1, la intensidad "sucia" saliente de la ranura de colimación ("slit-smearred intensity"), a una distancia x del haz primario detectada por un contador está dada por la bien conocida relación de Guinier y Fournet, 1955 [15]:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(r) D(y) dy \quad \text{A.1}$$

en esta relación $I(r)$ es la curva real de intensidad de colimación circular (pinhole intensity curve). $D(y)$ representa la distribución de intensidad en la dirección "y" y que depende de las condiciones experimentales, tales como parámetros específicos de la muestra y la evaluación de la intensidad integrada de la dispersión SAXS. Para un registro de la radiación dispersada con un contador, $D(y)$ es la convolución de esta distribución, con una función escalón que representa la altura de la ranura del contador, según lo describen Hendricks y Schmidt, 1967 [35]. De acuerdo a Vonk, para encontrar $I(r)$, la relación A.1 se aproxima por la siguiente sumatoria:

$$I(x) = \sum_j D(\sqrt{(r_j^2 - x_j^2)}) I(r_j) \Delta(y_j) \quad \text{A.2}$$

donde $\Delta(y_j) = \sqrt{(r_j^2 - x_j^2)} - \sqrt{(r_{j-1}^2 - x_j^2)}$

con

i = número de serie de observación de I

j = número de serie del intervalo Δr a lo largo de la curva de intensidad límpia ("desmeared" intensity curve).

CAMARA KRATKY Y GEOMETRIA DE REGISTRO

$$|\bar{s}| = \frac{|S_0 - S|}{\lambda} = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} = \frac{x}{a \lambda}$$

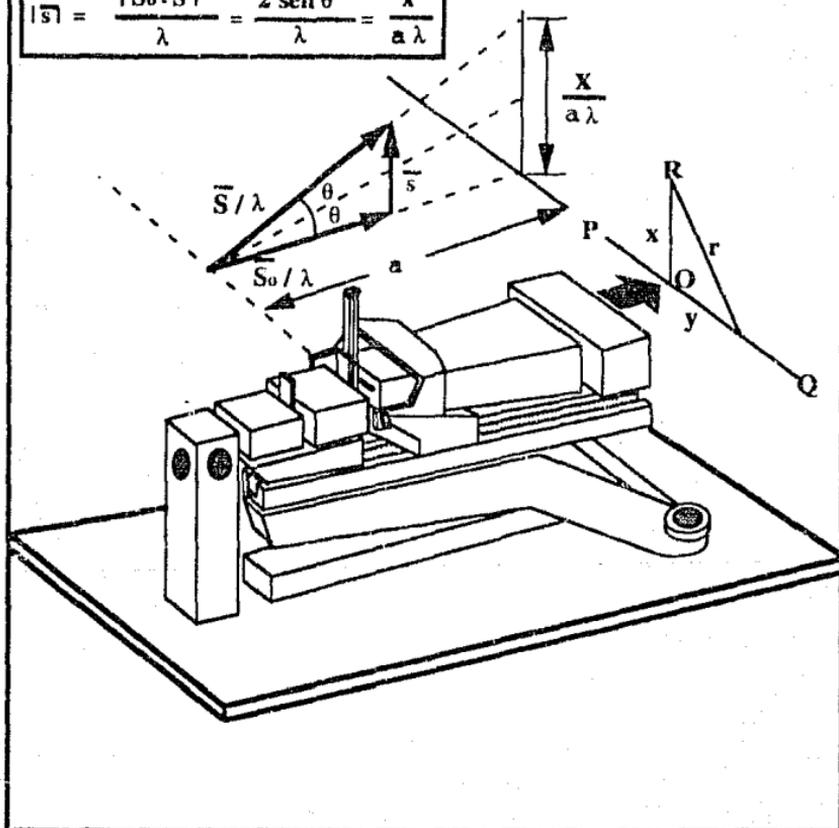


Figura A.1

Las anteriores consideraciones, están comprendidas en la sub-rutina "desmearing" del programa de cómputo, que al igual que otras como: "invariant", "smoothing", "deconvolution", se usan para corregir los datos SAXS y para realizar necesidades específicas. Todas estas sub-rutinas están contenidas en el programa proporcionado por el Profesor Vonk.

