

El Movimiento Browniano en Fluidos Complejos Embebidos con Estructuras Filiformes

por

Erick Sarmiento Gómez

Tesis

presentada para satisfacer parcialmente los
requisitos para obtener el título
Doctor en Ciencias Físicas

Director de Tesis: Dr. Rolando C. Castillo Caballero

Miembros del comité tutorial:

Dr. Iván Santamaría Holek, Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda

Posgrado en Ciencias Físicas
Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad de México, México

La tesis de Erick Sarmiento Gómez es aprobada:

Director de tesis	Fecha
	Fecha
	Fecha
	Fecha
	Fecha

Universidad Nacional Autónoma de México

2012

*Para mi familia
y para Betty...*

Agradecimientos

A mis padres, Alicia y José, y a mi hermano Edgar, porque sin su apoyo no hubiera podido terminar este paso en mi vida.

A Betty, por toda la ayuda, por ser mi apoyo y mi compañía todo este tiempo...

A toda mi familia y amigos de la familia, por sus comentarios y palabras de aliento.

A mis amigos de toda la vida, Eric Varela, José Luis Sosa, Suriel Martínez y Alberto Tadeo y a sus familias por los momentos de diversión y el apoyo que siempre me brindaron.

A mi tutor principal, Rolando Castillo, por haberme guiado y enseñado durante mi proyecto de doctorado. Y por las discusiones científicas que me emocionaron al grado de aguantar sus exigencias.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Rosalío Rodríguez Zepada y Dr. Iván Santamaría Holek, por haber revisado y discutido mi trabajo a lo largo de todos estos años.

Al M. en C. Salvador Ramos Solórsano, a la M. en C. Cristina Garza Lozano y a Erick Guzmán Gómez, por sus enseñanzas y por el apoyo técnico que me dieron en el Laboratorio de Fluidos Complejos de la UNAM.

A todos mis amigos del Laboratorio de Fluidos Complejos de la UNAM: Andrea, Laura, Paloma, Danaí, Lupita, Leila, Anna, David, Antonio, Julián, Jorge, Raziel, Marko y Juan. Por la ayuda, discusiones y ratos de diversión que compartimos.

A los miembros del jurado, Dr. José Luis Arauz Lara, Dr. Neil Charles Bruce Davidson, Dr. Victor Manuel Romero Rochin, Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz, por revisar la tesis y por los valiosos comentarios que aportaron para mejorarla.

A mis profesores del posgrado en ciencias físicas, Dr. Rafael Pérez, Dr. Javier Vitela (D.E.P.), Dr. Victor Romero, Dr. Pier Mello, Dra. Cecilia Noguez, Dr. Luis Pérez, Dr. Neil Bruce, Dra. Martha Rossete, por compartir sus conocimientos y por las interminables tareas que me hicieron crecer como físico.

Al Instituto de Física, en especial al personal Administrativo, al Taller de Instituto y al departamento de Electrónica, por su ayuda técnica y por permitirme usar las instalaciones.

A Yanalte Herrero, por sus regaños y su ayuda en los trámites del posgrado.

Al CONACYT, a DGAPA-UNAM y al programa de apoyo a ayudantes del SNI por el apoyo económico otorgado para la realización de la tesis.

Resumen

En esta tesis se presenta un estudio del efecto que tiene la estructura y dinámica de sistemas tipo polímero en el movimiento Browniano de partículas coloidales embebidas. Para esto se usó la técnica de dispersión de luz en el límite de múltiples eventos de dispersión para relacionar las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada con el desplazamiento cuadrático medio de los elementos dispersores. Además, a partir de dicho desplazamiento cuadrático medio se obtuvieron varias propiedades del fluido complejo tales como el espectro viscoelástico y las distancias características de la red formada por el fluido complejo. Todos los sistemas estudiados tienen estructuras filiformes embebidas, pero presentan estructuras y dinámicas diferentes. Tres casos son estudiados: Las micelas tubulares autoensambladas de tensioactivos son flexibles y se rompen y recombinan continuamente. Los geles poliméricos también son flexibles pero no presentan esta dinámica de rompimiento y recombinación, además de que pueden formar redes poliméricas entrecruzadas. Las suspensiones coloidales de virus filamentosos son completamente monodispersas y más rígidas que los sistemas anteriores. Todas estas diferencias en la estructura y dinámica de dichos fluidos complejos afectan el movimiento Browniano de la partícula coloidal y también producen diferencias significativas en los espectros viscoelásticos. Los resultados se analizan usando las teorías de viscoelasticidad existentes y con un nuevo enfoque de difusión anómala de partículas coloidales embebidas en estructuras filiformes.

Abstract

In this thesis, a study of the effect of the internal structure and dynamics of polymer-like systems on the Brownian motion of embedded colloidal particles is presented. A dynamical light scattering technique in the multiple scattering regime is used in order to relate the intensity fluctuations of the scattered light with the mean square displacement of the scattering particles. From this mean square displacement, several properties of the complex fluid was obtained, such as the viscoelastic spectrum and the characteristic lengths of the network formed by the complex fluid. All the systems under study have thread-like structures embedded, but present different structures and dynamics. Three cases are studied: worm-like micellar solutions, which are flexible, and present a continue breaking-recombination dynamics. Polymers gels which are also flexible but they no present the breaking-recombination dynamics, also this polymeric system can form a cross-linked network. Colloidal suspensions of thread-like viruses are completely monodisperse and more rigid. All this differences leads to an anomalous Brownian motion of the colloidal particle, and also produce differences in the viscoelastic spectra. The results presented are analyzed using the current viscoelastic theories and also using a new approach of anomalous diffusion.

Índice general

1. Introducción	1
2. Principio de medición	5
2.1. Fluidos complejos y viscoelasticidad	5
2.2. Reología	6
2.3. Principios de reometría	9
2.4. Microreología	14
2.4.1. Espectroscopía de onda difusa	15
2.4.2. Técnica de multimoteado y dos celdas	20
2.4.3. Ecuación generalizada de Stokes-Einstein	23
2.5. Consideraciones experimentales y pruebas de funcionamiento	28
2.6. En Resumen	35
3. Teoría de polímeros y geles	39
3.1. Introducción	39
3.2. Teoría clásica de polímeros flexibles en el régimen diluido	41
3.2.1. Ecuación de Smoluchowski y ecuación de Langevin	43
3.2.2. Partículas interactuantes	46
3.2.3. Modelo de Rouse y modelo de Zimm para dinámica de polímeros	47
3.2.4. Viscoelasticidad en suspensiones poliméricas diluidas	51
3.3. Modelo de reptación	52
3.4. Modelo de reptación para polímeros vivientes	56
3.5. Viscoelasticidad de polímeros semi flexibles	59
3.6. Difusión anómala de partículas coloidales	61
3.7. En Resumen	66
4. Resultados experimentales de microreología de fluidos complejos embebidos con estructuras filiformes	69
4.1. Micelas tubulares flexibles	69
4.1.1. Régimen diluido de micelas tubulares flexibles	72
4.1.2. Régimen semi-diluido de micelas tubulares flexibles	78

4.1.3. Microreología de micelas tubulares flexibles	81
4.2. Suspensiones coloidales del bacteriófago fd	91
4.3. Geles poliméricos	103
5. Conclusión	117
A. Programa cálculo de l^* usando teoría de Mie y factor de estructura de Perkus-Yevick	121
B. Programas de cálculo microreología	137
C. Trabajos publicados derivados del presente trabajo	145
Bibliografía	151

INTRODUCCIÓN

Los sistemas que estudia el campo de la materia condensada blanda, como son los coloides, polímeros, geles, materiales granulares, soluciones de macromoléculas, etc, comparten propiedades similares, como son las escalas espaciales características que determinan la física del sistema (usualmente una distancia mesoscópica), la transferencia de energía y la manera en que estos sistemas reaccionan a un campo externo o deformación mecánica [1, 2]. Además, en todos estos sistemas, los comportamientos físicos suceden a una escala de energía comparable con la energía térmica, por lo que los procesos dinámicos y de activación se pueden analizar a temperatura ambiente. Debido a que la mayoría de los sistemas anteriormente descritos tienen algún tipo de fluidez, se les suele llamar fluidos complejos. Es importante señalar la trascendencia que tienen los fluidos complejos en la ciencia y la tecnología. Por ejemplo, las suspensiones coloidales son la base de muchos fluidos que van desde biológicos hasta geológicos; los polímeros se han usado en una gran cantidad de aplicaciones debido a su variedad de propiedades estructurales, reológicas, ópticas y electrónicas; los sistemas de fosfolípidos son modelos básicos de membranas celulares y las propiedades mecánicas de los materiales se pueden usar para el desarrollo de materiales inteligentes [3].

Las peculiaridades de los fluidos complejos son en parte debidas a la escala espacial característica mesoscópica mencionada. Una de las consecuencias de la presencia de dicha distancia es que el fluido complejo presenta en muchos casos viscoelasticidad, es decir, que su respuesta ante deformaciones es intermedia entre sólidos (completamente elástico) y líquidos (completamente viscoso). Dicha respuesta contiene información de procesos de activación que cambian la estructura del fluido complejo, de la rigidez o flexibilidad de sus estructuras, de la interacción entre dichas estructuras mesoscópicas o de la dinámica local de dichos fluidos. Es decir, la respuesta viscoelástica de un material revela una estructura compleja subyacente con escalas espaciales y temporales características. El objetivo básico de la reología es cuantificar la viscoelasticidad de un material en un amplio intervalo de tiempos y escalas de deformación, por lo que analizando la respuesta del material ante deformaciones, se busca relacionar dichas propiedades viscoelásticas con la estructura y dinámica micro y macroscópica [4].

Una partícula Browniana embebida en un fluido se verá sometida a una fuerza aleatoria debida al golpeteo constante de las moléculas del disolvente, por lo que la partícula parece moverse azarosamente. El tratamiento de dicho fenómeno se puede realizar en términos de la teoría de

física estadística, que es posiblemente la manera más sencilla de tratar la dinámica de sistemas fuera de equilibrio. La ecuación fundamental que describe el movimiento Browniano es la ecuación de Langevin que es una ecuación de movimiento que contiene tanto las fuerzas de fricción como las fuerzas aleatorias. El teorema de fluctuación-disipación relaciona estas fuerzas entre sí [5]. En el caso más sencillo en que la partícula browniana se encuentra en un fluido sin estructura, es decir, un fluido newtoniano, el desplazamiento cuadrático medio de dicha partícula, $\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle$ evoluciona linealmente con el tiempo (véase la figura 1.1, a)). Para el caso en el que la partícula se encuentra en un fluido complejo, se requiere incluir en dicha descripción no sólo la interacción de la partícula con el disolvente, sino con las estructuras que forman el fluido complejo. De esta manera, la dinámica de dicha partícula cambiará, reflejando la presencia de las estructuras mesoscópicas que se encuentran en el fluido (véase la figura 1.1 b)). En este sentido, la partícula fluctuante se puede ver como una sonda de prueba microscópica, que, al moverse, sensa el fluido complejo microscópicamente al deformarlo. El principio de minimizar el objeto de prueba que deforma el material es la base de las técnicas microreológicas. En las últimas dos décadas, las técnicas microreológicas han madurado, al grado de ser de gran utilidad en el estudio de fluidos complejos. Una gran ventaja de las técnicas microreológicas es que la partícula coloidal es una sonda de prueba que introduce una perturbación mínima en el sistema, y que está accionado por fuerzas térmicas [6].

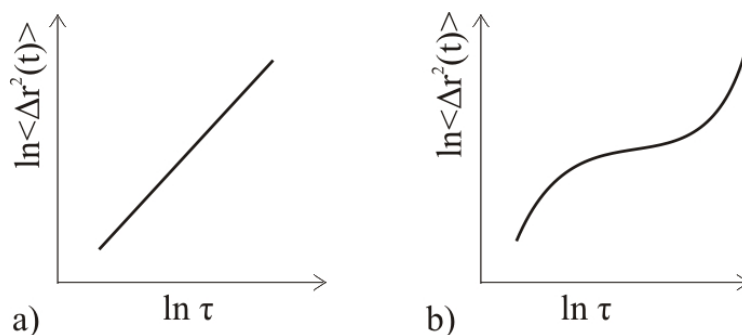


FIGURA 1.1: Evolución esquemática del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ con el tiempo de partículas coloidales embebidas en un fluido newtoniano, a), y en un fluido complejo, b).

Hace poco más de una década, Mason *et al.* [7] desarrollaron una ecuación generalizada de Stokes-Einstein, con la que la dinámica de una partícula fluctuante se puede relacionar con la respuesta del material bajo deformación, es decir, con la viscoelasticidad macroscópica del fluido complejo. En términos de lo descrito anteriormente, las diferencias entre la dinámica de las partículas coloidales embebidas en diversos fluidos (véase la figura 1.1) contiene no solo información de la interacción de dicha partícula con el fluido, sino que también se puede relacionar con las propiedades viscoelásticas del fluido macroscópico. Dicha técnica microreológica ha probado ser de utilidad en el estudio de fluidos complejos, como son geles, sistemas míce-

lares y soluciones de actina, por mencionar algunos, teniendo grandes ventajas respecto a otras técnicas. Por ejemplo, debido a la minimización de la sonda de prueba, los efectos inerciales son despreciables, ampliando el intervalo de medición de otras técnicas reológicas. También debido a que la sonda de prueba, es decir, la partícula coloidal, es muy pequeña, se minimiza el riesgo de ruptura o reorganización macromolecular. Las técnicas microreológicas, además, sensan el fluido complejo a escalas micrométricas y submicrométricas, por lo que se pueden usar en sistemas espacialmente heterogéneos o soluciones con múltiples fases.

El objetivo del presente trabajo de investigación es determinar la manera en que las estructuras filiformes que constituyen un fluido complejo, afectan la dinámica de una partícula coloidal embebida en dicho fluido. Además, a partir de dicha dinámica, podremos determinar las propiedades reológicas de los sistemas bajo estudio y relacionar dichas propiedades con la estructura y organización macromolecular que forman los fluidos complejos. Usando la información microreológica obtenida, buscamos relacionar cambios en las propiedades viscoelásticas del fluido complejo con las distancias características de la red formada, tales como el tamaño de malla, la longitud de persistencia y la longitud de contorno, y comparar nuestros experimentos microreológicos con las teorías de difusión anómala y de viscoelasticidad existentes.

Los sistemas que estudiaremos son: un sistema nuevo de micelas tubulares flexibles formadas por autoensamblaje de una mezcla de moléculas tensioactivas, suspensiones coloidales del virus bacteriófago fd, los cuales son como barras rígidas, y geles poliméricos de acrilamida. Dichos sistemas presentan características similares, pero con dinámica o estructura ligeramente diferente. Por ejemplo, todos estos sistemas son de tipo filiforme, pero los geles poliméricos y las micelas tubulares son muy flexibles, a diferencia de las suspensiones coloidales del virus fd, que presentan una estructura más rígida. Las cadenas poliméricas y las micelas tubulares tienen una distribución de longitudes de contorno bastante amplia y definida por las concentraciones iniciales de los componentes o por la termodinámica del sistema, mientras que la reproducción por replicación del virus fd los hace monodispersos. Los geles poliméricos además pueden formar una red entrecruzada químicamente. Las micelas tubulares flexibles presentan una estructura parecida a los geles poliméricos, pero tienen una dinámica extra de rompimiento-recombinación. Se espera que todas estas diferencias determinen la dinámica de una partícula coloidal embebida en fluido complejo, así como en sus propiedades reológicas.

La presente tesis se divide en 3 capítulos y 3 apéndices. En el capítulo 2 se presentan las bases de los dos métodos de medición de propiedades reológicas usadas en el presente trabajo. En primer lugar se muestran las bases de reología mecánica, que permite encontrar relaciones entre la deformación impuesta sobre el material bajo estudio y su respuesta a dicha deformación. Después, se aplican dichos resultados para una geometría en particular, determinando la manera en que un reómetro mecánico funciona. A continuación, se detallará la técnica microreológica basada en dispersión de luz usada en el presente trabajo. Se explicarán los fundamentos de la técnica

de dispersión en el régimen de múltiples eventos de dispersión y su extensión para medios no ergódicos. Encontraremos una relación entre las variaciones temporales de la luz dispersada por la muestra y el desplazamiento cuadrático medio de los elementos dispersores agregados. Siguiendo el trabajo de Mason y Weitz [7], desarrollaremos la ecuación generalizada de Langevin para encontrar una relación entre el desplazamiento cuadrático medio de los elementos dispersores y las propiedades reológicas del material. Finalmente se explicarán las consideraciones experimentales necesarias para el uso correcto de la técnica microreológica y algunas pruebas experimentales.

En el capítulo 3 se presentarán marcos teóricos de viscoelasticidad para polímeros y geles. Primero revisaremos los resultados de la teoría de polímeros en régimen diluido, para generalizar los resultados a mayores concentraciones usando el modelo de reptación. Después, se mostrarán las modificaciones pertinentes a la teoría para tomar en cuenta procesos de rompimiento y recombinación de los llamados polímeros vivientes. A continuación se presentará la teoría de Morse de viscoelasticidad para polímeros semiflexibles. Por último, se presentará un enfoque original de un experimento de microreología, desarrollando una teoría de difusión anómala de partículas coloidales interactuando con la red formada por los fluidos complejos filiformes desarrollado en colaboración con el Dr. Iván Santamaría-Holek.

En el capítulo 4 se presentarán los resultados experimentales encontrados en los sistemas de interés. Para el caso de micelas tubulares flexibles se realizó un estudio en el régimen diluido, donde las micelas no se traslapan, y en el régimen concentrado, es decir, a concentraciones en las que las micelas se entrecruzan entre sí. El sistema estudiado es una mezcla de tensioactivos que hasta hace poco se desconocía que formaba micelas tubulares flexibles. Es el régimen concentrado, además se realizó un estudio microreológico con el objetivo de relacionar las propiedades reológicas con la estructura microscópica del sistema micelar, en específico, con las longitudes características de la red micelar. Después, se presentan los resultados del estudio reológico y microreológico de suspensiones coloidales del virus fd en un amplio intervalo de concentraciones y condiciones físico-químicas, comparando con los resultados obtenidos por otros grupos de investigación y con la mejor teoría de viscoelasticidad de polímeros semiflexibles existente. Los resultados del último sistema estudiado, geles formados por cadenas poliméricas con y sin entrecruces químicos, cierra el capítulo 4, analizando la dinámica de microesferas de poliestireno a diferentes tamaños de la caja formada por el sistema polimérico y durante el proceso de polimerización. Además se analizarán los resultados microreológicos encontrados a la luz del nuevo enfoque de difusión anómala desarrollado.

El capítulo 5 presenta las conclusiones del presente trabajo de investigación así como sus posibles extensiones. Los apéndices A y B detallan los programas de cálculo usados en la técnica de microreología. Finalmente, el apéndice C enlista los artículos publicados derivados del presente trabajo.

PRINCIPIO DE MEDICIÓN

2.1. Fluidos complejos y viscoelasticidad

El campo de la materia condensada blanda comprende un abanico muy grande de sistemas que van desde polímeros a coloides, de suspensiones de moléculas anfifílicas a cristales líquidos, y de espumas a soluciones de macromoléculas, en los cuales las escalas espaciales características mesoscópicas que determinan la física del sistema, la transferencia de energía y la manera en que estos sistemas reaccionan a un campo externo o deformación mecánica se comportan de manera similar [1, 3]. Los sistemas de interés en el campo de la materia condensada blanda pueden exponerse de manera pictórica usando el *Triángulo de la Materia Condensada Blanda* inspirada en un editorial del *European Journal of Physics E* y mostrado en la figura 2.1 [8]. Las tres características básicas en ésta visión del triángulo son, anfifilicidad, superficie y flexibilidad. Tomemos como ejemplo la transición de coloides a polímeros de dicho triángulo. Tradicionalmente pensamos en coloides como partículas rígidas con forma esférica y gran superficie, sin embargo, existen otros coloides de otras formas, como cilindros. Si se aumenta la razón de aspecto de coloides cilíndricos, usualmente pierden su rigidez y se vuelven flexibles. Un ejemplo de esto es el virus *fd*, en el que el largo de la partícula es más o menos una tercera parte de su longitud de persistencia (que es una medida de su flexibilidad), y el cual será uno de los sistemas de estudio del presente trabajo. Para razones de aspecto aún mayores, la longitud normalmente excede la longitud de persistencia, terminando en los polímeros flexibles, que también serán estudiados más adelante. En la parte inferior derecha del triángulo tenemos las moléculas anfifílicas, los cuales pueden formar en disolución polímeros de longitud variable, que del mismo modo serán estudiados en capítulos posteriores.

Debido a que la mayoría de los sistemas anteriormente descritos tienen cierta fluidez, se les suele llamar *fluidos complejos*, término que es correcto cuando hablamos de sus propiedades estructurales. Como indicamos anteriormente, una de las características que comparten los sistemas en la materia condensada blanda es la presencia de una escala espacial característica mesoscópica que juega un rol clave en la determinación de las propiedades del sistema [2]. Por ejemplo, en sistemas autoensamblados de moléculas anfifílicas, la distancia importante es la longitud de persistencia, en una monocapa de tensioactivos es el grosor de dicha monocapa, en una suspensión coloidal es el radio de dichos coloides, en los polímeros el radio de giro, etc. El comportamiento reológico de éstos sistemas, la forma en que se comportan cuando se ven deformados, es casi siempre anómalo respecto a un fluido sin estructuras embebidas, debido a la organización supra-

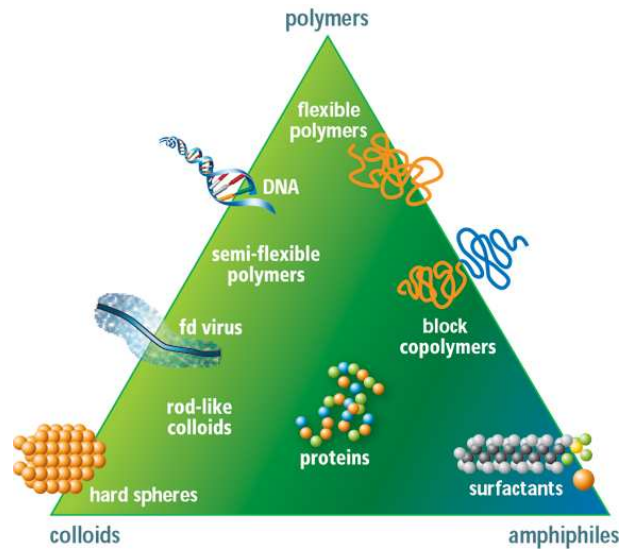


FIGURA 2.1: *Triángulo de la Materia Condensada Blanda* [8].

molecular que forman sus constituyentes, presentando viscoelasticidad. El objetivo básico de la reología es cuantificar la viscoelasticidad de un material y, usando dicha información, relacionar dichas propiedades viscoelásticas con la estructura y dinámica del sistema bajo estudio.

2.2. Reología

Le reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales. En la práctica, la reología normalmente se restringe al estudio de relaciones fundamentales, llamadas relaciones constitutivas, entre fuerza (o fuerza por unidad de área dentro del material o esfuerzo σ) y deformación. [4] La relación constitutiva más sencilla aplicable a materiales sólidos es la ley de Hooke

$$\sigma = G\gamma, \quad (2.1)$$

donde σ es el esfuerzo y γ es el cambio relativo de longitud o deformación. G es una constante de proporcionalidad llamada modulo elástico, propiedad intrínseca de los sólidos. Para líquidos, la relación constitutiva más sencilla es la ley de Newton de la viscosidad, en el cual el esfuerzo es proporcional a la razón de deformación, $\dot{\gamma} \equiv d\gamma/dt$

$$\sigma = \eta\dot{\gamma}, \quad (2.2)$$

donde η es la viscosidad Newtoniana.

Pensemos ahora en un experimento en el que se somete a un material instantáneamente a una deformación constante a partir de un tiempo t_0 (Fig.2.2 a)). Como lo indicamos anteriormente, el

sólido tipo Hooke responderá con un esfuerzo proporcional a la deformación, véase Fig. 2.2 b). En cambio, el fluido tipo Newton responderá no a la deformación, sino a la rapidez de deformación, por lo que el esfuerzo decaerá instantánea e inmediatamente después de que la deformación llega a un valor constante, véase Fig. 2.2 c). En esta visión, existe un tercer tipo de material, el material viscoelástico, que bajo la deformación instantánea se comportará entre un sólido y un líquido: inmediatamente después de la deformación, el viscoelástico responderá como un sólido pero eventualmente relajará el esfuerzo hasta comportarse como un líquido, como en la Fig. 2.2 d) [4]. En el caso de un fluido complejo, la relajación del esfuerzo se debe a la reorganización de las estructuras macroscópicas que lo forman.

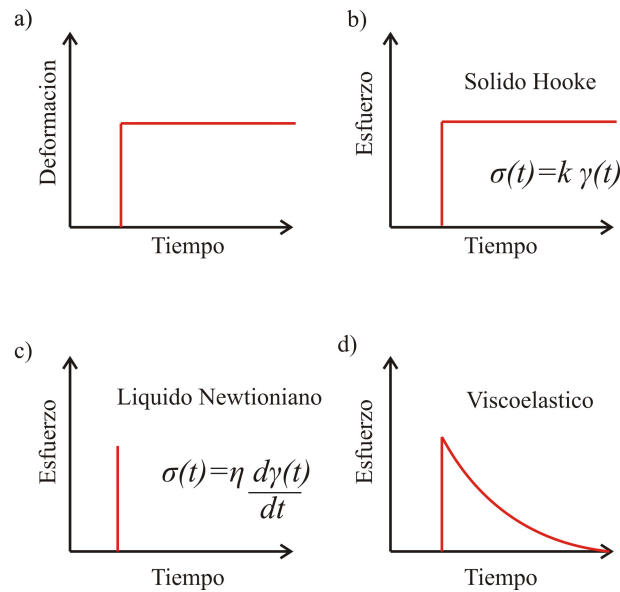


FIGURA 2.2: Experimento de deformación instantánea mostrando la respuesta de diversos materiales a dicho tipo de deformación.

Se define el módulo de relajación dividiendo el esfuerzo por la magnitud de la deformación a la que se sometió el material, es decir

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma}, \quad (2.3)$$

Para deformaciones pequeñas, todas las curvas de relajación colapsan en una misma curva, no importando la magnitud de γ . Esta dependencia lineal en la relajación del esfuerzo se denomina viscoelasticidad lineal. Para deformaciones mayores, el módulo de relajación ya no es independiente de la deformación, a lo que se le llama viscoelasticidad no lineal. Para entender dichos experimentos de relajación, Boltzmann sugirió que pequeños cambios en el esfuerzo son

iguales a pequeños cambios en el módulo por la deformación [9]

$$d\sigma = Gd\gamma = G\frac{d\gamma}{dt}dt = G\dot{\gamma}dt. \quad (2.4)$$

Si el módulo de relajación depende del tiempo, se pueden realizar mayores deformaciones sumando pequeñas deformaciones. Esto se puede expresar como una integral sobre tiempos pasados

$$\sigma = - \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' = \int_0^{\infty} G(s)\dot{\gamma}(t-s)ds, \quad (2.5)$$

donde $s = t - t'$ [4]. La ecuación 2.5 es un modelo constitutivo para el comportamiento viscoelástico lineal.

Como se puede ver de la ecuación 2.5, el módulo de relajación $G(t)$ es una propiedad importante del material bajo estudio y que se puede determinar con un experimento de deformación instantánea, en el que $\dot{\gamma}(t) = \delta(t)$.

Ahora, imaginemos que sometemos al material a una deformación sinusoidal

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

con lo que la razón de deformación es

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t). \quad (2.7)$$

Con este tipo de deformación, al sustituir 2.7 en la ecuación 2.5 encontramos que

$$\sigma(t) = \int_0^{\infty} G(s)\gamma_0\omega [\cos(\omega t) \cos(\omega s) + \sin(\omega t) \sin(\omega s)] ds = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)], \quad (2.8)$$

donde hemos definido

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \sin(\omega s) ds \\ G''(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds. \end{aligned} \quad (2.9)$$

De la ecuación 2.8 se puede ver que $G'(\omega)$ representa la respuesta elástica del fluido a una deformación tipo sinusoidal, al estar en fase con la deformación. De manera similar, $G''(\omega)$ es la respuesta viscosa del fluido a dicho tipo de deformación al encontrarse fuera de fase con la deformación, pero en fase con la razón de deformación. Debido a ésto, a $G'(\omega)$ se le conoce como módulo elástico, y a $G''(\omega)$ como módulo viscoso, aunque también se les conoce como módulo de almacenamiento y módulo de pérdida respectivamente. A la dependencia de las magnitudes de los módulos respecto a ω se le conoce como espectro viscoelástico. Si se define al módulo complejo como

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega), \quad (2.10)$$

se encuentra que $G^*(\omega)$ representa la respuesta total del sistema a una deformación sinusoidal. Además, sustituyendo 2.9 en la ecuación 2.10, se tiene que

$$G^*(\omega) = \omega \left[\int_0^{\infty} G(s) [\sin(\omega s) + i \cos(\omega s)] ds \right] = \omega \int_0^{\infty} G(s) \exp[i\omega s] ds \quad (2.11)$$

por lo que se encuentra que el módulo complejo está relacionado con la transformación unilateral de Fourier, $\mathcal{F}\{\}$, del módulo de relajación [4]

$$G^*(\omega) = \omega \mathcal{F}\{G(t)\}. \quad (2.12)$$

Note que la ecuación 2.5 es idéntica a las ecuaciones fundamentales de respuesta lineal [10], con lo que se puede obtener una ecuación análoga a la ecuación 2.5 en el dominio de frecuencias, en la que el módulo complejo se interpreta como la función de respuesta en el espacio de frecuencias de un sistema lineal, que es nuestro fluido en estudio. Se sabe que la parte real e imaginaria de la función de memoria en el espacio de frecuencias de cualquier sistema físico lineal, están relacionadas. Dichas relaciones se conocen como las relaciones de Kramers-Kronig [11, 12], y de hecho son de naturaleza muy general, debido a que su aplicabilidad radica más bien en el principio físico de causalidad en lugar del de linealidad. En este caso, las relaciones de Kramers-Kronig del módulo complejo son [13, 14]

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \frac{2\omega^2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{G''(\omega)/\omega}{\omega^2 - y^2} dy, \\ G''(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{G'(\omega)}{\omega^2 - y^2} dy. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Toda la información de la relajación bajo esfuerzos del material viscoelástico en estudio se encuentra en el módulo de relajación, o, equivalentemente, en el módulo complejo, por lo que es de gran importancia para el estudio de los fluidos viscoelásticos, medir experimentalmente dichas cantidades.

2.3. Principios de reometría

Un reómetro es un instrumento que mide esfuerzo e historia de deformación de un material del cual no se conoce su ecuación constitutiva. En esta sección explicaremos brevemente los fundamentos y desarrollos que permiten a un reómetro medir esfuerzos y razones de deformación, también conocida como razón de corte. Al conjunto de relaciones entre esfuerzos y deformaciones en los materiales que son capaces de fluir se les conoce como propiedades reológicas. En toda esta sección, seguiremos los resultados de la referencia [4].

Nuestro objetivo es determinar una relación entre la deformación y el esfuerzo dentro de un fluido. Para ésto, pensemos en un volumen fijo V dentro del material bajo estudio. La cantidad

de masa m dentro de dicho volumen puede cambiar debido a un flujo

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho dV \quad (2.14)$$

donde ρ es la densidad de masa en el volumen V . El flujo de masa que pasa por un area dS en la superficie de V es $-\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v} dS$ donde \mathbf{v} es la velocidad del flujo en el material y $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario normal hacia el exterior de la superficie dS . Usando 2.14 se encuentra la ecuación de continuidad de la densidad de masa en el material

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v}. \quad (2.15)$$

El momento asociado a un elemento de volumen V dentro del material es

$$m\mathbf{v} = \int_V \rho \mathbf{v} dV. \quad (2.16)$$

Se puede transferir momento al elemento de volumen V ya sea por convección de masa a través de la superficie, por fuerzas de contacto actuando sobre la superficie por los alrededores y por otras fuerzas debidas a campos externos. Analicemos caso por caso la contribuciones al cambio del momento:

- Convección. La contribución al cambio del momento en V debido a flujo que atraviesa una superficie dS es $-(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v})\rho \mathbf{v} dS$.
- Contacto. Si \mathbf{t}_n es la fuerza actuando sobre la superficie, éste es, el vector del esfuerzo, dividiremos dicho vector en 3 componentes, una actuando normal a la superficie dS y otras 2 tangentes

$$\mathbf{t}_n = \hat{\mathbf{n}}\sigma_{nn} + \hat{\mathbf{m}}\sigma_{nm} + \hat{\mathbf{o}}\sigma_{no}. \quad (2.17)$$

La magnitud de las componentes del esfuerzo se designan con σ con 2 subíndices. El primero se refiere al plano sobre el cual las fuerzas actúan, y el segundo es la dirección de la componente sobre el plano. En notación tensorial, calculamos el esfuerzo \mathbf{t}_n con

$$\mathbf{t}_n = \hat{\mathbf{n}} \cdot \tilde{\sigma}. \quad (2.18)$$

A $\tilde{\sigma}$ se le conoce con el tensor del esfuerzo.

- Campos externos. La única contribución debido a campos externos que tomaremos es cuenta es debida a la gravedad. La fuerza por unidad de volumen debido a este campo externo es $\rho \mathbf{g}$.

Con estos resultados, podemos reescribir el cambio del momento en un volumen V como

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{v} dV = - \int_S (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}) \rho \mathbf{v} dS + \int_S \hat{\mathbf{n}} \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}} ds + \int_V \rho \mathbf{g} dV, \quad (2.19)$$

Usando el teorema de la divergencia, encontramos que

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = - (\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) \mathbf{v} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{g}. \quad (2.20)$$

Las ecuaciones 2.20 y 2.15 son las ecuaciones fundamentales de conservación de masa y momento. Con estas ecuaciones, escogiendo la geometría y deformaciones adecuadas, se pueden encontrar relaciones entre las velocidades de flujo impuestas sobre el material, y los esfuerzos a los que se somete dicho material. Antes de aplicar dichas ecuaciones a alguna geometría en particular, requerimos una ecuación que relacione velocidades de flujo y razones de deformación $\dot{\gamma}$.

En general, la velocidad de un fluido es función de la posición. La razón con la que dos puntos dentro del fluido separados una distancia $\Delta \mathbf{x}$ se alejan será

$$\Delta \mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \cdot \Delta \mathbf{x} = \mathbf{L} \cdot \Delta \mathbf{x}, \quad (2.21)$$

donde hemos definido al tensor de gradiente de velocidades \mathbf{L} . Este tensor, dado un vector de desplazamiento en un punto, nos proporciona la magnitud y dirección del cambio de velocidad. Si tomamos la j -ésima componente de 2.21, vemos que

$$\Delta v_j = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \Delta v_i. \quad (2.22)$$

Si comparamos este resultado con la componente j -ésima del producto $\nabla \mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{x}$

$$(\nabla \mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{x})_j = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \Delta x_i, \quad (2.23)$$

encontramos una relación entre el tensor $\nabla \mathbf{v}$ y el tensor de gradiente de velocidades

$$\mathbf{L} = (\nabla \mathbf{v})^T. \quad (2.24)$$

Ahora, definamos el tensor de razón de deformación $2\mathbf{D}$ y al tensor de vorticidad $2\mathbf{W}$ como

$$\begin{aligned} 2\mathbf{D} &= (\nabla \cdot \mathbf{v})^T + \nabla \cdot \mathbf{v} \\ 2\mathbf{W} &= (\nabla \cdot \mathbf{v})^T - \nabla \cdot \mathbf{v} \end{aligned} \quad (2.25)$$

y nótese que

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W}. \quad (2.26)$$

A continuación veremos que es el tensor $2\mathbf{D}$ el que mide la razón con la que las partes constitutivas del fluido se ven separadas, siendo así, la razón de deformación que buscamos. Para comprobar esto, veamos la expresión de la razón de cambio de longitud al cuadrado dentro del material

$$\frac{d}{dt} |\Delta \mathbf{x}|^2 = \frac{d(\Delta \mathbf{x} \cdot \Delta \mathbf{x})}{dt} = 2\Delta \mathbf{x} \cdot \frac{d(\Delta \mathbf{x})}{dt} = \Delta \mathbf{x} \cdot 2\mathbf{L} \cdot \Delta \mathbf{x}, \quad (2.27)$$

que podemos reescribir usando 2.26 como

$$\frac{d}{dt} |\Delta \mathbf{x}|^2 = \Delta \mathbf{x} \cdot 2\mathbf{D} \cdot \Delta \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x} \cdot 2\mathbf{W} \cdot \Delta \mathbf{x}. \quad (2.28)$$

Debido a que $\frac{d}{dt} |\Delta \mathbf{x}|^2$ no debería de cambiar si intercambiamos puntos iniciales y finales, dicha cantidad debería ser simétrica. De las definiciones 2.25 vemos que $2\mathbf{D}$ es simétrico, pero $2\mathbf{W}$ no lo es, por lo que

$$\frac{d}{dt} |\Delta \mathbf{x}|^2 = \Delta \mathbf{x} \cdot 2\mathbf{D} \cdot \Delta \mathbf{x} \quad (2.29)$$

encontrando el resultado buscado.

Con los resultados anteriormente expuestos, podemos aplicar la ecuación de conservación de momento al tipo de flujo que deseemos, para evaluar la relación entre deformaciones y esfuerzos. Ahora tomaremos como ejemplo el flujo producido por la geometría conocida como cono-plato, mostrada en la figura 2.3. En dicha geometría la muestra se encuentra entre un plato fijo de radio R y un cono que hace un ángulo β con el plato, que gira a una velocidad Ω con respecto al eje de simetría del cono. En este caso, usaremos coordenadas esféricas, en la que el ángulo θ se mediría de la superficie del cono a la del plato, y en la que la velocidad del flujo V_ϕ es en la dirección en la que gira el cono.

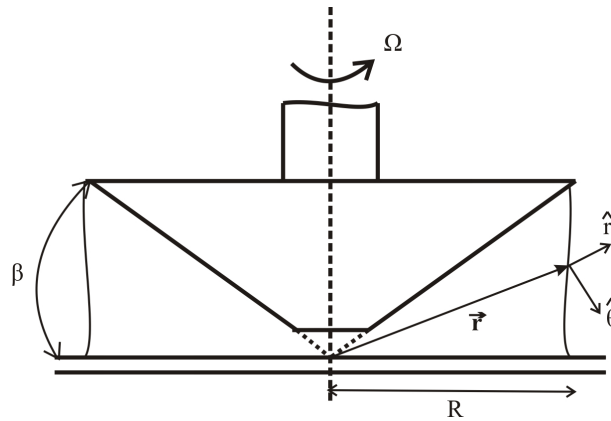


FIGURA 2.3: Reómetro de cono-plato. El ángulo β se ha exagerado por claridad.