APENDICE B

Se define como "faltung" (convolución) de dos funciones $f(x)$ y $g(x)$ a la función

$$y(\bar{x}) = \int f(\bar{u}) g(\bar{x} - \bar{u}) dv_{\bar{u}} \quad \text{B.1}$$

otra notación es

$$y(\bar{x}) = f(\bar{x}) * g(\bar{x}) \quad \text{B.2}$$

La convolución de una función $f(\bar{x})$ por su invertida en el origen $f(-\bar{x})$ será por lo tanto

$$z(\bar{x}) = \int f(\bar{u}) f(\bar{u} - \bar{x}) dv_{\bar{u}} \quad \text{B.3}$$

si $\bar{w} = \bar{u} - \bar{x}$

$$z(\bar{x}) = \int f(\bar{x}) f(\bar{x} + \bar{w}) dv_{\bar{w}} \quad \text{B.4}$$

Se puede demostrar, que la transformada de Fourier del producto $f(\bar{x})$ por $f(-\bar{x})$ que se define como autocorrelación de $f(\bar{x})$, será el producto de $F(\bar{s})$ por la transformada de $f(-\bar{x})$ o por $*F(\bar{s})$, o sea

$$\text{Transf. } z(\bar{x}) = F(\bar{s}) \cdot *F(\bar{s}) = |F(\bar{s})|^2 \quad \text{B.5}$$

Tomando en consideración las argumentaciones anteriores, se puede demostrar también que la intensidad dispersada es la transformada de Fourier de la función de Paterson ($\mathcal{P}(\bar{r})$) y viceversa, esto es

$$I(\bar{s}) = \int \mathcal{P}(\bar{r}) \exp(-2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_{\bar{r}} \quad \text{B.6}$$

$$\mathcal{P}(\bar{r}) = \int I(\bar{s}) \exp(2\pi i \bar{r} \cdot \bar{s}) dv_{\bar{s}} \quad \text{B.7}$$

APENDICE C

Dado que el objetivo de este trabajo no es precisamente la conducción en polímeros, el siguiente apéndice solo tiene el propósito de servir como referencia para algunas discusiones relacionadas a los mecanismos de conducción. No se intenta, por lo tanto, dejar plenamente justificadas todas y cada una de las relaciones que se comentan. Sin embargo, resulta de mucha utilidad para aclarar algunos conceptos sobre propiedades dieléctricas y sobre los mecanismos de conducción y en polímeros, que se discuten en el trabajo.

1.C.1.- Propiedades Dieléctricas de los Sólidos.

Es bien conocido que la respuesta de la materia ante la presencia de un campo eléctrico se traduce en un desplazamiento de la nube electrónica respecto al núcleo, este desplazamiento origina una orientación de las cargas positivas y negativas de los átomos o moléculas que conforman la materia en la dirección del campo eléctrico. La orientación y desplazamiento de las cargas de signos contrarios se le conoce como Polarización Eléctrica. La manifestación experimental más sencilla de la polarización de la materia, ante la presencia del campo eléctrico, tiene lugar cuando se introduce un material dieléctrico entre las placas planas de un condensador. Tanto la carga almacenada como el campo eléctrico se hallan relacionados por la bien conocida expresión :

$$Q = \frac{\epsilon_0}{E} \quad , \quad C_0 = \frac{Q}{V}$$

1.C.1.1

en donde $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ (Farads (metro)⁻¹), se conoce como la permitividad del vacío y a C_0 como la capacitancia del vacío. Para un material isotrópico la razón del incremento en la capacitancia con material y con vacío es:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad \text{1.C.1.2}$$

la cual depende estrictamente del material y se le llama Constante Dieléctrica del mismo.

Para entender los desplazamientos y orientaciones de las cargas eléctricas dentro de la materia por efecto de un campo eléctrico, la teoría del Electromagnetismo Clásico, hace referencia a las relaciones que existen entre el campo microscópico y el macroscópico. Así, los desplazamientos microscópico de las cargas llamados momentos dipolares se consideran como fuentes por unidad de volumen que producen campos electrostáticos y que se tratan como tipos especiales de densidades de carga en las condiciones de frontera de la ecuación de Poisson. Se acostumbra separar el efecto que produce un campo electrostático en una carga verdadera movible definida por ρ y una carga ligada netamente cero de polarización ρ_p . Esta división es en todo sentido arbitraria, puesto que solo sirve para clarificar el concepto de polarización. La ecuación de Poisson expresa:

$$\nabla^2 \phi = -\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{\rho_N}{\epsilon_0} = \frac{(\rho + \rho_p)}{\epsilon_0} \quad \text{1.C.1.3}$$

en donde $\rho_N = \rho + \rho_p$ es la densidad neta. Si $\rho_p = -\nabla \cdot \mathbf{P}$, entonces

$$-\nabla \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) = \frac{\rho}{\epsilon_0} \Rightarrow \nabla \cdot \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{1.C.1.4}$$