Supondremos flujo isotérmico, laminar, estacionario. También supondremos que la velocidad del flujo es sólo función de r y θ , es decir, $V_\phi(r, \theta)$, que $V_r = V_\theta = 0$ y que β es muy pequeño

($< 6^\circ$). En la figura 2.3 se ha exagerado el ángulo β por claridad. Note que bajo este flujo, la componente del tensor de esfuerzos aplicada en una superficie normal a θ en dirección de ϕ es el esfuerzo de corte ($\sigma_{\theta\phi}$), y la razón de deformación, conocida también como razón de corte, es en la misma dirección. Si suponemos que el fluido en las fronteras con las superficies no resbala tenemos además que cumplir las siguientes condiciones de frontera

$$\begin{aligned} V_\phi\left(\frac{\pi}{2}\right) &= 0 \\ V_\phi\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) &= \Omega r. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Nuestro problema consiste en resolver las ecuaciones 2.20 en coordenadas esféricas con las suposiciones anteriormente explicadas y sujetas a las condiciones de frontera 2.30. Después de un desarrollo algebraico, se encuentra que la única ecuación que nos interesa es la componente ϕ de las ecuaciones 2.20, es decir

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\phi}}{\partial \theta} + \frac{2}{r} \cot \theta \sigma_{\theta\phi}, \quad (2.31)$$

con lo que

$$\frac{d\sigma_{\theta\phi}}{\sigma_{\theta\phi}} = -2 \cot \theta d\theta. \quad (2.32)$$

La solución a la ecuación 2.32 es

$$\sigma_{\theta\phi} = \frac{C}{\sin^2 \theta}, \quad (2.33)$$

donde C es una constante de integración que no depende de θ . Ahora, calculemos la torca, M , ejercida sobre el plato inferior usando la expresión para la componente $\sigma_{\theta\phi}$. Note que $d\mathbf{F} = \sigma_{\theta\phi} da$, por lo que $d\mathbf{M} = \mathbf{r} \times d\mathbf{F} = r \sigma_{\theta\phi} \big|_{\theta=\pi/2} r dr d\phi$, así

$$M = \int_0^{2\pi} \int_0^R r^2 \sigma_{\theta\phi} \big|_{\theta=\pi/2} dr d\phi = \frac{2\pi}{3} R^3 \sigma_{\theta\phi} \big|_{\theta=\pi/2}. \quad (2.34)$$

Pero de 2.33 vemos que $\sigma_{\theta\phi} \big|_{\theta=\pi/2} = C = \sigma_{\theta\phi}(\theta) \sin^2 \theta$, por lo que la expresión final para el esfuerzo de corte es

$$\sigma_{\theta\phi} = \frac{3M}{2\pi^2 R^2 \sin^2(\theta)} \approx \frac{3M}{2\pi R^2}, \quad (2.35)$$

donde usamos que, debido a que el ángulo del cono β es muy pequeño $\sin(\pi/2 - \beta) \approx 1$. La ecuación 2.35 relaciona la torca que ejerce el material sobre el plato (o sobre el cono) con el esfuerzo de corte y de hecho es la manera en la que la mayoría de los reómetros comerciales miden el esfuerzo. Si queremos calcular ahora la razón de corte, $2D_{\theta\phi}$, y suponemos de nuevo que β es pequeño, al evaluar el tensor de gradientes de velocidades encontramos que

$$\dot{\gamma} = 2D_{\theta\phi} \approx \frac{1}{r} \frac{\Delta V_\phi}{\Delta \theta} = \frac{V_\phi(\pi/2 - \beta) - V_\phi(\pi/2)}{\beta} = \frac{\Omega}{\beta}, \quad (2.36)$$

donde se han usado las condiciones de frontera 2.30. Notamos que una ventaja de usar la geometría de cono-plato es que produce una razón de corte que no depende de r , por lo que la muestra se ve sometida a una razón de corte constante, y que para determinar la razón de corte solo necesitamos conocer la velocidad angular con la que se mueve el cono y el ángulo entre el cono y el plato.

Comp podemos notar de las ecuaciones 2.35 y 2.36, un reómetro en geometría de cono-plato mide la componente del tensor de esfuerzos correspondiente al esfuerzo de corte al medir la torca que siente la geometría, y mide la razón de deformación al determinar la velocidad angular con la que se mueve la geometría. El experimento mas sencillo que determina las propiedades reológicas de un material es la curva de flujo. En este experimento, la razón de corte aumenta mientras que se mide el esfuerzo del material. La razón entre el esfuerzo de corte y la razón de corte se conoce como viscosidad, como lo indica la ecuación 2.2. Si ahora la velocidad angular con la que se mueve la geometría varía sinusoidalmente y se registra el esfuerzo, se puede determinar el espectro viscoelástico, es decir, la dependencia de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ con la frecuencia ω al determinar la proporción del esfuerzo que se encuentra en fase y fuera de fase con la deformación, como lo indica la ecuación 2.8.

2.4. Microreología

En la sección anterior dimos una introducción a reometría, encontrando la manera en la que un reómetro mecánico mide esfuerzos y deformaciones. Con estas relaciones, un reómetro mecánico puede medir, por ejemplo la relación entre razón de corte y esfuerzo, determinando lo que se conoce como viscosidad instantánea, o puede realizar un experimento de deformación oscilatoria para determinar el espectro viscoelástico del material bajo estudio. Sin embargo, en un experimento de deformación oscilatoria, el intervalo de frecuencias al que puede acceder el reómetro mecánico suele ser limitado, esencialmente por la inercia de la geometría al moverse al frecuencias altas. Por ejemplo, para un geometría de cono-plato de acero inoxidable, de 40mm de diámetro, la inercia de la geometría afecta la medición alrededor de 50 rad/seg. Además, al provocar una deformación al material, se puede causar destrucción o reorganización de las estructuras en el material, afectando las mediciones. Sin embargo en las últimas dos décadas han tenido gran auge las técnicas microreológicas, que tienen como principio común minimizar la sonda de prueba que deforma el medio, típicamente una partícula coloidal, y emplear alguna técnica moderna para medir el movimiento de dicha sonda [6, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]. De esta manera se pueden medir las propiedades reológicas de materiales a escalas micrométricas y submicrométricas y, debido a la baja inercia de la sonda de prueba, el intervalo de medición en frecuencias se puede extender considerablemente. En esta sección detallaremos la técnica microreológica usada en este trabajo, la cual usa una técnica de dispersión dinámica de luz para relacionar las fluctuaciones de la luz dispersada por las partículas coloidales embebidas en un fluido complejo con el movimiento de dichas partículas y así determinar cómo la presencia de las microestructuras del fluido complejo afectan el movimiento Browniano de dichas partículas.

Además, a partir de dicha dinámica, se pueden determinar las propiedades reológicas del material a escalas micrométricas y en un intervalo de frecuencias mucho mayor que las técnicas mecánicas.

2.4.1. Espectroscopía de onda difusa

En un experimento de dispersión dinámica de luz, luz laser con vector de onda k se hace incidir sobre una muestra turbia, es decir, con elementos dispersores embebidos. En nuestro caso, los elementos dispersores son agregados al fluido complejo transparente. La luz dispersada es detectada a un ángulo θ usando normalmente un fotomultiplicador y la señal se procesa con tarjetas de adquisición de datos [22]. En el plano de detección, se formará el patrón conocido como *moteado* (figura 2.4) debido a la interferencia de los frentes de onda con diferente fase resultantes de la interacción de la luz con la muestra turbia. En una visión simplificada del fenómeno de moteado, se puede pensar que los fotones llegan con diferentes caminos ópticos al plano de detección después de interactuar con los elementos dispersores embebidos en la muestra, interfiriendo constructiva o destructivamente en el plano de detección.

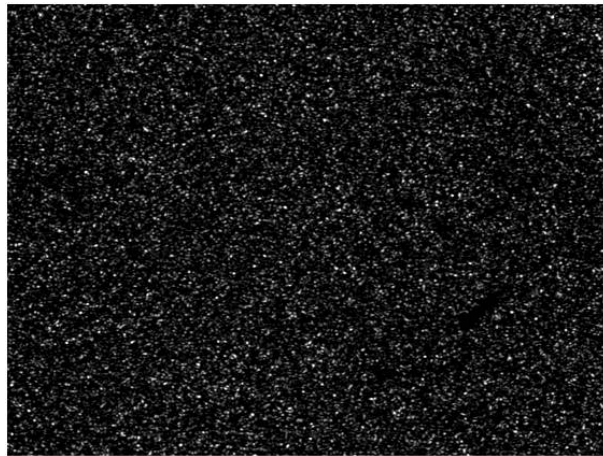


FIGURA 2.4: Patrón de moteado de luz dispersada por una muestra turbia.

Si los elementos dispersores dentro de la muestra se mueven, la intensidad de la luz dispersada cambiará con el tiempo, debido a los cambios en el camino óptico de los diversos fotones dispersados y que contribuirán con diferentes fases en el plano del detector [22, 23]. De manera intuitiva, podemos suponer que los cambios en la intensidad detectada se pueden relacionar con la dinámica de los elementos dispersores.

Supongamos que la concentración de los elementos dispersores es muy pequeña, tal que el camino libre medio de la luz, l , es del orden de las dimensiones de la muestra [24]. En este caso, podemos suponer que los fotones interactúan una sola vez con la muestra, por lo que estamos en

el régimen de un solo evento de dispersión. Para caracterizar las fluctuaciones del campo eléctrico dispersado por las partículas dispersoras en movimiento usamos la función de autocorrelación del campo eléctrico, o simplemente función de correlación del campo, que se define como

$$g_{(1)}(t) = \frac{\langle E(0)E^*(t) \rangle}{\langle E(0)^2 \rangle}, \quad (2.37)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representan un promedio sobre muchas realizaciones del proceso de detección del campo. El campo detectado a un ángulo θ , con vector de onda \mathbf{k}_s , será la superposición de los campos dispersados por todas las N partículas dentro del volumen de dispersión

$$E(t) = \sum_{i=1}^N E_0 \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)], \quad (2.38)$$

donde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0$ y \mathbf{r}_i es la posición de la i -ésima partícula que se encuentra dentro del volumen de dispersión. En general, la función de correlación del campo esta dada por [25]

$$g_{(1)}(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)]\} \rangle}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0)]\} \rangle}. \quad (2.39)$$

Para partículas no interactuantes, los términos cruzados se eliminan, dando

$$g_{(1)}(t) = \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}(t)] \rangle, \quad (2.40)$$

donde $\Delta\mathbf{r}(t) \equiv \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$. Si $\Delta\mathbf{r}(t)$ es una variable Gaussiana, entonces [26]

$$g_{(1)}(t) = \exp[-q^2 Dt] = \exp[-q^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle / 6], \quad (2.41)$$

donde q es la magnitud del vector de dispersión, $q = 2k_0 \sin(\theta/2)$, suponiendo dispersión elástica y D es el coeficiente de difusión de los elementos dispersores.

La conexión entre la teoría y el experimento se establece si se define, de manera similar a 2.37, la función de correlación de la intensidad $g_{(2)}(t)$, que se relaciona con la función de correlación del campo usando la relación de Siegert [22]

$$g_{(2)}(t) = \frac{\langle I(t)I(0) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} = 1 + \beta |g_{(1)}(t)|^2 \quad (2.42)$$

donde β es una constante experimental determinada por los elementos ópticos de detección [22]. La ecuación 2.41 es la ecuación fundamental de la técnica llamada *Dispersión Dinámica de Luz* o DLS por sus siglas en inglés.

La técnica de Espectroscopía de Luz Difusa (DWS por sus siglas en inglés), analiza el caso de múltiples eventos de dispersión, por ejemplo, agregando suficientes elementos dispersores para que el camino libre medio dentro de la luz sea mucho menor que el tamaño característico de

la muestra, suponiendo que la luz múltiplemente dispersada pierde información de su origen y dirección de propagación después de viajar una distancia l^* , llamada también camino libre medio de transporte, propagándose en dirección aleatoria. En este caso, la propagación de luz dentro de la muestra se describe usando la aproximación de difusión [26, 27]. En términos del camino libre medio l , el camino libre medio de transporte se define como

$$l^* = \frac{1}{\rho\sigma_{tr}} = \frac{l}{\langle 1 - \cos \theta \rangle}, \quad (2.43)$$

donde σ_{tr} es el equivalente a la sección transversal de dispersión para el caso de propagación aleatoria, llamada sección transversal del transporte, θ es el ángulo de dispersión y $\langle \dots \rangle$ significa un promedio sobre el ensamble. De la ecuación 2.43 vemos que si el evento de dispersión es isotrópico, como en el caso de partículas pequeñas, $l^* \approx l$ con lo que la dirección de propagación de la luz se hace aleatoria con un sólo evento de dispersión [24]. En el caso de dispersión de partículas grandes, se favorece la dispersión en la dirección de propagación, por lo que se requieren muchos eventos de dispersión para que la dirección de propagación de la luz sea aleatoria, con lo que $l^* > l$.

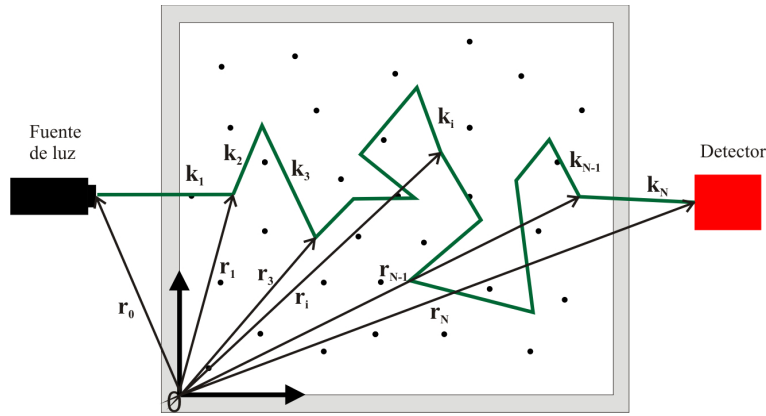


FIGURA 2.5: Diagrama esquemático de un fotón múltiplemente dispersado por una muestra turbia.

Consideremos ahora una medición de DWS con detección de luz dispersada en modo de transmisión [26, 27]. Un sólo fotón entrando en la muestra experimentará N eventos de dispersión, y saldrá de la muestra con una fase que dependerá del camino total recorrido s . Para calcular la función de correlación del campo en el caso de DWS nos guiaremos con la figura 2.5. En este caso, el camino total recorrido por un fotón dispersado N veces será

$$s = \sum_{i=0}^N |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| = \sum_{i=0}^N \left(\frac{\mathbf{k}_i}{|\mathbf{k}_i|} \right) \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i), \quad (2.44)$$

donde \mathbf{k}_i es el vector de onda después de i eventos de dispersión, \mathbf{r}_i es la posición de la i -ésima partícula, \mathbf{r}_0 es la posición de la fuente y \mathbf{r}_N es la posición del detector. Si suponemos que la dispersión es elástica, entonces todos los vectores de onda tienen la misma magnitud, por lo que el cambio de fase $\phi(t)$ estará dado por

$$\phi(t) = k_0 s(t) = \sum_{i=0}^N \mathbf{k}_i(t) \cdot [\mathbf{r}_{i+1}(t) - \mathbf{r}_i(t)]. \quad (2.45)$$

La superposición de todas las trayectorias nos dará la amplitud del campo eléctrico dispersado

$$E(t) = \sum_p E_p \exp[i\phi_p(t)], \quad (2.46)$$

donde p es el índice de la trayectoria y E_p es la amplitud del campo de la trayectoria p en el detector. Note la similitud que tiene la ecuación 2.46 con la ecuación 2.38, pero en DLS la suma es sobre partículas en el volumen dispersor, y en DWS la suma es sobre caminos, que a su vez incluyen la contribución de varios eventos de dispersión. La función de correlación del campo estará dada por

$$g_{(1)}(t) = \frac{1}{\langle I \rangle} \left\langle \left(\sum_p E_p e^{i\phi_p(0)} \right) \left(\sum_{p'} E_{p'}^* e^{-i\phi_{p'}(t)} \right) \right\rangle, \quad (2.47)$$

donde $\langle I \rangle$ es la intensidad total promedio en el detector. Para partículas independientes, los campos de diferentes trayectorias no están correlacionados, por lo que en 2.47 los términos con $p \neq p'$ no contribuyen, entonces

$$g_{(1)}(t) = \sum_p \frac{\langle I_p \rangle}{\langle I \rangle} \langle e^{i[\phi_p(0) - \phi_p(t)]} \rangle, \quad (2.48)$$

donde $\langle I_p \rangle \equiv \langle |E_p|^2 \rangle$ es la intensidad promedio de la trayectoria p y además hemos supuesto independencia de fase y amplitud del campo E_p en el detector. Si ahora manipulamos algebraicamente el cambio de fase $\Delta\phi_p(t) = \phi_p(t) - \phi_p(0)$, tenemos que

$$\Delta\phi_p(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \cdot \Delta\mathbf{r}_i(t) \quad (2.49)$$

donde $\Delta\mathbf{r}_i(t) \equiv \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$ y $\mathbf{q}_i \equiv \mathbf{k}_i(0) - \mathbf{k}_{i-1}(0)$.

Note que para N grande, $\Delta\phi_p(t)$ es una variable Gaussiana, además si suponemos independencia de los factores $\mathbf{q}_i \cdot \Delta\mathbf{r}_i(t)$ para $i \neq j$ y el vector de dispersión \mathbf{q}_i es independiente de $\Delta\mathbf{r}_i(t)$, tenemos que

$$g_{(1)}(t) = \sum_p \frac{\langle I_p \rangle}{\langle I \rangle} \exp \left[-\frac{k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle s}{3 l^*} \right], \quad (2.50)$$

donde además usamos que la magnitud del vector de dispersión es $q_i = 2k_0 \cos(\theta_i/2)$ y que para N eventos de dispersión $s = Nl$. Notemos ahora que el cambio de fase depende solo de la longitud del camino s , por lo que podemos cambiar la suma sobre trayectorias por una suma sobre longitudes de camino, cambiando la fracción de intensidad del camino p , $\langle I_p \rangle / \langle I \rangle$, por la fracción de intensidad dispersada por la trayectoria de longitud s , $P(s) = \langle I_s \rangle / \langle I \rangle$. Aquí, $\langle I_s \rangle$ representa la contribución de la intensidad dispersada por todos los caminos que tienen una longitud de trayectoria s . Si además cambiamos al límite continuo [26]

$$g_{(1)}(t) = \int_0^\infty P(s) \exp \left[-\frac{k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle s}{3 l^*} \right] ds. \quad (2.51)$$

Note que si definimos la nueva variable $p(t) \equiv \frac{k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{3l^*}$, la ecuación 2.51 se asemeja a una transformación de Laplace

$$g_{(1)}(t) = \mathcal{L} \{ P(s) \} (t). \quad (2.52)$$

Como se puede ver de 2.51 y 2.52, el cálculo de la función de correlación del campo se reduce a calcular la fracción de intensidad dispersada por la trayectoria de longitud s , ó $P(s)$. Para esto, pensemos en un pulso instantáneo que entra a la muestra. La luz se verá dispersada dentro de la muestra antes de salir, si colocamos un detector al otro lado de la muestra, la luz que llegue al detector tendrá un retraso respecto al pulso inicial debido a los eventos de dispersión que sufrió. Podemos pensar que los fotones que llegan al detector un tiempo t después que el pulso fue emitido habrán viajado una distancia $s = vt$, donde v es la velocidad promedio de la luz en la muestra. Por esto, el flujo de fotones $\mathbf{j}_f(\mathbf{r}_f, t = vs)$ que salen de la muestra en \mathbf{r}_f hacia el detector es proporcional a $P(s)$. Para escalas mayores que el camino libre medio de transporte, la propagación de luz se puede describir con la ecuación de difusión [26]

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_1 \nabla^2 U \quad (2.53)$$

donde U es la densidad de energía, o número de fotones por unidad de volumen y $D_1 = vl^*/3$ es el coeficiente de difusión de los fotones [28].

Para resolver la ecuación 2.53 ignoramos la propagación colimada del pulso de luz y suponemos una fuente de luz difusa, localizada a una distancia $z_0 \approx l^*$ dentro de la muestra, por lo que la condición inicial es

$$U(z, t = 0) = U_0 \delta(z - z_0, t). \quad (2.54)$$

Además de esta condición, se deben cumplir las condiciones de frontera de la luz difusa, que requieren que para $t > 0$ el flujo neto de luz difusa a través de la muestra sea cero [29, 30]

$$U + \frac{2}{3} l^* \hat{n} \cdot \nabla U = 0. \quad (2.55)$$

Recordando la ley de Fick y usando 2.55 tenemos que

$$P(s) \propto |\mathbf{j}_f(\mathbf{r}, t = s/v)|_{\mathbf{r}_f} = D_1 |\hat{n} \cdot \nabla U|_{\mathbf{r}_f} = \left(\frac{vU}{2} \right)_{\mathbf{r}_f}. \quad (2.56)$$

Notemos ahora que, debido a 2.52 y a 2.56

$$g_{(1)}(t) = \left[\frac{\tilde{U}(\mathbf{r}, p)}{\tilde{U}(\mathbf{r}, 0)} \right]_{\mathbf{r}_f} \quad (2.57)$$

donde \tilde{U} es la transformada de Laplace de U .

Con esto, tenemos que si resolvemos el equivalente a la ecuación de difusión en el espacio de Laplace, con las condiciones iniciales y de frontera adecuadas al problema en cuestión, y usando 2.57, podemos calcular la función de correlación del campo en el caso de múltiples eventos de dispersión [26].

Para el caso de caras plano-paralelas, con grosor L , de extensión infinita, con luz plana incidente y detectando en transmisión, la solución es conocida y toma la forma [26, 31]

$$g_{(1)}(t) = \frac{\frac{L/l^*+4/3}{\alpha^*+2/3} (\sinh[\alpha^*x] + \frac{2}{3}x \cosh[\alpha^*x])}{(1 + \frac{4}{9}x^2) \sinh[\frac{L}{l^*}x] + \frac{4}{3}x \cosh[\frac{L}{l^*}x]}, \quad (2.58)$$

donde $x \equiv [k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle]^{1/2}$ y $\alpha^* \equiv z_0/l^*$. La ecuación 2.58 es la ecuación principal de DWS, que relaciona los cambios temporales de la intensidad dispersada con la dinámica de los centros dispersores medido por el desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. El parámetro z_0 se puede estimar de un experimento de retrodispersión [32], por lo que el único parámetro libre para conectar la función de correlación del campo con el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ es l^* .

Existen varios métodos para calcular l^* [26, 32, 33], donde normalmente se compara la transmitancia de la muestra bajo estudio con una muestra con l^* conocida. En el laboratorio de fluidos complejos del IFUNAM se tiene desarrollada una técnica de medición absoluta de l^* , que es la técnica que se usó a lo largo del presente trabajo. Más detalles de dicha técnica se pueden encontrar en las referencias [34, 35]

2.4.2. Técnica de multimoteado y dos celdas

Las técnicas de dispersión de luz usualmente suponen que las partículas pueden explorar todo el espacio fase accesible en la duración del experimento, es decir, que el medio bajo estudio es ergódico, de tal manera que las propiedades promediadas en el ensamble, como son la función de correlación del campo y de la intensidad, pueden ser medidas con un promedio temporal. De hecho, cantidades promediadas en el ensamble son calculadas teóricamente, mientras que es el promedio temporal el que se puede obtener más fácilmente experimentalmente. Si las partículas están fijas cerca de cierta posición, o si parte de la muestra es sólida, promedios temporales y promedios sobre el ensamble no son equivalentes. Experimentalmente se encuentra que una serie de experimentos promediados temporalmente de cierta muestra no ergódica dan diferentes resultados. El método más directo de realizar el promedio sobre el ensamble de la luz dispersada por muestras no ergódicas esta basado en la idea de recolectar luz dispersada por diversas

partes de la muestra y promediarlas de la manera adecuada [36]. Experimentalmente, la muestra es lentamente rotada, mientras que se mide la función de correlación de la luz dispersada. Este movimiento extra da lugar a un decaimiento adicional en la función de correlación. Este método tiene la desventaja de complejidad experimental además de que el paso de defectos microscópicos de la celda en la zona de iluminación y que producen una señal de dispersión extra, afectan las mediciones considerablemente.

Para resolver este problema Sheffold *et al.* [37] propusieron un método para obtener la función de correlación de la intensidad promediada sobre el ensamble. Este método basa su funcionamiento en la idea de que luz transmitida por un *sandwich* de dos muestras turbias puede ser considerado ergódico incluso si sólo una de dichas celdas es ergódica, siempre y cuando la aproximación de difusión se pueda aplicar a ambas celdas y que los tiempos característicos de ambas celdas estén suficientemente separados. El uso de una segunda celda modifica la función de correlación de la intensidad medida en el sistema compuesto, que ahora tiene un decaimiento adicional.

Bajo las condiciones anteriormente descritas, y para una combinación de dos celdas de grosor L_1 y L_2 la función de correlación del sistema compuesto, $g_{(1)}(L_1, L_2, t)$ toma la forma [37]

$$g_{(1)}(L_1, L_2, t) = g_{(1)}(L_1, t)g_{(1)}(L_2, t)F, \quad (2.59)$$

donde $g_{(1)}(L_i, t)$ representa la función de correlación de la i -ésima celda y F es una función que describe el acoplamiento entre celdas y que depende de la distancia entre las celdas, de los caminos libres medios de transporte de las celdas individuales y de la absorción o pérdida de luz debida a la región entre celdas.

Para simplificar la ecuación 2.59, se pueden ajustar las condiciones experimentales para que $F \simeq 1$. Sheffold *et al.* encontraron que si existe absorción o pérdida de luz moderada entre las celdas, y que el grosor óptico de la celda ergódica es mucho menor que el de la celda que contiene el medio no-ergódico, la ecuación 2.59 se reduce a la conocida regla de la multiplicación [37, 38]

$$g_{(1)}(L_1, L_2, t) = g_{(1)}(L_1, t)g_{(1)}(L_2, t). \quad (2.60)$$

Como se puede ver de 2.60 la función de correlación de la muestra bajo estudio se puede extraer de la señal mezclada, midiendo la función de correlación de la celda ergódica. El método de las dos celdas proporciona un procedimiento para obtener la función de correlación de muestras no ergódicas en escalas de tiempo menores que el tiempo de correlación característico de la celda ergódica.

Originalmente la técnica de las dos celdas se implementó con una segunda celda de partículas de dióxido de titanio en glicerol. Sin embargo Viasnoff *et al.* [39] encontraron que un disco difusor rotando lentamente cumple las condiciones requeridas para mantener la técnica de las dos celdas. En nuestro caso usamos un disco de vidrio opaco acoplado a un motor de velocidad lenta. El tiempo de correlación del disco se encontró que decaía alrededor de los 20 ms.

Normalmente se usa un fotomultiplicador para detectar la luz dispersada por la muestra. Sin embargo, una técnica alternativa, y que además tiene la capacidad de tratar muestras no-

ergódicas, es usar una cámara CCD para detectar la luz dispersada por la muestra [40, 41, 42]. Esto permite medir simultáneamente un gran número de motas, o áreas de coherencia, en el plano de detección y analizarlas independientemente. En este arreglo cada pixel del CCD funciona como un detector independiente y como las fluctuaciones de la intensidad en cada mota son independientes, medir la intensidad de la señal detectada con una cámara CCD es como tener N detectores independientes, donde N es el número de motas en el campo de imagen del arreglo CCD. Si N es suficientemente grande, se pueden realizar promedios sobre el ensamble sin la necesidad de muestrear el sistema en tiempos mayores que las escalas de tiempo características del sistema bajo estudio. Así, un promedio sobre el ensamble se puede obtener sin necesidad de realizar promedios temporales. Este método resuelve el problema de la no-ergodicidad, al obtener un promedio sobre el ensamble real y al poder muestrear sistemas con dinámica no estacionaria.

Existen un par de limitaciones al usar arreglos CCD como detectores de luz dispersada. La primer limitante es relativo al mínimo tiempo de correlación que se puede medir, limitado por el tiempo de adquisición entre imágenes. Para una cámara CCD con una velocidad de 120 cuadros por segundo, el mínimo tiempo de correlación que se puede medir es de aproximadamente 11 ms. La segunda limitante de la técnica es debida a la sensibilidad de arreglo CCD usado, comparado con la de un fotomultiplicador. Esto significa que señales de luz dispersada comparativamente fuertes son necesarias, incrementando la potencia de la fuente de luz incidente.

El arreglo experimental y método de cálculo de la función de correlación de la intensidad desarrollada en el laboratorio de fluidos complejos usando un arreglo CCD está basada en el trabajo de Viasnoff *et al.* [39] y explicada a detalle en la ref. [35]. En este trabajo solo explicaremos los fundamentos de la técnica.

En la detección de la función de correlación de la intensidad usando un arreglo CCD, la primer imagen capturada es guardada en la memoria (a un tiempo t_0). Un tiempo τ después, se capta una segunda imagen y la función de correlación de la intensidad al tiempo τ se construye al comparar la primer imagen capturada con la capturada el tiempo τ pixel por pixel, es decir

$$g_{(2)}(t_0, \tau) = N \frac{\sum_{k=0}^N I_k(t_0) I_k(t_0 + \tau)}{\left[\sum_{k=0}^N I_k(t_0) \right]^2}, \quad (2.61)$$

donde $I_k(t_0)$ es la intensidad detectada en el k -ésimo pixel al tiempo t_0 . El procesamiento de la función de correlación de la intensidad al tiempo t_0 se hace en tiempo real, de tal manera que sólo es necesario almacenar la imagen al tiempo t_0 .

Antes de usar la cámara CCD como detector de la intensidad de luz dispersada por una muestra turbia, Viasnoff propone optimizar la razón señal a ruido [39], maximizando la razón del área de coherencia a la detección, donde el área de coherencia se define como

$$A_{coh} \equiv \frac{\lambda^2 R^2}{\pi a^2}, \quad (2.62)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz, R es la distancia del volumen dispersor al detector y a es el radio del área transversal del elemento de volumen dispersor. Existe un compromiso al usar

cierto valor de A_{coh} en la detección con un arreglo CCD. Si el área de coherencia es muy grande respecto al área de un pixel, la detección se parece mas a la de un detector puntual, sin embargo, el número de motas independientes en el arreglo CCD será pequeño. Si el área de coherencia es muy pequeño respecto al área de un pixel, se pierde contraste, al tener varias regiones fluctuantes en un solo pixel.

La optimización usada consiste en medir un número grande de funciones de correlación para diferentes tamaños de área de coherencia, variando ya sea R o a , buscar el máximo de $\langle g_{(2)}(t = 0) - 1 \rangle / \Delta g_{(2)}(0)$, donde $\Delta g_{(2)}(0)$ es la desviación promedio de todas las funciones de correlación medidas, para cada tamaño de área de coherencia. Este cociente nos proporciona una cuantificación de la razón señal a ruido del dispositivo experimental.

2.4.3. Ecuación generalizada de Stokes-Einstein

Hasta ahora hemos analizado la posibilidad de medir el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de partículas dispersoras usando técnicas de dispersión dinámica de luz. En la sección presente desarrollaremos las ecuaciones necesarias para relacionar dicho $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ con las propiedades reológicas del fluido complejo en el que están embebidas dichos elementos dispersores.

En las técnicas microreológicas pasivas, la dinámica de partículas embebidas esta determinada por las fuerzas estocásticas del medio y que dan lugar al movimiento Browniano. La teoría de física estadística es posiblemente la manera mas sencilla de tratar la dinámica de sistemas fuera de equilibrio. La ecuación fundamental de nuestro problema es la ecuación de Langevin que contiene tanto las fuerzas de fricción como las fuerzas aleatorias. El teorema de fluctuación-disipación relaciona estas fuerzas entre sí [5]. Una manera de generalizar dichas relaciones es incluir un término de memoria en la ecuación de Langevin, tomando en cuenta la viscoelasticidad del medio en el que se encuentra embebida la partícula coloidal. En esta sección, se explicará como se resuelve la ecuación de Langevin con una función de memoria dependiente del tiempo, y se determinará una relación entre la dinámica de la partícula, medida a través de $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ y el módulo complejo. Esta sección está basada en los trabajos de Mason *et al.* [7, 43, 44, 45].

Pensemos en una partícula esférica en un fluido viscoelástico. La descripción del movimiento de dicha partícula parte de la ecuación de Langevin. Sin embargo, debemos tomar en cuenta de que el medio en el que la partícula se encuentra embebida almacena energía, por lo que la resistencia hidrodinámica no es simplemente una función delta, sino que de hecho es dependiente del tiempo. Dicha dependencia afectará la dinámica de una partícula a través de una fuerza con la forma $\int_0^t \zeta(t - t') \mathbf{v}(t') dt'$, por lo que la ecuación de Langevin generalizada es

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{f}_R(t) + \int_0^t \zeta(t - t') \mathbf{v}(t') dt', \quad (2.63)$$

donde m es la masa de la partícula, \mathbf{v} es su velocidad, $\zeta(t - t')$ es la fricción o resistencia hidrodinámica y $\mathbf{f}_R(t)$ es la fuerza estocástica que ejercen las partículas del disolvente en la partícula fluctuante bajo estudio. La fuerza estocástica cumple con ser una fuerza de ruido de

color, en la que el teorema de fluctuación disipación se generaliza como

$$\langle \mathbf{f}_R(t) \cdot \mathbf{f}_R(t') \rangle = 3k_B T \zeta(t - t'). \quad (2.64)$$

Aplicaremos la transformación unilateral de Fourier a ambos lados de la ecuación 2.63, es decir

$$\int_0^\infty m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} e^{-i\omega t} dt = \int_0^\infty \mathbf{f}_R(t) e^{-i\omega t} dt - \int_0^\infty \left[\int_0^t dt' \zeta(t - t') \mathbf{v}(t') \right] e^{-i\omega t} dt. \quad (2.65)$$

Note que

$$\frac{d}{dt} \int_0^\infty m \mathbf{v}(t) e^{-i\omega t} dt = \int_0^\infty m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} e^{-i\omega t} dt - i\omega m \int_0^\infty \mathbf{v}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.66)$$

Debido al principio de causalidad, tenemos que $\zeta(t) = 0$ para $t < 0$, por lo que si $t' = t$ entonces $\zeta(t - t') = \zeta(0)$ y para $t' > t$ tenemos que $\zeta(t - t') = 0$, por lo tanto, podemos reescribir la ecuación 2.65 usando 2.66

$$\int_0^t dt' \zeta(t - t') \mathbf{v}(t') = \int_0^\infty dt' \zeta(t - t') \mathbf{v}(t') = \zeta(t) \otimes \mathbf{v}(t), \quad (2.67)$$

donde \otimes representa la operación de convolución. Con estos resultados y usando las propiedades de la transformación de Fourier, se puede reescribir a la ecuación 2.65 como

$$-m\mathbf{v}(0) + i\omega m \mathbf{v}^*(\omega) = \mathbf{f}_R^*(\omega) - \zeta^*(\omega) \mathbf{v}^*(\omega), \quad (2.68)$$

donde

$$\int_0^\infty g(t) e^{-i\omega t} dt \equiv \mathfrak{F}_u \{g(t)\}(\omega) \equiv g^*(\omega). \quad (2.69)$$

Con esto, llegamos a que

$$\mathbf{v}^*(\omega) = \frac{\mathbf{f}_R^*(\omega) + m\mathbf{v}(0)}{\zeta^*(\omega) + i\omega m}. \quad (2.70)$$

Ahora, si se multiplica escalarmente la ecuación 2.70 por $\mathbf{v}(0)$ y promediamos sobre el ensemble, se obtiene

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}^*(\omega) \rangle = \frac{\langle \mathbf{f}_R^*(\omega) \mathbf{v}(0) \rangle + m \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{\zeta^*(\omega) + i\omega m}. \quad (2.71)$$

Vemos que el primer término del numerador es cero debido a que no hay correlación entre fuerzas y velocidades. El término $i\omega m$ representa la inercia de la partícula coloidal. Para una partícula coloidal de latex de un tamaño del orden de micras, dicho término es importante sólo a frecuencias mayores que 10^6 rad/s. Dicha frecuencia coincide con la frecuencia límite accesible

para las técnicas de microreología basada en dispersión de luz, por lo que podemos despreciar dicho término. Además, si se usa el principio de equipartición

$$m \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = 3k_B T \quad (2.72)$$

se encuentra que la ecuación 2.71 se reduce a

$$\zeta^*(\omega) = \frac{3k_B T}{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}^*(\omega) \rangle}. \quad (2.73)$$

Queremos reescribir la ecuación 2.73 para tenerla en términos del desplazamiento cuadrático medio, para ésto, notemos que

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t dt' \mathbf{v}(t') = \Delta \mathbf{r}(t) \quad (2.74)$$

por lo que $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se puede escribir en función de $\mathbf{v}(t)$ usando

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle. \quad (2.75)$$

Como $\langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle = \langle \mathbf{v}(t' - t'') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ al suponer un estado estacionario, y sea $\tau = t' - t''$

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \int_0^t dt' \int_{t'-t}^{t'} \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle d\tau. \quad (2.76)$$

La ecuación 2.76 se puede reescribir como

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t dt' (t - t') \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle. \quad (2.77)$$

Note que en la ecuación 2.77 si suponemos que $\langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ decae más rápido que t' y que t es mucho mayor que el tiempo característico de dicho decaimiento, entonces podemos extender el intervalo de integración hasta ∞

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2t' \otimes \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle, \quad (2.78)$$

por lo que

$$\mathfrak{F}_u \{ \langle \Delta r^2(t) \rangle \} = 2 \mathfrak{F}_u \{ t' \otimes \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \} = 2 \frac{1}{(i\omega)^2} \mathfrak{F}_u \{ \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \}. \quad (2.79)$$

Con las ecuaciones 2.73 y 2.79 llegamos a una relación entre la función de memoria y el desplazamiento cuadrático medio

$$\zeta^*(\omega) = \frac{6k_B T}{(i\omega)^2} \mathfrak{F}_u \{ \langle \Delta r^2(t) \rangle \}. \quad (2.80)$$

La suposición fundamental de la ecuación de Stokes-Einstein generalizada es que la resistencia hidrodinámica toma la misma forma para todas las frecuencias, es decir, que

$$\zeta^*(\omega) = 6\pi\eta^*(\omega)a, \quad (2.81)$$

con a el radio de la partícula [46]. Como $G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega)$ se llega a que

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi i a \mathfrak{F}_u \{ \langle \Delta r^2(t) \rangle \}}. \quad (2.82)$$

La ecuación 2.82 relaciona la transformación unilateral de Fourier del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ con el módulo complejo del fluido macroscópico, siendo la base de las técnicas microreológicas pasivas.

La ecuación 2.82 se puede ver como una generalización de la ecuación de Stokes-Einstein por el siguiente argumento. Como

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt, \quad (2.83)$$

podemos definir el coeficiente de difusión dependiente del tiempo como [43]

$$D(t) = \frac{1}{6} \frac{d \langle \Delta r^2(t) \rangle}{dt}. \quad (2.84)$$

Si usamos $i\omega \mathfrak{F}_u \{ \langle \Delta r^2(t) \rangle \} = \mathfrak{F}_u \{ d \langle \Delta r^2(t) \rangle / dt \}$ y lo sustituimos en la ecuación 2.82 obtenemos

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{6\pi a D^*(\omega)}. \quad (2.85)$$

Ahora, como indicamos anteriormente $G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega)$, con lo que encontramos la generalización de la ecuación de Stokes-Einstein

$$D^*(\omega) = \frac{k_B T}{6\pi(i\omega\eta^*(\omega))a}. \quad (2.86)$$

De la ecuación 2.82 vemos que si podemos medir el desplazamiento cuadrático medio de partículas coloidales embebidas en un fluido complejo, podemos calcular el módulo complejo. A diferencia de un experimento realizado en un reómetro mecánico, no hay deformación física en el material, además de que se pueden acceder a frecuencias mucho mayores que en un reómetro mecánico, en la que la máxima frecuencia accesible está limitado por la inercia de la geometría.

La validez de la ecuación generalizada de Stokes-Einstein se basa, primero, en despreciar la contribución inercial de la partícula. Como indicamos anteriormente, bajo condiciones experimentales usuales, la inercia de la partícula se puede despreciar hasta frecuencias del orden de 10^6 rad/s. Este límite se debe tomar en cuenta en la interpretación de los resultados de microreología. Otra suposición de la ecuación generalizada de Stokes-Einstein es relativa a inhomogeneidades locales en la muestra inducidas por la presencia de las microesferas. Por ejemplo, la presencia de la partícula en una solución de polímeros cambia la entropía configuracional de las cadenas poliméricas, formando una capa de depleción alrededor de la partícula (véase la Fig. 2.6). Si el

grosor de la capa Δ es del orden del radio de la partícula, a , se puede observar el fenómeno conocido como difusión confinada [47], que se puede confundir con difusión anómala. Sin embargo, el grosor de la capa de depleción disminuye al aumentar la concentración del polímero que rodea la partícula, por lo que usualmente este fenómeno sólo se observa a concentraciones bajas. La presencia de una capa de depleción pequeña, pero no despreciable, cambia las condiciones de frontera en la superficie de la esfera, por lo que la relación de Stokes-Einstein requiere correcciones [48], pero dichas correcciones requieren el conocimiento del tamaño de la capa de depleción. Una técnica alternativa es usar microreología de dos puntos [49]. En dicha técnica, se toma ventaja del hecho de que las interacciones hidrodinámicas entre dos partículas separadas espacialmente están dominadas por las propiedades del bulto del medio, en lugar de las propiedades locales alrededor de las partículas, que se pueden ver afectadas por inhomogeneidades alrededor de la partícula o por efectos de condiciones de frontera en su superficie. Gardel *et al.* [50] usaron la técnica de microreología de dos puntos en soluciones de actina. Encontraron que la microreología de dos puntos correspondía a las propiedades del bulto, mientras que la técnica estándar de microreología sensaba el material a escalas de longitud menores. M. Atakhorrami *et al.* [51] realizaron una comparativa entre microreología estándar y microreología de dos puntos en varios sistemas en los que las estructuras tipo polímeros cambiaban de rigidez. M. Atakhorrami *et al.* [51] encontraron que, para los sistemas estudiados en la presente tesis, la técnica de microreología estándar tenía buen acuerdo con la reología de bulto, y corroboraron los resultados de Gardel *et al.* [50].