Se define el vector de desplazamiento en coulombs por metro cuadrado como:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad \text{1.C.15}$$

la polarización como:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad \text{1.C.16}$$

en donde χ es la susceptibilidad eléctrica, por lo que

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

La capacidad específica inductiva o **CONSTANTE DIELECTRICA** queda como

$$\epsilon = 1 + \chi \quad \text{1.C.17}$$

por lo que el vector desplazamiento \mathbf{D} se expresa como

$$\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad \text{1.C.18}$$

Esta relación es válida para cualquier punto de un material isotrópico. Al producto $\epsilon \epsilon_0$ se le suele llamar la Permitividad Absoluta. A diferencia del campo eléctrico, el flujo del desplazamiento eléctrico es continuo, inclusive en la interfase de dos medios.

1.C.2.- Relajamiento Dieléctrico de los Sólidos.

Un efecto muy importante, en relación a las propiedades dieléctricas de los sólidos, es el Relajamiento Dieléctrico. Debido a que las orientaciones de los dipolos moleculares producidas por un campo eléctrico es más bien producto de un efecto promedio sobrepuesto a una constante agitación térmica de las mismas, el efecto de orientación es un proceso relativamente lento comparado con las transiciones electrónicas o vibraciones moleculares ($> 10^{12}$ h z).

Ante la aplicación de un campo eléctrico alterno $\vec{E} = E_0 \cos \omega t$ a un material dieléctrico, la polarización inducida se traduce en una orientación alternante de los dipolos presentes la cual sufre un retraso respecto a la frecuencia del campo aplicado. Tal retraso se expresa como un ángulo de fase en el vector desplazamiento, es decir

$$\vec{D} = D_0 \cos(\omega t + \delta) \quad 1.C.2.1$$

o

$$\vec{D} = D_1 \cos \omega t + D_2 \cos \omega t$$

en donde

$$D_1 = D_0 \cos \delta \quad \text{y} \quad D_2 = D_0 \sin \delta$$

Estas dos componentes de la constante dieléctrica compleja $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ dadas por

$$\epsilon' = \frac{D_1}{\epsilon_0 E_0} \quad \text{y} \quad \epsilon'' = \frac{D_2}{\epsilon_0 E_0} \quad 1.C.2.2$$

se relacionan como $\frac{\epsilon'}{\epsilon''} = \tan \delta$ 1.C.2.3

Estas dos componentes ϵ' y ϵ'' se miden experimentalmente y definen una corriente capacitiva y una resistiva dadas por $I_C = i \omega C_0 \epsilon' V$ defasada 90° y $I_R = \omega C_0 \epsilon'' V$, en fase, respecto al voltaje $V = V_0 e^{i \omega t}$. El significado físico de la razón de estas componentes, o sea $\tan \delta$, se interpreta como la energía disipada y almacenada por ciclo, es decir:

$$\tan \delta = \frac{\text{Energía disipada}}{\text{Energía almacenada}}$$

Para determinar la dispersión dieléctrica en función de la frecuencia, el modelo de Debye emplea un tratamiento de cantidades macroscópicas y su relación con propiedades microscópicas, como función de las frecuencias. Se supone una aproximación exponencial al equilibrio y la validez del principio de superposición de Boltzmann. La ecuación de dispersión de Debye se expresa como

$$\epsilon^* = \frac{D(t)}{\epsilon_0 E(t)} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega \tau} \quad 1.C.2.4$$

en donde ϵ_∞ y ϵ_s son las constantes dieléctricas medidas instantáneamente y después de un tiempo largo respectivamente. Las componentes real e imaginaria se expresan como

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{y} \quad \epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad 1.C.2.5$$

en donde τ es un tiempo característico llamado Tiempo de Relajamiento Dieléctrico el cual se determina del máximo en $\omega \tau = 1$ de la gráfica en escala logarítmica de ϵ' contra la frecuencia del campo aplicado.