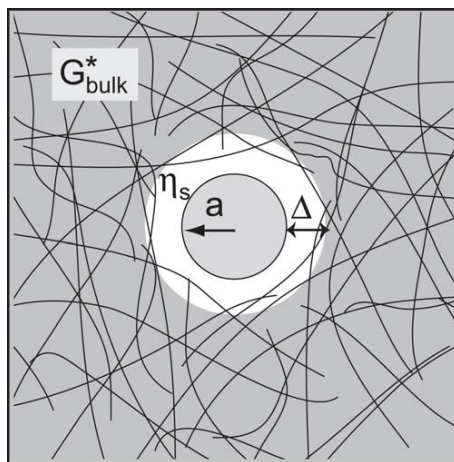


FIGURA 2.6: Capa de depleción formada alrededor de una partícula en una solución polimérica. Tomado de [48].

El método de realizar la transformación directa de Fourier, o de manera equivalente, realizar la transformación de la Laplace y después hacer continuación analítica $s \rightarrow i\omega$ al desplazamiento cuadrático medio, es muy preciso en frecuencias intermedias, pero introduce errores cerca de

los extremos debido al truncamiento de los datos. Además, si se realiza la transformación a los datos experimentales, el ruido experimental introduce errores significativos en la transformación, por lo que el espectro viscoelástico resultante suele ser poco confiable. Una manera alternativa es ajustar primero los datos experimentales a una curva modelo y realizar la transformación a la curva ajustada, en lugar de a los resultados experimentales [52]. Esta metodología tiene la desventaja de que el resultado final depende directamente del ajuste utilizado, por lo que puede resultar en desviaciones respecto a los espectros viscoelásticos reales. Un último método alternativo a la transformación directa fue propuesto recientemente por Mason [45]. En este método el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se desarrolla localmente alrededor de la frecuencia de interés, usando una ley de potencias y evaluando la derivada logarítmica del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ respecto al tiempo. Con ésta información, se puede analizar algebraicamente la ecuación 2.82, encontrando que los módulos se calculan usando la siguiente expresión [45]

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= |G^*(\omega)| \cos(\pi\alpha(\omega)/2) \\ G''(\omega) &= |G^*(\omega)| \sin(\pi\alpha(\omega)/2) \end{aligned} \quad (2.87)$$

donde

$$|G^*(\omega)| \approx \frac{k_B T}{\pi a \langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha(\omega)]}. \quad (2.88)$$

Aquí, Γ es la función Gamma y

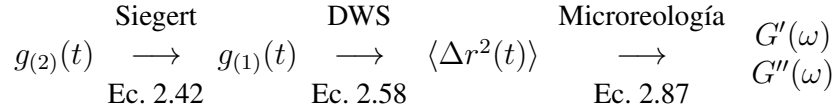
$$\alpha(\omega) \equiv \left. \frac{d \ln \langle \Delta r^2(t) \rangle}{d \ln t} \right|_{t=1/\omega}. \quad (2.89)$$

El método alternativo de cálculo del módulo complejo usando 2.87 tiene la ventaja de no requerir transformación alguna. De hecho el cálculo se realiza punto a punto evaluando la derivada logarítmica del desplazamiento cuadrático medio, pudiendo extender el intervalo de frecuencias accesibles al no requerir trincar los datos experimentales como es el caso de los métodos de transformación directa. En la práctica, puede ser necesario evaluar la derivada logarítmica del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ sobre un ajuste a los datos experimentales, puesto que si bien el método de Mason no requiere transformación alguna, el ruido experimental puede llevar a errores en los espectros viscoelásticos. En el presente trabajo usamos ambos métodos, transformación directa y evaluación de la derivada logarítmica, dependiendo del sistema bajo estudio.

2.5. Consideraciones experimentales y pruebas de funcionamiento

La técnica de microreología basada en espectroscopía de onda difusa se puede resumir de la siguiente manera: Partículas dispersoras son agregadas al fluido complejo transparente. Se hace incidir luz sobre dicha muestra y la luz dispersada es detectada en geometría de transmisión. A

partir de este experimento, se obtiene la función de correlación de la intensidad, $g_{(2)}(t)$ y usando la relación de Siegert, ecuación 2.42, se obtiene la función de correlación del campo, $g_{(1)}(t)$. Usando la teoría de DWS se puede relacionar dicha función de correlación con el desplazamiento cuadrático medio de los elementos dispersores, ecuación 2.58, siempre y cuando se tenga el conocimiento del camino libre medio de transporte, l^* , que se determina experimentalmente midiendo la transmisión de la muestra usando esferas integradoras. A partir del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se obtienen los módulos viscoelásticos usando la ecuación fundamental de microreología, ecuación 2.82, ya sea realizando la transformación de Fourier directa (o la transformación de Laplace y realizando continuación analítica, $s \rightarrow i\omega$) o evaluando la derivada logarítmica del desplazamiento cuadrático medio. La metodología de dicha técnica microreológica se puede resumir en el siguiente diagrama:



El procedimiento experimental de la técnica de microreología basada en espectroscopía de onda difusa es común para cualquier sistema que queramos estudiar, pero es importante señalar que se necesitan satisfacer algunos requisitos para el correcto funcionamiento de la técnica. A continuación detallaremos los más importantes, más referencias de los requisitos de la técnica se pueden encontrar en [35].

La teoría de microreología requiere que las longitudes características del sistema, y que dan lugar a su comportamiento viscoelástico, sean menores que el tamaño de la partícula, para tener un medio homogéneo alrededor de ésta. Con ésto, la suposición de que la resistencia hidrodinámica de la partícula en el fluido complejo tiene la misma forma para todas las frecuencias es válida y la relación sigue siendo isotrópica, es decir, no tiene dependencia espacial. Otro requisito necesario es el que la muestra bajo estudio sea transparente, para que al agregar las microesferas, la dispersión de la luz sea sólo debida a dichas partículas y se pueda relacionar la función de correlación del campo con el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de las partículas coloidales. Normalmente se usan microesferas de latex como partículas coloidales, a una concentración suficiente para que el transporte de luz dentro de la muestra se pueda aproximar usando la ecuación de difusión, pero no tan grande como para que las interacciones hidrodinámicas entre partículas sean importantes. Respecto a la aproximación de difusión, se encuentra que se requieren valores de L/l^* mayores a 10, donde L es el grosor de la muestra, para que la aproximación de difusión sea un modelo válido al transporte de luz dentro de la muestra [53] y la relación entre la función de correlación de la intensidad y el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, ecuación 2.58, se pueda utilizar.

Debido a lo anterior, es importante tener un control en el camino libre medio de transporte de la muestra, para tener certeza de que la aproximación de difusión sea válida. La propagación de luz en medios desordenados está determinada por la dispersión de elementos individuales, en el caso de partículas esféricas dado por la función de dispersión $P(q) = k_0^2(d\sigma_{sc}/d\Omega)$, por la densidad de número $\rho = \phi/(4\pi a^3/3)$ y por correlaciones entre partículas caracterizado por cierta función $S(q)$. Aquí, ϕ es la fracción de llenado de las partículas, a es el radio de las partículas, σ_{sc}

es la sección de dispersión, q es el vector de dispersión y a $P(q)$ y $S(q)$ también se les conoce como factores de forma y de estructura respectivamente. Para sistemas no-interactuantes diluidos $S(q) = 1$, por lo que las propiedades ópticas se pueden caracterizar por el camino libre medio [54, 24]

$$l = \frac{1}{\rho \frac{2\pi}{k_0^4} \int_0^{2k_0} P(q)q dq} = \frac{1}{\rho \sigma_{sc}}. \quad (2.90)$$

En el caso de medios turbios, la longitud que caracteriza el proceso de transporte difusivo de fotones es el camino libre medio de transporte, que se puede escribir en términos del vector de dispersión como [26]

$$\frac{l^*}{l} = \frac{1}{1 - \langle \cos \theta \rangle} = \frac{2k_0^2}{\langle q^2 \rangle}, \quad (2.91)$$

donde $\langle \dots \rangle$ denota el promedio angular sobre todos los ángulos de dispersión pesados por la probabilidad de dispersión. Para sistemas diluidos, la probabilidad de dispersión está dada por la sección diferencial de dispersión $P(q)$. Correlaciones en la posición de partículas afectan la densidad óptica de la suspensión coloidal porque cambian la distribución angular de la luz dispersada en cada evento de dispersión, cambiando con esto el valor de l^* . Por esto, para sistemas con correlación, se reemplaza $P(q)$ por la función de dispersión completa $P(q)S(q)$, por lo que el camino libre medio de transporte toma la forma [55]

$$l^* = k_0^6 \left(\pi \rho \int_0^{2k_0} P(q)S(q)q^3 dq \right)^{-1}. \quad (2.92)$$

En nuestro caso, para la evaluación de la ecuación 2.92, usamos la función de dispersión $P(q)$ proveniente de la teoría de Mie [24, 54] y para el factor de estructura usamos la solución a la ecuación de Perkus-Yevick para esfera dura [56]. En el apéndice A del presente trabajo se muestra el programa de cálculo de l^* implementado en Mathematica 6.0[®].

En la figura 2.7 se muestra una comparativa entre la evaluación numérica del camino libre medio de transporte usando la ecuación 2.92 y las mediciones absolutas usando una esfera integradora [34] de partículas de poliestireno en agua a diferentes fracciones de llenado ($\phi = V_{esferas}/V_{total}$). En la simulación de Mie, se usó como índice de refracción del agua 1.33, de las partículas de latex 1.59 y longitud de onda la luz incidente en el vacío $\lambda = 514nm$. En la teoría de Mie original la ecuación 2.92 se puede evaluar analíticamente, quedando en términos de sumas de los llamados coeficientes de Mie [24]. Para comprobar el funcionamiento del programa, se compararon los resultados de la evaluación numérica del camino libre medio de transporte con calculadoras usadas comúnmente para el cálculo de propiedades ópticas que usan teoría de Mie [57]. Debido a que la concentración de los elementos dispersores usados en la prueba de funcionamiento es pequeña, se puede aproximar que $S(q) = 1$, por lo que la comparación con calculadores de Mie es válida. El error total en las mediciones realizadas no fue mayor al 5%. Otras pruebas de funcionamiento se encuentran embebidas en el código mostrado en el apéndice A.

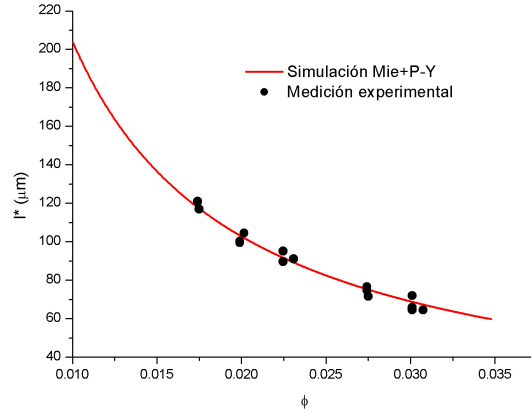


FIGURA 2.7: Camino libre medio de transporte de partículas de poliestireno en agua a diferentes concentraciones, medido experimentalmente y evaluado de la teoría de Mie y Perkus-Yevick.

Para evitar la formación de conglomerados de partículas, y para asegurar obtener una mezcla homogénea, la muestra se mantiene en agitación constante mientras se agregan los elementos dispersores. En ocasiones fue necesario aumentar la temperatura del fluido complejo, para disminuir la viscosidad y facilitar la dispersión de las partículas. Antes de realizar mediciones de microreología, la muestra se mantiene a temperatura constante por un par de días para permitir que llegue al equilibrio.

El arreglo experimental usado se muestra en la figura 2.8. De resultados de la teoría de difusión, se encuentra que la distancia que recorre la luz en una muestra de grosor L es aproximadamente L^2/l^* [26], por lo que en un experimento estándar de DWS la luz recorre aproximadamente 40 metros antes de llegar al detector. Debido a esto, el laser usado debe tener una longitud de coherencia mayor que esta distancia para tener un patrón de interferencia claro en los planos de detección. Después de salir del laser, el haz pasa por un filtro espacial, para eliminar la estructura interna del haz de luz y para expandir dicho haz (BE). Después pasa por un obturador (P1), para eliminar las partes exteriores del haz gaussiano y acercarnos a la aproximación de incidencia con onda plana, necesaria en DWS. La muestra (s) se mantiene en baño térmico (TB) para controlar la temperatura. La luz dispersada pasa por un doblete acromático (AD), que formará una imagen 1:1 en el plano del iris (I) en el brazo de detección por cámara CCD. Por ésto, el iris actúa como una fuente de luz incoherente, por lo que cambiando el tamaño del iris, y la distancia entre el iris y la cámara CCD se puede optimizar la detección en CCD cambiando el tamaño de la mota respecto al tamaño del pixel, como lo indicamos en secciones anteriores. La luz dispersada por la muestra se divide usando un divisor de haz (BS). Para la detección de luz con fotomultiplicadores, el haz de luz se colecta con una fibra óptica, pasa por otro divisor de haz y cada canal es detectado con un fotomultiplicador (PMT), después, la señal se convierte a pulsos TTL y la

función de correlación es procesada con una tarjeta correladora en modo de correlación cruzada entre ambos canales [26]. La luz múltiplemente dispersada se depolariza debido al gran número de eventos de dispersión que sufre. Si se detecta la función de correlación directamente, el contraste se reduce a la mitad, debido a que los estados de polarización son independientes. Para evitar eso, se colocan analizadores a la entrada de los detectores (A1 y A2).

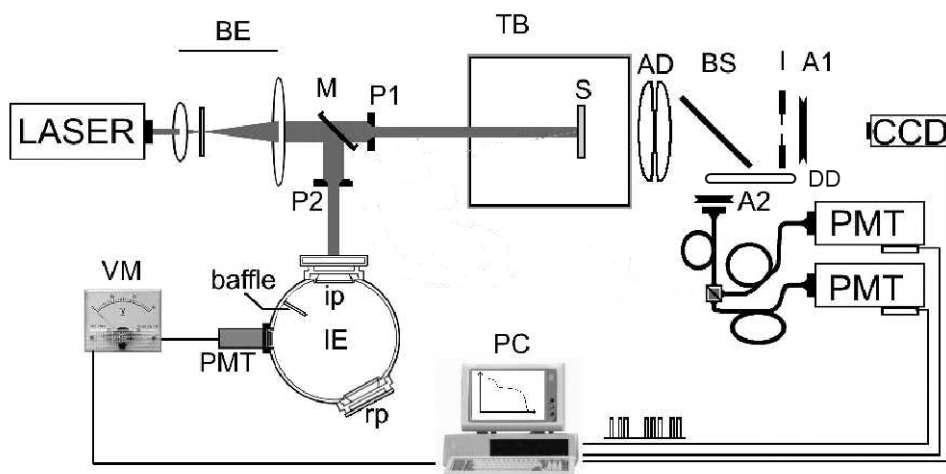


FIGURA 2.8: Arreglo Experimental de un experimento de DWS. Modificada de [52].

Para muestra ergódicas, se elimina el divisor del haz (BS) y se coloca un espejo para detectar toda la señal dispersada por la muestra en el brazo de los tubos fotomultiplicadores. Para muestras no-ergódicas, se usa el divisor del haz para procesar la función de correlación a tiempos largos con la cámara CCD y se coloca el disco difusor (DD) en el brazo de los tubos fotomultiplicadores para usar la técnica de las 2 celdas. Para la medición del camino libre medio de transporte, se coloca un espejo a la salida del laser (M), después de expandir el haz, y se usa una esfera integradora (IE) para medir la transmitancia de la muestra y a partir de eso, determinar el camino libre medio de transporte l^* [34, 58].

Para verificar el funcionamiento del algoritmo de inversión de la función de correlación del campo al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, se simuló una función de correlación típica de fluidos complejos y el resultado de la inversión al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se comparó con el algoritmo usado con anterioridad [35]. Es importante señalar que la metodología de inversión es idéntica en ambos algoritmos. En dicha metodología, se define un valor inicial constante para todo t del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. A partir de este $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se evalúa la función de correlación de la intensidad usando la relación de Siegert, ecuación 2.42, y la ecuación 2.58. Dicha función de correlación de la intensidad simulada no se parecerá a la experimental por lo que el algoritmo iniciará un ciclo en el que aumentará el valor de $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ en un valor Δ para cada t hasta que la evaluación de la función de correlación de la intensidad recuperada sobrepase a la experimental. Otro ciclo se inicia pero ahora disminuyendo

el valor de $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ en otro valor $\Delta' < \Delta$, terminando con una función de correlación de la intensidad menor a la experimental. Se repetirán ciclos similares a los anteriores, disminuyendo el valor Δ que se le suma o resta al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, hasta terminar con un valor del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ similar al experimental con un error determinado por el último valor Δ . El algoritmo implementado se realizó de tal manera que hubo un incremento en la precisión del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ con respecto al algoritmo original [35]. Los parámetros de entrada del algoritmo son los datos experimentales de la función de correlación de la intensidad en función del tiempo, el valor β que se determina a partir de un ajuste lineal a tiempos cortos en la función de correlación de la intensidad, la longitud de onda de la luz en el vacío, el índice de refracción de la muestra y el valor L/l^* . En la figura 2.9 se muestra la comparativa entre ambos algoritmos, y como inserto se muestra la función de correlación de la intensidad inicial simulada. Como se observa, no existe diferencia significativa entre los resultados, por lo que podemos concluir que el algoritmo implementado es correcto. El código completo del programa, implementado en Mathematica 6.0[®] se muestra en el apéndice B.

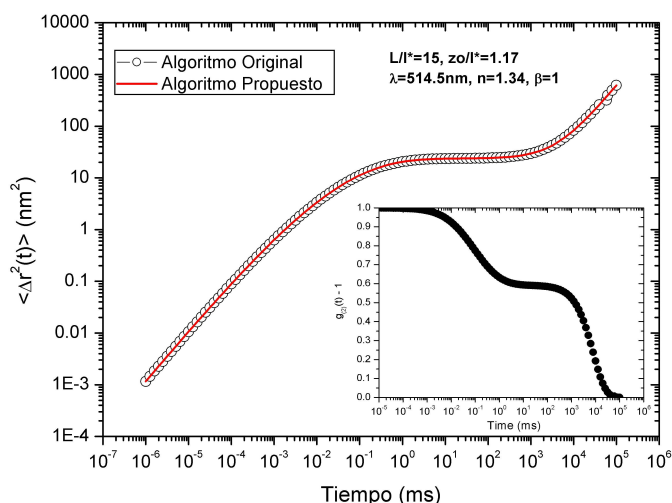


FIGURA 2.9: Comparativa entre el algoritmo de inversión de la función de correlación de la intensidad al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ implementada en este trabajo, y el implementado originalmente [35].