Para un caso real, se emplea la dependencia entre ϵ' y ϵ'' eliminando el parámetro $\omega \tau$ entre las ecuaciones 1.C.2.5, obteniéndose

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad 1.C.2.5$$

que representa la ecuación de un círculo de radio $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ y con centro en $[(\epsilon_s + \epsilon_\infty)/2, 0]$. La relación de Debye proporciona precisión resultados experimentales bastante precisos para líquidos; sin embargo, en el caso de polímeros, Cole-Cole [36] propone una relación semiempírica que describe mejor el comportamiento de la dispersión más ancha en el caso de los polímeros. La relación de Cole-Cole está dada por

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega \tau)^\alpha} \quad 1.C.2.6$$

en donde α es un parámetro con valores $0 < \alpha \leq 1$. La gráfica de esta relación es un semicírculo con centro por abajo de las abscisas y corresponde a una distribución de tiempos de relajación simétricamente distribuidos alrededor de τ . La variedad de tiempos de relajación atribuidos a los polímeros responde a las fuerzas de restricción de orientación de los dipolos propios de las cadenas largas enredadas.

1.C.3.- Conducción iónica en sólidos.

Generalmente se considera la conducción iónica como una perturbación de los procesos difusivos. Las estructuras sólidas se caracterizan por un estado energético que define las posiciones de los átomos y moléculas en una forma tal que, a muy bajas temperaturas (cercanas al cero absoluto), dichas estructuras o distribuciones representan un estado de equilibrio. Estas posiciones definidas en el material sólido forman pozos de potencial eléctrico, de tal manera que los iones quedan atrapados en dichos pozos, a menos que se presente un campo eléctrico muy elevado, en cuyo caso sucederá una movilidad en cascada. En ausencia de campo, pero con el incremento de la temperatura, se presentan ciertos saltos aleatorios de los iones que adquieren la energía suficiente para salvar las barreras de potencial y ubicarse en otros sitios preferenciales (barreras o pozos de potencial más energéticos), este fenómeno se conoce como autodifusión iónica. La autodifusión se determina por la ley de difusión de Fick, la cual define un flujo neto de cargas en la dirección contraria al gradiente de concentración de las mismas.

El campo eléctrico modifica los procesos de autodifusión alterando favorablemente la frecuencia de saltos en la dirección de la disminución del campo eléctrico, obteniéndose un desplazamiento neto de la densidad de carga. La relación entre la conductividad σ y la movilidad μ con el coeficiente de autodifusión D está dado por la ecuación de Nernst-Einstein expresada como

$$\sigma = \frac{nq^2D}{kT} \quad \text{o} \quad \mu = \frac{D}{kT} \quad \text{1.C.3.1}$$

esta ecuación, junto con la frecuencia de brincos por unidad de volumen, permite calcular la conductividad expresada como la densidad de corriente dividida por el campo, ésto es:

$$\sigma = \frac{f_0 d^2 n q^2}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad 1.C.3.2$$

en donde f_0 es la frecuencia necesaria del ión para salvar la barrera de potencial, d es la distancia del brinco y E_a es la energía de activación requerida para salvar el pozo de potencial.

1.C.4.- Mecanismos de Conducción en Polímeros.

Los materiales poliméricos amorfos resultan más parecidos a los líquidos que a los sólidos, por lo que la movilidad iónica para este tipo de materiales podría derivarse de la de los líquidos. Sin embargo, el enredamiento de las cadenas poliméricas hace que la viscosidad macroscópica se incremente, por lo que la ecuación de Stokes ($\mu / q = 1 / 6\pi r \eta$) no puede ser aplicada. La movilidad de un líquido se obtiene de la teoría del Volumen Libre derivada por Cohen y Turnbull [37]. Esta teoría puede ser aplicada a materiales elastoméricos para determinar la movilidad iónica. A grandes razgos, la teoría del volumen libre que considera a la temperatura de transición vítrea T_g como el parámetro principal, se aplica generalmente a polímeros amorfos, en este tipo de materiales la movilidad de las cadenas flexibles dan lugar a una distribución aleatoria de los lugares no ocupados (vacancias), los cuales son relativamente estáticos a temperaturas menores a la T_g . A temperaturas mayores la movilidad rotacional alrededor de los ejes flexibles y