En estos trabajos de microreología anteriores, realizados en el Laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM, se usó el algoritmo de transformación directa de Laplace del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ para obtener $G^*(\omega)$ usando el equivalente en el espacio de Laplace de la ecuación 2.82 pero en datos provenientes del mejor ajuste de una curva modelo al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ [52, 35]. Dicho ajuste era necesario debido al ruido experimental inherente a las mediciones de DWS, por lo que si se intentaba realizar la transformación directa, el ruido afectaba el resultado la inversión. Como indicamos, dicha metodología tiene los problemas comunes de transformación, como son errores de integración y pérdida de información en los extremos de los intervalos

de integración para evitar errores de truncamiento. De manera adicional al algoritmo usado anteriormente, se implementó el algoritmo propuesto por Mason [45], en el que en lugar de la transformación directa, se evalúa la derivada logarítmica del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ y se usan las ecuaciones 2.87, 2.88 y 2.89. Este método tiene la ventaja de no presentar errores de truncamiento, debido a que calcula el módulo complejo punto a punto, además de no requerir el cálculo de ninguna integral. Se encontró que la metodología propuesta daba un estimado de los módulos en regiones donde el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ presentaba un exceso de curvatura. Se podría obtener una mejor aproximación a los módulos incluyendo la evaluación de la derivada de segundo orden al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ [59, 49]. El algoritmo desarrollado tiene la opción de incluir dichas correcciones en el cálculo de los módulos viscoelásticos. En la 2.9 se muestra la comparativa entre el algoritmo implementado en el presente trabajo, y el usado originalmente [35], el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ usado es el mismo que en la figura 2.9. Los parámetros de entrada son el radio de la partícula a y la temperatura T . Las diferencias entre los algoritmos que usan la derivada logarítmica y la transformación directa, se atribuyen a la aproximación de suponer que el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se comporta localmente como una ley de potencias. En específico, la aproximación de segundo orden funciona mejor que la aproximación de primer orden en la derivada logarítmica del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, sin embargo, se encontró que es común que dicho algoritmo presente ruido mucho mayor que el de primer orden, al realizar más manipulaciones algebraicas a los datos experimentales. Debido a esto, y como los espectros no presentan gran diferencia entre sí, a lo largo del presente trabajo se usó o la transformación directa o la aproximación a primer orden de la derivada logarítmica. En datos experimentales reales, es necesario realizar un ajuste a los datos experimentales para reducir el ruido en los datos a transformarse, y que producen errores significativos en la transformación. La implementación en Mathematica 6.0[®] del algoritmo usado es presentado en el apéndice B.

Como indicamos anteriormente, la combinación de la técnica de multimoteado y la técnica de dos celdas permite medir funciones de correlación de la luz dispersada por muestras no ergódicas, con la certeza de obtener un promedio sobre el ensamble. En un experimento como este, la técnica de multimoteado se encarga de medir la dinámica lenta, con tiempos mayores a los 11 ms, y la técnica de dos celdas mide la dinámica rápida del sistema, hasta tiempos del orden del tiempo de decorrelación del disco difusor, que puede ser ajustado hasta los 20 ms. En el caso de muestras ergódicas, la detección directa de la función de correlación debe ser equivalente a la combinación dos celdas y multimoteado. Para comprobar esto, y así comprobar el funcionamiento de la combinación dos celdas y multimoteado, se preparó una muestra de partículas de poliestireno de 800 nm de diámetro en glicerol. Debido a la alta viscosidad del medio en el que se encuentran las partículas coloidales, la dinámica de dichas partículas es lenta, por lo que la función de correlación decae a tiempos lo suficientemente largos para ser detectados por la técnica de multimoteado. En la figura 2.11 se muestra dicha comparativa. La línea continua roja es la función de correlación del disco difusor solo, necesaria para el uso de la técnica de dos celdas. En círculos rojos llenos se muestra la función de correlación recuperada con la técnica de dos celdas usando la ecuación 2.60. Por claridad no se muestra la función de correlación mezclada de la muestra y del disco difusor. La función de correlación medida por la técnica de multimoteado

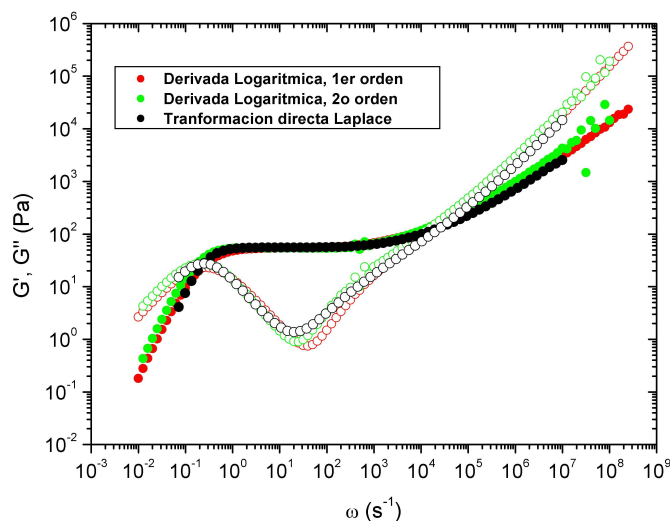


FIGURA 2.10: Comparativa entre el algoritmo de microreología implementada en este trabajo para primer y segundo orden en derivada logarítmica del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, y el algoritmo de transformación directa de Laplace implementado originalmente [35].

se muestra en círculos rojos vacíos. La línea negra continua es la función de correlación medida directamente. Vemos que la combinación dos celdas y multimoteado se superponen entre los 10 y los 20 ms, y que dicha combinación entrega los mismos resultados que la medición directa, comprobando que la combinación de técnica multimoteado y dos celdas entrega resultados confiables y que además, por lo explicado anteriormente, es capaz de tratar con muestras no ergódicas. El único problema radica en la intensidad de la luz incidente en un experimento en muestras no ergódicas, debido a que la luz dispersada por la muestra además debe pasar por un medio dispersor como es el disco difusor, por lo que la luz detectada es mucho menor que en el caso directo, además que dicho efecto se incrementa al usar el divisor del haz para detectar simultáneamente la luz dispersada con la técnica de multimoteado. Experimentalmente se encuentra que potencias del orden de 300 mW son necesarias para implementar dicha técnica combinada.

2.6. En Resumen

En el presente capítulo dimos una introducción a lo que son los fluidos complejos. En dichos sistemas las estructuras macroscópicas que los forman dan lugar a respuestas anómalas bajo deformaciones, presentando un comportamiento intermedio entre los sólidos y los líquidos. Por ejemplo, en un experimento de deformación instantánea, el material se comporta inicialmente como un sólido, pero las estructuras que lo forman relajarán después de cierto tiempo, mostrando la respuesta viscosa del material. De modo equivalente, en un experimento de deformación

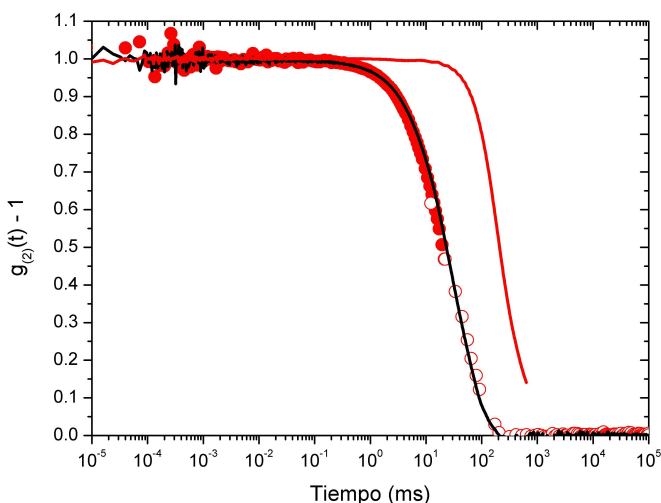


FIGURA 2.11: Comparativas de la función de correlación de la intensidad obtenida con detección directa, técnica de multimoteado y técnica de dos celdas para partículas de poliestireno en glicerol.

sinusoidal con frecuencia ω , la respuesta del material se puede dividir en una parte viscosa y una elástica, definiendo lo que se conoce como espectro viscoelástico.

Debido a que la respuesta del material sujeto a deformaciones puede darnos información sobre la dinámica y morfología de las estructuras que los forman, analizamos las bases de reología, encontrando ecuaciones constitutivas que relacionan las razones de corte a los que se ve sometido un material bajo deformación con la respuesta del material, o esfuerzo. Aplicamos dichas ecuaciones para el caso particular de una geometría de cono-plato, encontrando una relación directa entre el esfuerzo y la torca a la que se ve sometida la geometría en un reómetro. También encontramos que la razón de corte es proporcional a la velocidad angular con la que gira la geometría. Estas relaciones son la base que permite a los reómetros mecánicos medir viscosidades o espectros viscoelásticos.

Para entender la técnica de microreología, empezamos con el análisis de las técnicas de dispersión de luz dinámica, tanto en el caso de un sólo evento de dispersión (conocido como dispersión de luz dinámica, o DLS por sus siglas en inglés) como en el de múltiples eventos de dispersión (llamado espectroscopía de onda difusa, DWS por sus siglas en inglés), donde usamos la aproximación de transporte de luz difusivo. Como era de esperarse, encontramos que las fluctuaciones de la intensidad de luz dispersada por un medio turbio se pueden relacionar con el desplazamiento cuadrático medio de los elementos dispersores. Dentro del análisis de las teorías de dispersión de luz, se supone que el medio es ergódico, de tal manera que podemos medir experimentalmente promedios temporales y relacionarlos con los promedios en el ensamble de la teoría. Para medios no ergódicos, analizamos 2 extensiones de la técnica de DWS: dos celdas

y multimoteado con CCD.

También hicimos el desarrollo teórico de la ecuación generalizada de Stokes-Einstein, que fundamenta la técnica de microreología usada en el presente trabajo. Encontramos una relación entre la transformada de Fourier del desplazamiento cuadrático medio de partículas coloidales embebidas en el fluido complejo con el espectro viscoelástico, con la ventaja de que debido a que los efectos inerciales de las partículas son importantes hasta las frecuencias del orden de 10^6 rad/s, el intervalo de medición de los módulos viscoso y elástico es mucho mayor que en las técnicas mecánicas.

Por último, detallamos las consideraciones experimentales requeridas para el correcto uso de la técnica de microreología basada en DWS y demostramos su funcionamiento con experimentos de partículas de poliestireno en glicerol. Corroboramos los métodos de inversión de los datos experimentales con los usados anteriormente en el grupo de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM.

TEORÍA DE POLÍMEROS Y GELES

3.1. Introducción

Como indicamos en el capítulo 2, un fluido complejo está formado usualmente por una suspensión coloidal de estructuras macromoleculares, que dan lugar a comportamiento viscoelástico al almacenar energía bajo deformaciones. Debido a esto, es importante conocer la dinámica de dichas estructuras en el estado líquido. En general, cuando hablamos del tipo de teorías que explican dicha dinámica nos referimos a teoría de polímeros. Dichas teorías se pueden aplicar a las estructuras filiformes que fueron estudiadas en el presente trabajo, con las adecuaciones necesarias dado el tipo de dinámica o estructura particular de cada sistema.

En el caso de polímeros clásicos, existen dos casos límites en lo que se refiere a la flexibilidad de las estructuras que forman el fluido complejo: Polímeros flexibles, en los que en una escala suficientemente grande el polímero se simula como una caminata aleatoria, con una longitud de paso b mucho menor que la longitud total del polímero, L (véase (a) en la figura 3.1) y polímeros tipo barra rígida (véase (b) en la figura 3.1). A temperatura ambiente, dicho polímero se encuentra en un estado de excitación térmica. Debido a dicha excitación, es posible estudiar al polímero en cuestión con una aproximación tipo Langevin, al pensar que los constituyentes del polímero se ven sometidos todo el tiempo al golpeteo constante de las moléculas del disolvente. Bajo esta visión, a concentraciones mayores, además se tiene que tomar en cuenta la interacción que hay entre polímeros adyacentes, ya sea que esta interacción sea directa o esté mediada por el disolvente que rodea el polímero.

Para el caso de soluciones concentradas (véase (c) y (d) en la figura 3.1), el concepto clave que nos permite expresar la relación entre el comportamiento de un solo polímero y el de sus vecinos es el concepto de un tubo. Este tubo se puede imaginar claramente en un polímero tipo barra rígida (véase (b) en la figura 3.2). En este caso, el concepto del tubo se define al considerarse la libertad que tiene la barra rígida a moverse en un plano que contiene dicha barra. Otras moléculas se representan en este plano como puntos. Supongamos que las otras barras rígidas están fijas, la barra rígida de interés es libre de moverse a lo largo de sí misma, pero rotaciones y desplazamientos perpendiculares a su largo están restringidas por sus vecinos, es decir, que nuestra barra rígida está confinada a un tubo en lo que concierne a rotaciones o movimientos laterales. Claro que el tubo está hecho de otras barras rígidas que también se mueven, pero a concentraciones suficientemente grandes, nuestra imagen nos da la idea de que las restricciones topológicas creadas por los vecinos de un polímero afectan la dinámica de este. Entonces, nuestro

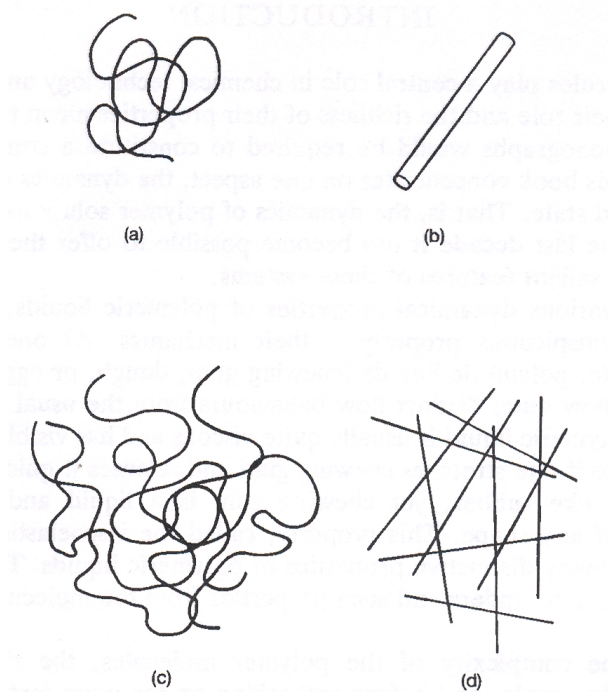


FIGURA 3.1: a) *Polímero flexible*, b) *Polímero tipo barra rígida*, c) y d) *sus soluciones concentradas*. Tomado de [60].

problema se reduce a entender como una barra rígida, excitada por fuerzas térmicas estocásticas, se mueve en un tubo fijo formado por sus vecinos. En el caso de polímeros flexibles, la imagen del tubo es un tanto más compleja, debido a la flexibilidad de dicho polímero (véase Fig. 3.2 a), sin embargo, es posible tratar dicho problema al definir correctamente el tubo en el que el polímero se encuentra confinado [60].

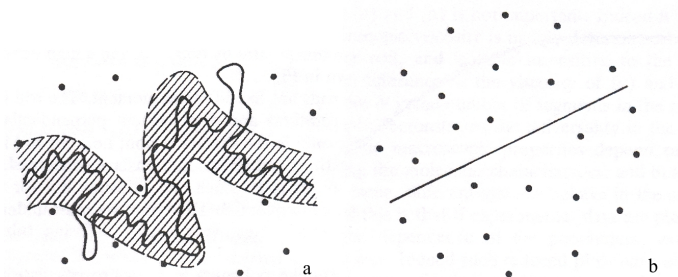


FIGURA 3.2: a) *Tubo para un polímero flexible*, b) *Tubo para un polímero tipo barra rígida*. Tomado de [60].

El concepto de tubo en teoría de polímeros ha tenido gran éxito para explicar su dinámica. Como se indicó con anterioridad, la forma de definir el tubo cambia si se estudia un polímero flexible o uno rígido. Del mismo modo, si los polímeros tienen dinámica de rompimiento o recombinación, el concepto de tubo tiene que adecuarse a esta dinámica. En este capítulo explicaremos los detalles relativos a las teorías de polímeros existentes para explicar la dinámica de polímeros flexibles clásicos, entrecruzados, vivientes (en los que hay rompimiento y recombinación) y semiflexibles, que serán de utilidad para explicar los resultados encontrados en el presente trabajo y que serán mostrados en el capítulo siguiente.

3.2. Teoría clásica de polímeros flexibles en el régimen diluido

Durante la presente sección seguiremos los resultados expuestos en la ref [60]. Empezaremos por entender las propiedades estáticas de polímeros. Polímeros flexibles pueden tomar un gran número de configuraciones debido a la rotación de uniones químicas. En esta situación, tomemos el caso más sencillo: una cadena formada por N uniones, cada una de longitud b_0 capaz de apuntar en cualquier dirección independientemente de otras uniones (véase Fig. 3.3). Este modelo se llama modelo de unión libre. La conformación espacial de la cadena completa se especifica por el conjunto de $N + 1$ vectores de posición $\{\mathbf{R}_n\} \equiv (\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_N)$ de las uniones, o también por el conjunto de vectores unión $\{\mathbf{r}_n\} \equiv (\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_N)$, donde $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}$ para $n = 1, 2, \dots, N$.

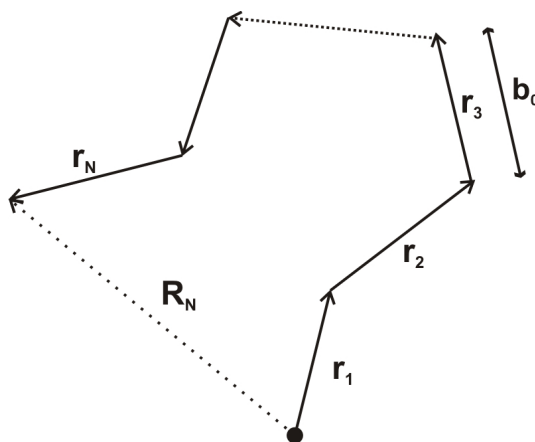


FIGURA 3.3: Modelo de unión libre de polímeros.

Como los vectores de unión son independientes uno del otro, la función de distribución de la conformación espacial del polímero se puede escribir como

$$\Psi(\{\mathbf{r}_n\}) = \prod_{n=1}^N \psi(\mathbf{r}_n), \quad (3.1)$$

donde $\psi(\mathbf{r}_n)$ denota la distribución aleatoria de un vector de longitud constante b_0

$$\psi(\mathbf{r}_n) = \frac{1}{4\pi b_0^2} \delta(|\mathbf{r}| - b_0). \quad (3.2)$$

Para caracterizar el tamaño de un polímero, consideremos el vector fin a fin \mathbf{R}

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0 = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n. \quad (3.3)$$

Como $\langle \mathbf{r}_n \rangle = 0$ entonces $\langle \mathbf{R} \rangle$ es cero, pero $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ tiene un valor finito que se puede calcular para caracterizar la longitud de la cadena. Definamos a \bar{R} como $\bar{R} = \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}$. Usando la ecuación 3.2 encontramos que

$$\bar{R} = \sqrt{N} b_0. \quad (3.4)$$

es decir, que la longitud característica de la cadena es proporcional a b_0 . La siguiente propiedad estática importante de un polímero es la distribución estadística del vector fin a fin. Sea $\Phi(\mathbf{R}, N)$ la función de distribución de probabilidad de que el vector fin a fin de una cadena formada por N uniones sea \mathbf{R} . Dada la distribución de conformación $\Psi(\{\mathbf{r}_n\})$, $\Phi(\mathbf{R}, N)$ se calcula por medio de

$$\Phi(\mathbf{R}, N) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \delta\left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n\right), \Psi(\{\mathbf{r}_n\}) \quad (3.5)$$

que en el modelo de libre unión y para N grande tenemos que

$$\Phi(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N b^2}\right). \quad (3.6)$$

Es decir, la función de distribución del vector fin a fin es gaussiana. Todos los resultados anteriores se pueden generalizar para incluir otro tipo de cadenas, pero en general el escalamiento de \bar{R} con el número de uniones es el mismo, así como el resultado de una distribución Gaussiana del vector fin a fin.

Polímeros en solución cambian continuamente su forma y posición al azar debido a agitación térmica. El movimiento Browniano de los constituyentes del polímero domina la gran mayoría de sus propiedades dependientes del tiempo, como por ejemplo la viscoelasticidad. En principio, el movimiento Browniano puede ser descrito empezando con la evolución dinámica del movimiento de la partícula Browniana y las moléculas del fluido. Sin embargo, esta aproximación al problema resulta compleja y no es útil para calcular las propiedades dinámicas en las que estamos interesados. En su lugar, Einstein propuso una aproximación fenomenológica, en el que el movimiento Browniano se modela como un proceso estocástico, construyendo ecuaciones fenomenológicas que describen el movimiento Browniano basado en leyes macroscópicas conocidas [61, 62]. La ecuación fenomenológica para movimiento Browniano tiene dos formas de expresarse, la ecuación de Smoluchowski y la ecuación de Langevin. La ecuación de Smoluchowski

se deriva de la generalización de la ecuación de difusión, y tiene una gran relevancia en la termodinámica de procesos estocásticos. La ecuación de Langevin, en cambio es una ecuación de movimiento que se analiza a partir de las propiedades de las fuerzas estocásticas del medio, que dan lugar al proceso de difusión y permite obtener relaciones entre las fluctuaciones en el sistema en equilibrio térmico y la respuesta del sistema a perturbaciones [60, 63].

3.2.1. Ecuación de Smoluchowski y ecuación de Langevin

El proceso de difusión se puede describir fenomenológicamente usando la ley de Fick, que estipula que si la concentración espacial de partículas en un movimiento errático no es uniforme, existe un flujo neto de partículas $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ que van de regiones de mayor concentración a regiones con menor concentración

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla c(\mathbf{r}, t). \quad (3.7)$$

Supongamos que tenemos un volumen V delimitado por una superficie S . La cantidad de materia que cruza la superficie S se escribe como

$$\int_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a} = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV, \quad (3.8)$$

pero el flujo de partículas se compensa con un cambio en la concentración c

$$-\frac{d}{dt} \int_V c dV = - \int \frac{\partial c}{\partial t} dV \quad (3.9)$$

con lo que

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.10)$$

o usando la ley de Fick 3.7 llegamos a la conocida ecuación de difusión

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 c(\mathbf{r}, t). \quad (3.11)$$

La ecuación de difusión 3.11 es una ecuación diferencial que permite calcular la concentración de partículas en un punto \mathbf{r} al tiempo t dadas ciertas condiciones iniciales y de frontera. Para el caso en el que la concentración al tiempo $t = 0$ es una función delta centrada en el $\mathbf{r} = 0$, tenemos que la solución a la ecuación 3.11 tiene la forma

$$c(\mathbf{r}, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right). \quad (3.12)$$

Note que si se renormaliza la concentración, tal que $\int_{-\infty}^{\infty} c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1$, esta nueva cantidad se puede entender como la probabilidad de encontrar a una partícula en una posición \mathbf{r} a un tiempo t ,

dato que las partículas son indistinguibles [63], por lo que con esta distribución de probabilidad podemos calcular el segundo momento de dicha distribución

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \frac{4\pi}{N} \int_0^\infty c(\mathbf{r}, t) r^4 dr = 6Dt \quad (3.13)$$

que representa el cuadrado de la distancia que en promedio se ha movido cualquier partícula al tiempo t respecto a su posición al tiempo $t = 0$. Al tratamiento anterior se le conoce como teoría de Einstein-Smoluchowski.

Un tratamiento equivalente al de Smoluchowski, consiste en analizar el caso de una partícula Browniana usando la ecuación de movimiento

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathcal{F}(t). \quad (3.14)$$

Langevin sugirió dividir la fuerza $\mathcal{F}(t)$ en dos partes, un término de fricción, y otro término originado por el golpeteo constante de las partículas del disolvente

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\zeta \mathbf{v} + \mathbf{F}(t), \quad (3.15)$$

donde la fuerza $\mathbf{F}(t)$ se considera ruido blanco, es decir, que $\langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0$ y que no hay correlación entre la fuerza a tiempo t y a otro tiempo t' y ζ es un coeficiente de fricción. Como no se puede resolver la ecuación 3.15 directamente, tomaremos el producto vectorial de la ecuación 3.15 con \mathbf{r} y promediaremos sobre el ensamble, obteniendo [63]

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r}^2 \rangle + \frac{\zeta}{m} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r}^2 \rangle = 2 \langle \mathbf{v}^2 \rangle. \quad (3.16)$$

Si la partícula esta en equilibrio térmico con las partículas del fluido, el teorema de equipartición nos proporciona la siguiente relación

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{3kT}{m}, \quad (3.17)$$

con lo que, si resolvemos la ecuación 3.16 para $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$ y con la condición de que $t \gg m/\zeta$ encontramos

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{6kT}{\zeta} t. \quad (3.18)$$

Como vemos, el tratamiento de **Smulochowski** es equivalente al de Langevin dado que $D = kT/\zeta$.

La diferencia entre ambas aproximaciones es clara. El tratamiento de Smoluchowski-Einstein se centra en calcular la función de distribución de la probabilidad, que se deriva de la ecuación de difusión, al tratar las partículas como indistinguibles, y calcular los momentos de dicha distribución. En cambio, la ecuación de Langevin es la ecuación de movimiento de una partícula, pero

debido a que no es posible determinar la forma funcional de la fuerza que ejercen las partículas del disolvente sobre la partícula, sólo es capaz de calcular promedios sobre el ensamble, dadas las propiedades de la fuerza estocástica. Ambos tratamientos son equivalentes, pero cada uno tiene sus ventajas y desventajas.

Ahora, generalizaremos el tratamiento de Smoluchowski-Einstein en presencia de un campo externo $U(\mathbf{r})$. Para esto, recordemos que el potencial $U(\mathbf{r})$ proporciona una fuerza $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r})$. Si la fuerza es débil, tenemos que

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{\zeta} \nabla U(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

Debido a esta fuerza, tenemos un flujo de partículas adicional que será dado por $c\mathbf{v}$, por lo que la Ley de Fick se escribe como

$$\mathbf{J} = -D\nabla c - \frac{c}{\zeta} \nabla U(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

Por simplicidad, analicemos el problema unidimensional, y usando la ecuación de continuidad llegamos a que

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\zeta} \left(kT \frac{\partial c}{\partial x} \right) + c \frac{\partial U}{\partial x}. \quad (3.21)$$

La ecuación 3.21 es la ecuación de Smoluchowski en presencia de un campo externo. Los argumentos anteriores son iguales para la función de distribución de probabilidad $\psi(x, t)$ de encontrar a una partícula en el punto x al tiempo t , con lo que la ecuación de evolución de $\psi(x, t)$ es

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\zeta} \left(kT \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial U}{\partial x} \psi. \quad (3.22)$$

Si definimos ahora una velocidad de flujo como

$$v_f = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x} (kT \ln c + U) \quad (3.23)$$

podemos reescribir a la ecuación de Smoluchowski como

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (c v_f). \quad (3.24)$$

Dado que la cantidad $U(x) + k_B T \ln c$ es el potencial químico de partículas no interactuantes a una concentración c , el resultado 3.24 establece que el flujo de partículas es proporcional al gradiente del potencial químico. Esto resulta ser una generalización de la ley de Fick, porque cuando el potencial externo es no cero, la cantidad que debe ser constante en el estado de equilibrio no es la concentración, sino el potencial químico [60].

3.2.2. Partículas interactuantes

Para partículas interactuantes, la relación de proporcionalidad entre la velocidad y la fuerza ya no es válida, debido a que ahora la velocidad de la n -ésima partícula dependerá de la fuerza a la que están sometidas las otras partículas. Por esto, la velocidad de una partícula se acopla a la fuerza que sienten las demás partículas. Dicho acoplamiento lo expresaremos de la siguiente forma

$$v_n = \sum_m L_{nm} F_m \quad (3.25)$$

donde v_n es la velocidad de la n -ésima partícula, F_m es la fuerza que siente la m -ésima partícula, y L_{mn} son los elementos de la matriz de movilidad, que acopla el movimiento de las partículas. Mas adelante encontraremos la forma que tiene dicha matriz. Con la ecuación 3.25 podemos reescribir la ecuación de Smoluchowski 3.24 como

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = - \sum_n \frac{\partial}{\partial x_n} (v_{f,n} \psi) \quad (3.26)$$

donde $v_{f,n}$ es la velocidad de flujo para la n -ésima partícula, que se define de manera similar a 3.23

$$v_{f,n} = - \sum_m L_{mn} \frac{\partial}{\partial x_m} (kT \ln \psi + U). \quad (3.27)$$

Con ésto, podemos encontrar la generalización a la ecuación de Smoluchowski, para partículas interactuantes en un campo externo

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_{n,m} \frac{\partial}{\partial x_n} L_{nm} \left(kT \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) + \frac{\partial U}{\partial x_m} \psi. \quad (3.28)$$

La ecuación 3.28 es la base para el cálculo de la dinámica de polímeros en suspensión, siendo una herramienta fenomenológica para describir la fluctuación de cantidades físicas. Dicha ecuación acopla las partículas, usando la matriz L_{mn} , resultado de la interacción hidrodinámica entre partículas del polímero. El potencial externo U se puede entender como el potencial de interacción directo entre partículas.

Antes de usar la ecuación 3.28 para resolver problemas de polímeros, necesitamos una expresión para la matriz, o mas propiamente, para el tensor de movilidad. Para esto, se calculará el campo de velocidades que se forma en un fluido sujeto a fuerzas externas. Si tenemos el campo de velocidades, se puede calcular la velocidad de las partículas al evaluar dicho campo en la posición de las partículas. En la condición usual de movimiento Browniano, la ecuación hidrodinámica relevante es la de hidrodinámica de bajo número de Reynolds que supone [64]

- Que el fluido es incompresible

$$\frac{\partial}{\partial r_\alpha} v_\alpha = 0. \quad (3.29)$$

- Que la inercia del fluido es despreciable, por lo que si $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ y $g_\alpha(\mathbf{r})$ denotan el tensor de esfuerzos y la fuerza externa por unidad de volumen actuando sobre el fluido respectivamente, entonces

$$\frac{\partial}{\partial r_\beta} \sigma_{\alpha\beta} = -g_\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

Cuando se le impone una deformación al material, las componentes de dicho material se ven separadas entre sí, por lo que se puede calcular las componentes del tensor de esfuerzos de la siguiente manera [4, 60]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \eta_s \left(\frac{\partial v_\beta}{\partial r_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\beta} \right) + P \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.31)$$

donde P es la presión. Usando la suposición de bajo número de Reynolds, encontramos que

$$\eta_s \frac{\partial^2}{\partial r_\beta^2} v_\alpha + \frac{\partial}{\partial r_\alpha} P = -g_\alpha. \quad (3.32)$$

La ecuación 3.32 se le llama la aproximación de Stokes, y es la base del tratamiento de interacciones hidrodinámicas en suspensiones coloidales y en soluciones poliméricas. La ecuación 3.32 se puede resolver analíticamente, encontrando el llamado tensor de Oseen [60]

$$\mathbf{O}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta_s r} (\mathbf{I} + \hat{r}\hat{r}). \quad (3.33)$$

3.2.3. Modelo de Rouse y modelo de Zimm para dinámica de polímeros

Con lo expuesto en la sección anterior tenemos todas las herramientas para analizar el modelo de Rouse para polímeros. Vimos que las propiedades estáticas de un polímero se pueden representar usando un conjunto de partículas unidas a lo largo de una cadena. Es natural modelar la dinámica de un polímero con el movimiento Browniano de dicha cadena. Dicho modelo fue propuesto por Rouse [65] y se considera la base de la dinámica de soluciones poliméricas diluidas. Cuando una cadena polimérica se mueve en un disolvente, cada partícula colisionará continuamente con las partículas del disolvente. En este modelo, el proceso de difusión de una cadena se representa como el movimiento Browniano de N partículas conectadas por resortes. El movimiento de cada partícula en el disolvente inducirá un campo de velocidades que modificará la dinámica de otras partículas, lo que se conoce como interacción hidrodinámica. A primer orden podemos despreciar este efecto al considerar al disolvente sólo como un medio que produce fricción.

Sea $\{\mathbf{R}_n\}$ las posiciones de las partículas (Fig. 3.4). La ecuación de movimiento de dichas partículas se describe usando ya sea la ecuación de Smoluchowski

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_n \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_n} \cdot \mathbf{L}_{mn} \cdot \left[k_B T \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_m} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_m} \Psi \right] \quad (3.34)$$

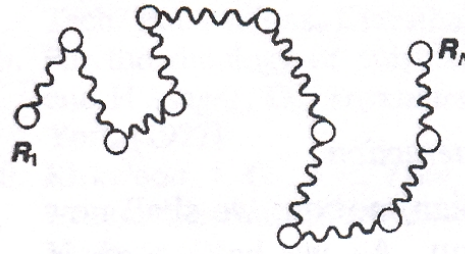


FIGURA 3.4: Representación del modelo de Rouse. Tomado de [60].

o, de manera equivalente, por la ecuación de Langevin [60]

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) = \sum_m \mathbf{L}_{nm} \cdot \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_m} + \mathbf{f}_m(t) \right) + \frac{1}{2} k_B T \sum_m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_m} \cdot \mathbf{L}_{nm}. \quad (3.35)$$

Como explicamos, en el modelo de Rouse, la interacción hidrodinámica es despreciada, además de que pensamos que no hay ningún impedimento para que un segmento de la cadena no pueda ocupar el espacio que ocupa otro segmento de la cadena (llamado interacción de volumen excluido) por lo que el tensor de movilidad y el potencial de interacción se escriben como

$$\mathbf{L}_{nm} = \frac{\mathbf{I}}{\zeta} \delta_{nm} \quad (3.36)$$

y

$$U = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{n=2}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2, \quad (3.37)$$

donde se ha escogido el prefactor de la energía potencial de tal manera que se cumple el principio de equipartición. En este modelo, la ecuación de Langevin 3.35 se convierte a una ecuación lineal para \mathbf{R}_n

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d\mathbf{R}_n}{dt} &= -\frac{3k_B T}{b^2} (2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + \mathbf{f}_n \\ \zeta \frac{d\mathbf{R}_1}{dt} &= -\frac{3k_B T}{b^2} (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + \mathbf{f}_1 \\ \zeta \frac{d\mathbf{R}_N}{dt} &= -\frac{3k_B T}{b^2} (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + \mathbf{f}_N \end{aligned} \quad (3.38)$$

donde $n = 2, 3, \dots, N - 1$. La distribución de la fuerza aleatoria \mathbf{f}_n es Gaussiana. Para resolver las ecuaciones 3.38 pasamos al límite continuo, con lo que encontramos que el modelo de Rouse representa el movimiento Browniano de osciladores acoplados. Si usamos el formalismo de

coordenadas normales, encontramos que la transformación de las ecuaciones 3.38 se reduce a un sistema de ecuaciones desacopladas en las nuevas coordenadas normales \mathbf{X}_p . Al movimiento colectivo que representan las coordenadas normales se les conoce como modos de Rouse. Estas nuevas coordenadas se pueden entender como la conformación interna del polímero, puesto que \mathbf{X}_p representa el movimiento local de la cadena que incluye N/p segmentos correspondiente al movimiento en una escala de longitud del orden de $(Nb^2/p)^{1/2}$. Por ejemplo, para $p = 1$, tenemos que el modo de Rouse correspondiente incluye el movimiento de todos los N segmentos, con una escala de longitud \sqrt{Nb} , que de hecho corresponde a la longitud del vector fin a fin, por lo visto al principio del presente capítulo. Otra coordenada importante corresponde a $p = 0$, que resulta representar la posición del centro de masa, y se encuentra que el desplazamiento cuadrático medio del centro de masa es proporcional al tiempo con un coeficiente de difusión igual a $k_B T/N\zeta$ [60].

Usando la transformación a las coordenadas normales de las ecuaciones 3.38 podemos calcular las funciones de correlación de las coordenadas normales, que para $p > 0$ dan

$$\langle X_{p\alpha}(t)X_{q\beta}(0) \rangle = \delta_{p\alpha}\delta_{q\beta} \frac{Nb^2}{6\pi^2 p^2} \exp(-t/\tau_p) \quad (3.39)$$

donde el tiempo de relajación característico τ_p está dado por

$$\tau_p = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T p^2}. \quad (3.40)$$

Encontramos que los modos de Rouse más bajos, que representan el movimiento colectivo de longitudes más grandes, son los modos más lentos.

Con el formalismo de las coordenadas normales también podemos analizar la evolución del vector fin a fin $\mathbf{R}(t) \equiv \mathbf{R}_N(t) - \mathbf{R}_0(t)$. Por ejemplo, la función de correlación de dicho vector, que denotaremos $\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle$ resulta ser también una suma de tiempos de relajación

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle = Nb^2 \sum_{p:\text{impar}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t/\tau_R), \quad (3.41)$$

donde al tiempo de relajación del modo más lento, $\tau_R = \tau_1 = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T}$, se le conoce como el tiempo de Rouse.

El modelo de Rouse proporciona una descripción muy simplificada al despreciar las interacciones hidrodinámicas entre los elementos del polímero, pero es un buen punto de partida para modelos más complejos. El modelo de Rouse-Zimm toma en cuenta la fuerza hidrodinámica de arrastre sobre el polímero debido al disolvente, al considerar que la fuerza actuando sobre una sección del polímero crea un campo de velocidades que afecta la dinámica de otros segmentos de dicho polímeros. En el modelo de Rouse-Zimm se toma en cuenta las interacciones hidrodinámicas usando el tensor de Oseen. Con esto, la ecuación de Langevin 3.35 toma la siguiente forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n = \sum_m \mathbf{O}_{nm} \cdot \left(\frac{3k_B T}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial m^2} \mathbf{R}_m + \mathbf{f}_m(t) \right), \quad (3.42)$$

donde \mathbf{O}_{nm} son las componentes del tensor de Oseen (Eq. 3.33) y además se ha usado el mismo potencial de interacción entre partículas que en el modelo de Rouse. La ecuación 3.42 es el punto de partida del modelo de Zimm [66]. Para simplificar el tratamiento de la ecuación 3.42 Zimm propuso reemplazar \mathbf{L}_{nm} por su promedio, usando la función de distribución conformacional en equilibrio, encontrando, de manera similar al modelo de Rouse, una ecuación de Langevin lineal [66].

Zimm de nuevo usó el formalismo de las coordenadas generalizadas, encontrando ahora ecuaciones acopladas (a diferencia del modelo de Rouse). Sin embargo, bajo ciertas aproximaciones dichas ecuaciones se pueden desacoplar [60]. La diferencia con el modelo de Rouse se muestra en los valores de los coeficientes relacionados con la transformación de coordenadas, encontrando que ahora los tiempos de relajación asociados con las funciones de correlación de las coordenadas normales τ_p toma la forma

$$\tau_p = \tau_1 p^{-3/2} \quad (3.43)$$

donde ahora el correspondiente al tiempo de Rouse en el modelo de Rouse-Zimm es

$$\tau_1 = 0.325 \frac{\eta_s (Nb)^{3/2}}{k_B T}. \quad (3.44)$$

Si ahora incluimos no sólo interacciones hidrodinámicas, sino también la interacción de volumen excluido, tenemos que añadir un potencial de interacción entre segmentos del polímeros, que evita que se traslapen entre sí. La forma más sencilla de añadir dicho potencial es

$$U_1 \propto k_B T \sum_{n,m} \delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m). \quad (3.45)$$

Este nuevo modelo se le conoce simplemente como modelo de Rouse-Zimm con interacción de volumen excluido. Agregar el potencial de interacción 3.45 al modelo de Rouse-Zimm produce una ecuación de Langevin no lineal. Sin embargo, siguiendo el mismo tipo de aproximaciones que en el caso anterior, podemos usar de nuevo el formalismo de coordenadas normales, e introducir los efectos de volumen excluido en los coeficientes de dichas transformación de coordenadas. Esto nos lleva de nuevo a una ecuación similar a 3.43 y a 3.40 pero ahora los tiempos de relajación asociados con las funciones de correlación de las coordenadas normales tienen la forma

$$\tau_p = \tau_1 p^{-9/5} \quad (3.46)$$

donde el tiempo de Rouse en el modelo de Rouse-Zimm con volumen excluido es

$$\tau_1 = \eta_s N^{9/5} b^3 / k_B T. \quad (3.47)$$

En las 3 modificaciones del modelo de Rouse encontramos resultados similares, puesto que la función de correlación de las coordenadas normales tiene siempre la forma de la ecuación 3.39. Aunque los tiempos de relajación son diferentes, se pueden resumir de la siguiente manera

$$\tau_p \propto p^{-\mu} \quad (3.48)$$

donde μ toma el valor de 2 para el modelo de Rouse, 3/2 para el modelo de Zimm solo incluyendo interacciones hidrodinámicas y es 9/5 para el modelo de Zimm con interacciones hidrodinámicas y de volumen excluido.