la interacción intermolecular son del orden de magnitud de kT . El proceso de movilidad del sistema induce una redistribución al azar del volumen libre (razón del volumen de vacancias al volumen total), permitiendo el traslado de partes de la cadena principal y favoreciendo de esta manera la difusión de moléculas pequeñas o partículas extrañas. En términos generales se ha demostrado [38], que una expresión análoga a la ecuación de Arrhenius para la difusividad y conductividad en los sólidos cristalinos, se puede aplicar a la conductividad en polímeros. La forma general de esta expresión tipo Arrhenius se puede escribir como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{o} \quad \ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad \text{1.C.4.1}$$

donde σ_0 es un parámetro que representa las condiciones iniciales del sistema y es relativamente independiente de la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. M. Monroy y J. C. Galin, *Polymer*, 25, 121 (1984).
- [2] J. Cardoso, T. Horta y O. Manero, *Polym. Prep.*, 32, 323 (1991).
- [3] J. Cardoso Martínez, *Tesis Doctoral*, IIM- UNAM, 1990.
- [4] J. Cardoso y O. Manero, *J. Polym. Sci*, Part B, 29, 639, (1991).
- [5] W. Ruland, *Acta Cryst.*, 14, 1180 (1961).
- [6] L. E. Alexander, *X- ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, 1969. Cap. 7.
- [7] C. Vonk, *J. Appl. Cryst.*, 8, 340 (1975).
- [8] M. Kerker, *Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York, 1969.
- [9] A. Kerker, *Electromagnetic Radiation*, Wiley-Interscience, New York, 1968. Pp. 417, 420, 450.
- [10] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1963.
- [11] U. Bonse y M. Hart, *Zeit. fur Physik.*, 189, 151, (1999).
- [12] O. Kratky, H. Leopold, H. P. Seidler y Z. Angew, Physik, 31, 49, (1971).
- [13] D. McIntyre y E. Campos-Lopez, *Macromolecules*, 3, 322 (1970).
- [14] F. Zernike y J. A. Prins, *Z. Phys.*, 41, 184 (1927).
- [15] A. Guinier y G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Ray*, Wiley, New York, (Chapter 2) (1955).
- [16] G. Porod, *Kolloid Z.*, 125, 51 y 108 (1952).
- [17] P. Debye, H. R. Anderson y H. Brumberger, *J. Appl. Phys.*, 28, 679 (1957).
- [18] J. L. Soulé, *J. Physique. Radium, Suppl.*, 18, 90A, (1957).
- [19] Weigel, A. Renouprez y B. Melik, *J. Chim. Phys.*, 62, 125, (1965).
- [20] P. Debye, H. R. Anderson y H. Brumberger, *J. Appl. Phys.*, 28, 679 (1957).
- [21] C. G. Vonk, *J. Appl. Cryst.*, 6, 81 (1973).
- [22] W. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, 4, 70 (1971).
- [23] R. Hosemann, *J. Polym. Sci*, Part C, 20, 11, (1967).

- [24] C. G. Vonk, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 148 (1973).
- [25] J. Cardoso, R. Montiel, L. González, A. Huanosta y O. Manero, Aceptado: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, (1993).
- [26] P.V. Wright, *J. Macromol Sci. Chem. Ed.* **A26**, 519 (1989) de CA: 110:174035v.
- [27] B. Crist, J. B. Cohen, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **17**, 1001 (1979).
- [28] J. Cardoso, A. Huanosta y O. Manero, *Polym. Bull.* **26**, 565, (1991).
- [29] V. M. Castaño, A. E. González, J. Cardoso, O. Manero y V. M. Monroy, *J. Mater. Res.*, **3**, 654, (1990).
- [30] V. Castaño, A. Gonzales, J. Cardoso y O. Manero. *Polym. Bull.* **22**, 617 (1989).
- [31] W. J. McKnight, W. P. Taggart y R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, Part C, **45**, 113, (1974).
- [32] M. Fujimura, T. Hashimoto y H. Kawai, *Macromolecules*, **15**, 136 (1982).
- [33] B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **20**, 1782, (1949).
- [34] O. Kratky., I. Pilz y P. J. Schmitz, *J. Coll. Interf. Sci.*, **21**, 24, (1966).
- [35] R. W. Hendricks y P. W. Schmidt, *Acta Phys. Austr.*, **26**, 97 (1967).
- [36] K. S. Cole y R. H. Cole, *J. Chem Phys.* **9**, 341 (1941).
- [37] M. H. Cohen y D. Turnbull, *J. Chem Phys.* **31**, 1164 (1959).
- [38] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1925).