3.2.4. Viscoelasticidad en suspensiones poliméricas diluidas

Con los resultados anteriores, podemos estimar las propiedades viscoelásticas de polímeros en el régimen diluido. Para esto, necesitamos una expresión para el tensor de esfuerzos $\tilde{\sigma}$. Recordemos que la componente $\sigma_{\alpha\beta}$ del tensor de esfuerzos representa la fuerza por unidad de área que se ejerce sobre una superficie definida por el vector normal α en dirección β . El polímero contribuye al tensor de esfuerzos por la fuerza que sienten las partículas que se encuentran sobre un plano hipotético definido por el vector α debido a las partículas que se encuentran debajo de dicho plano. Por ésto, la componente $\sigma_{\alpha\beta}$ contiene la contribución de la componente del vector de unión entre partículas \mathbf{R}_β mediadas por la fuerza \mathbf{F}_α , es decir [60]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{c}{N} \sum_n \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_{n\alpha}} R_{n\beta} \right\rangle, \quad (3.49)$$

donde c/N es el número de polímeros por unidad de volumen. Podemos reescribir la ecuación 3.49 con el potencial de interacción de Rouse 3.37 y usando el formalismo de las coordenadas normales

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{c}{N} \sum_p k_p \langle X_{p\alpha} X_{p\beta} \rangle \quad (3.50)$$

donde $k_p = \frac{6\pi^2 k_B T}{N b^2} p^2$.

La presencia de un campo de velocidades macroscópico, producido por ejemplo por una deformación sobre el material formado por la suspensión polimérica, producirá un término extra en la ecuación de Langevin que describe la dinámica de los segmentos del polímero. Esto también cambiará la forma de las funciones de correlación de las coordenadas normales. En el caso en el que la razón de deformación a la que se somete el material, $\dot{\gamma}(t)$, no es constante, la ecuación diferencial de las coordenadas normales se puede resolver analíticamente, para obtener una expresión de la función de correlación $\langle X_{p\alpha} X_{p\beta} \rangle$, llegando al siguiente resultado

$$\langle X_{p\alpha} X_{p\beta} \rangle = \frac{k_B T}{k_p} \int_{-\infty}^t dt' \exp(-(t-t')/\tau_p) \dot{\gamma}(t') \quad (3.51)$$

donde τ_p son los tiempos de relajación de las diferentes aproximaciones del modelo de Rouse. Si se sustituye la ecuación 3.51 en la ecuación 3.50, y se compara con la ecuación 2.5 del capítulo 2 se encuentra una expresión para el módulo de relajación de una suspensión polimérica diluida

$$G(t) = \frac{c}{N} k_B T \sum_p \exp(-t/\tau_p), \quad (3.52)$$

es decir, se encuentra que el módulo de relajación resulta ser la contribución de muchos tiempos de relajación, que representan la relajación de los modos de Rouse, es decir, de todos los segmentos del polímero.

A partir del módulo de relajación, ecuación 3.52, podemos calcular el módulo elástico y el módulo viscoso de suspensiones de polímeros diluidas, usando la ecuación 2.12 del capítulo 2

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \int_0^\infty dt \omega \sin(\omega t) \sum_p \exp(-t/\tau_p) = \sum_{p=1}^N \frac{(\omega\tau_p)^2}{1 + (\omega\tau_p)^2} \\ G''(\omega) &= \int_0^\infty dt \omega \cos(\omega t) \sum_p \exp(-t/\tau_p) = \sum_{p=1}^N \frac{\omega\tau_p}{1 + (\omega\tau_p)^2} \end{aligned} \quad (3.53)$$

Analícemos con más cuidado las ecuaciones 3.53. Para esto, veamos que el tiempo de relajación mayor es el τ_1 , por lo que podemos dividir en análisis de 3.53 en 2 partes

- Para $\omega\tau_1 \ll 1$. En este caso, el módulo elástico y el módulo viscoso pueden ser aproximados como

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= (\omega\tau_1)^2 \sum_{p=1}^\infty p^{-2\mu} \\ G''(\omega) &= \omega\tau_1 \sum_{p=1}^\infty p^{-\mu} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Entonces, el módulo elástico y el módulo viscoso son proporcionales a ω^2 y a ω respectivamente.

- Para $\omega\tau_1 \gg 1$, podemos reemplazar la suma por una integral. El resultado final dependerá del modelo a usar, por lo que
 - Modelo de Rouse, $\mu = 2$. En este caso, los módulos son proporcionales a $\omega^{1/2}$.
 - Modelo de Zimm, con interacción hidrodinámica, $\mu = 3/2$. En este caso, los módulos son proporcionales a $\omega^{2/3}$.
 - Modelo de Zimm, con interacción hidrodinámica y volumen excluido, $\mu = 9/5$. En este caso, los módulos son proporcionales a $\omega^{5/9}$.

3.3. Modelo de reptación

Hasta ahora, solo se ha analizado el caso de polímeros diluidos, al tratar el problema de un único polímero en suspensión. Sin embargo, a mayores concentraciones, la presencia de otros

polímeros afectará su dinámica. En este caso, el problema se puede abordar con la imagen presentada al inicio del presente capítulo, es decir, con la idea de un tubo (véase Fig. 3.2). Las conformaciones de un polímero que salen de dicho tubo violan las constricciones topológicas creadas por sus vecinos. Debido a ésto, la dinámica de dicho polímero esta restringida a dicho tubo, formando defectos que salen del eje del tubo (llamado cadena primitiva [60]), o a moverse a lo largo de sí mismo para salir de dicho tubo. Bajo esta visión, el movimiento del polímero esta casi confinado al tubo, pero como el polímero es mas largo que el tubo, los defectos pueden *fluir* hacia afuera del tubo. De Gennes visualizó esto como un gas de defectos no interactuantes que corren a lo largo de la cadena primitiva [67]. Este tipo de movimiento fué llamado por de Gennes como reptación. Durante el proceso de reptación, el tubo original en el que estaba el polímero se renueva, es decir, parte del polímero se queda en el tubo original pero las nuevas restricciones topológicas sobre el polímero crean un nuevo tubo. Nuestro problema consiste en determinar la dinámica de la cadena primitiva en el proceso de reptación dentro del tubo [60].

Para denotar un punto sobre la cadena primitiva, usaremos la longitud de contorno s medida desde el inicio de la cadena. El segmento s de la cadena primitiva representa el segmento de longitud s . Si $\mathbf{R}(s, t)$ es la posición del punto s de la cadena primitiva al tiempo t , el vector $\mathbf{u}(s, t) = \frac{\partial}{\partial s} \mathbf{R}(s, t)$ es el vector tangente a la cadena primitiva en dicho punto. La dinámica de la cadena primitiva se caracteriza por las siguientes suposiciones

- La cadena primitiva tiene una longitud de contorno constante L .
- La cadena primitiva se puede mover hacia adelante y atrás a lo largo de sí mismo con un cierto coeficiente de difusión D_c , que corresponde al coeficiente de difusión de Rouse, es decir, al coeficiente de difusión del centro de masa del polímero. Esto es porque el movimiento de la cadena primitiva corresponde a la traslación completa del polímero a lo largo del tubo.
- La correlación de los vectores tangentes a posiciones s y s' decaen rápidamente con $|s - s'|$.

La primer suposición dice que estamos ignorando las fluctuaciones de la longitud de contorno. La segunda suposición indica que el movimiento de la cadena primitiva es reptación. La tercera garantiza que la conformación de la cadena primitiva es gaussiana en escalas de longitud grandes, y agrega un nuevo parámetro al problema, a , llamado la longitud de paso de la cadena primitiva. Con esto, se puede demostrar que el valor cuadrático medio del vector fin a fin es La . La cadena primitiva entonces se caracteriza por 3 parámetros L , D_c y a , que podemos escribirlos en términos de los parámetro del modelo de Rouse, encontrando que $D_c = k_B T / N \zeta$ y que $L = Nb^2 / a$.

De manera similar al modelo de Rouse, la función de correlación del vector fin a fin, $\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}(L, t) - \mathbf{R}(0, t)$, es una cantidad importante para explicar la dinámica de polímeros. La figura 3.5 explica el principio de cálculo de esta función de correlación. La conformación espacial del polímero al tiempo $t = 0$, define cierto tubo (figura 3.5 a). A tiempos posteriores la cadena se moverá a la derecha o a la izquierda por reptación, con lo que algunas partes de la cadena dejan

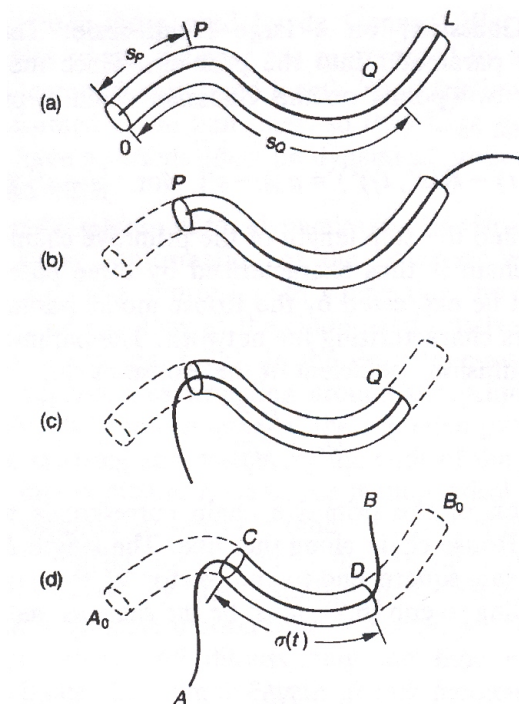


FIGURA 3.5: *Conformación del tubo y cadena primitiva de un polímero durante el proceso de reptación. Tomado de [60].*

el tubo original (figura 3.5 b y c). A un tiempo t después, sólo un segmento CD de la cadena permanece en el tubo original (figura 3.5 d), mientras que las partes AB y DB del polímero definen un tubo nuevo. Como el vector fin a fin al tiempo cero es $\mathbf{R}(0) = \overrightarrow{A_0C} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB_0}$ y el vector fin a fin al tiempo t es $\mathbf{R}(t) = \overrightarrow{AC} + \overrightarrow{CD} + \overrightarrow{DB}$ y como los vectores \overrightarrow{AC} y \overrightarrow{DB} no están correlacionados con $\mathbf{R}(0)$, tenemos que

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle = \langle \overrightarrow{CD}^2 \rangle = a \langle \sigma(t) \rangle, \quad (3.55)$$

donde $\langle \sigma(t) \rangle$ es la longitud de contorno del segmento CD , es decir, la parte de la cadena primitiva que permanece en el tubo original. Para calcular dicha cantidad, pensemos en un segmento s del tubo original. Este tubo desaparece cuando es alcanzado por alguno de los finales de la cadena primitiva. Sea $\psi(s, t)$ la probabilidad de que este segmento de tubo permanezca al tiempo t . $\langle \sigma(t) \rangle$ se puede calcular usando

$$\langle \sigma(t) \rangle = \int_0^L ds \psi(s, t). \quad (3.56)$$

Sea $\Psi(\xi, t; s)$ la probabilidad de que la cadena primitiva se mueva una distancia ξ mientras

que sus extremos no hayan alcanzado el segmento s del tubo original. Dicha probabilidad satisface la ecuación de difusión unidimensional con coeficiente de difusión D_c . Resolviendo dicha ecuación, con las condiciones iniciales y de frontera adecuadas, podemos calcular $\Psi(\xi, t; s)$, y a partir de aquí calculamos $\psi(s, t)$

$$\psi(s, t) = \int_{s-L}^s d\xi \Psi(\xi, t; s) = \sum_{p; \text{impar}} \frac{4}{p\pi} \sin\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \exp(-p^2 t / \tau_r), \quad (3.57)$$

donde $\tau_r = L^2 / D_c \pi^2$. Con esto, tenemos que

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle = Nb^2 \psi(t) = \frac{Nb^2}{L} \int_0^L ds \psi(s, t) = Nb^2 \sum_{p; \text{impar}} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t / \tau_r). \quad (3.58)$$

Como se puede ver de 3.58, el tiempo de relajación más grande de $\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle$ está dado por τ_r . A este tiempo se le llama tiempo de reptación, puesto que es el tiempo que necesita la cadena primitiva para salir del tubo en el que estaba confinada al tiempo $t = 0$. Si comparamos el resultado 3.58 con el equivalente en el modelo de Rouse, ecuación 3.41, vemos que como el tiempo de reptación τ_r es proporcional a N^3 , τ_r es mucho más grande que τ_R para N grande. Esto demuestra el efecto crucial de las constricciones topológicas en el cambio conformacional del polímero.

Dentro del modelo de reptación, y usando los resultados del modelo de Rouse, podemos calcular el desplazamiento cuadrático medio de un segmento de Rouse, y encontrar el tiempo τ_e en donde dicho desplazamiento es comparable a a . Este tiempo nos dará un indicativo de los tiempos en los que la dinámica de Rouse es importante y en los que la reptación es la dinámica favorable. Para $t < \tau_e$ la cadena se comporta como una cadena de Rouse en espacio libre, y para $t > \tau_e$ la cadena empieza a sentir las constricciones impuestas por el tubo.

Con estos resultados, podemos calcular las propiedades viscoelásticas de una suspensión de polímeros en el régimen concentrado. Para calcular $G(t)$, es conveniente considerar la relajación del esfuerzo después de una deformación instantánea. Dicha deformación causa un cambio en la conformación molecular, creando esfuerzo en el material, que relaja al tiempo que la conformación del polímero regresa a su estado de equilibrio. Bajo las consideraciones hechas anteriormente, encontramos dos regímenes de tiempos en el módulo de relajación:

- Para $t < \tau_e$ la dinámica del polímero se describe con el modelo de Rouse (o el modelo de Zimm al considerar interacciones hidrodinámicas o de volumen excluido). Por esto, el escalamiento del módulo elástico y viscoso siguen las mismas leyes que en la sección anterior. Por ejemplo, para el modelo completo de Zimm, tenemos que $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ van como $\omega^{5/9}$.
- Para $t > \tau_e$ la dinámica tipo Rouse se detiene por las constricciones del tubo. A $t \simeq \tau_e$ el polímero se encuentra dentro del tubo deformado, pero sale debido a reptación, por lo que los segmentos que permanecen en el tubo son los únicos que contribuyen al esfuerzo,

entonces, el esfuerzo es proporcional a la fracción $\psi(t)$ del polímero que está confinado en el tubo, entonces

$$G(t) = G_0\psi(t) = G_0 \sum_{p;\text{impar}} \frac{8}{p^2\pi^2} \exp(-p^2t/\tau_r) \quad (3.59)$$

Encontramos que, a frecuencias altas, la dinámica de polímeros sigue el modelo tipo Rouse, y a frecuencias cortas, es también una suma de tiempos de relajación, así como en Rouse, pero con tiempos de relajación relacionados con la dinámica de reptación.

Cates encontró [68] que el módulo de relajación 3.59 se podría aproximar como una exponencial deformada

$$G(t) \sim \exp(-(t/\tau)^{1/4}) \quad (3.60)$$

donde τ es un tiempo de relajación con la contribución de los múltiples tiempos τ_p .

3.4. Modelo de reptación para polímeros vivientes

Hasta ahora, la visión que tenemos de un polímero es el de un conjunto de elementos unidos de manera permanente, por ejemplo, moléculas unidas por enlaces covalentes. Sin embargo, hay otro tipo de polímeros cuya composición molecular los mantiene unidos pero no por enlaces químicos. En estos casos, existe la posibilidad de que los polímeros se rompan y se recombinen. A este tipo de polímeros se les conoce como polímeros vivientes. En esta sección analizaremos dicho caso, modificando la teoría de reptación para tomar en cuenta esta dinámica extra. En esta sección seguiremos los resultados de Cates y Candau [68, 69].

El modelo de Cates y Candau para polímeros vivientes, es decir, con dinámica de rompimiento-recombinación, tiene las siguientes suposiciones:

- El rompimiento de una cadena es un proceso unimolecular, que ocurre con igual probabilidad por unidad de tiempo por unidad de longitud a lo largo del polímero. Dicho proceso introduce un nuevo parámetro, τ_b , que representa el tiempo de vida de una cadena de longitud media \bar{L} antes de que se rompa en dos pedazos.
- El proceso de recombinación es un proceso bimolecular, con un tiempo de recurrencia independiente del peso molecular de las dos cadenas que se recombinan. Hay suficientes subcadenas en el sistema para que una cadena tenga pocas probabilidades de unirse de nuevo a la subcadena que se rompió en el proceso anterior. Dado esto, el tiempo de recombinación es de nuevo τ_b .

Si bien estas suposiciones son restrictivas, permiten que las ecuaciones acopladas de reacción-reptación se vean como un proceso estocástico unidimensional, cuyas estadísticas pueden ser analizadas numéricamente. Además, como sólo se considera la respuesta viscoelástica lineal, es innecesario considerar si dicho proceso se ve afectado por la aplicación de un campo externo.

Como en el caso de reptación, se requiere calcular la fracción del polímero al tiempo t que permanece en el tubo definido al tiempo $t = 0$, puesto que esta fracción será proporcional al módulo de relajación. Cates estimó dicha fracción al considerar una sección del tubo original como una partícula con un coeficiente de difusión D_c que inicia su movimiento con igual probabilidad en el segmento rectilíneo $[0, L]$ con paredes absorbentes en cada extremo. Con ésto, la fracción del polímero al tiempo t que permanece en el tubo original será la probabilidad de supervivencia de dicha partícula hipotética a un tiempo t después de iniciar el movimiento de la partícula. Debido a los procesos de rompimiento y recombinación del polímero viviente, las paredes absorbentes pueden realizar saltos, ya sea reduciendo el tamaño del segmento original o aumentándolo [68]. Es este el proceso estocástico que Cates resolvió numéricamente.

Cates encontró que si el tiempo de rompimiento es muy grande ($\tau_b \gg \tau_r$) la función de relajación del esfuerzo $\psi(t)$ tiene la misma forma que en el modelo de reptación (eq. 3.59). Para tiempos de rompimiento pequeños, en cambio, la función de relajación del esfuerzo se parece más a una mono exponencial, cuando $\tau_b \ll \tau_r$ el tiempo de decaimiento de la relajación mono exponencial es

$$\tau \simeq (\tau_b \times \tau_r)^{1/2} \quad (3.61)$$

Debido a este único tiempo de relajación, los módulos elástico y viscoso toman la forma

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ G''(\omega) &= G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \quad (3.62)$$

por lo que para $\omega \ll 1/\tau$ tenemos que $G'(\omega) \sim \omega^2$ y $G''(\omega) \sim \omega$. La presencia de un único tiempo de relajación en el esfuerzo es muy comúnmente asociado con polímeros con dinámica de rompimiento y recombinación.

Para tiempos mucho menores que τ esperamos ver que los procesos de rompimiento y recombinación se encuentren congelados, por lo que esperamos tener una dinámica parecida al modelo de reptación (es decir, tipo Rouse).

Una suspensión de polímeros vivientes, o en general de cualquier suspensión polimérica, presenta una estructura macroscópica parecida a la mostrada en la figura 3.6. Podemos definir algunas longitudes importantes que caracterizan la estructura tipo red formada. La longitud de contorno L_c es la longitud total promedio del polímero. La longitud de malla ξ es una medida de los espacios vacíos que deja la red. La longitud de entrecruzamiento l_e es la longitud de contorno entre dos cruces consecutivos con otros polímeros. A escalas menores que cierta longitud, llamada longitud de persistencia l_p el polímero parece recto, puesto que al presentar cierta rigidez producida por la estructura molecular, no es posible doblarlo con la energía térmica. Para longitudes mayores que l_p el polímero es flexible. La última longitud característica es el grosor del polímero d . Mostraremos que bajo las suposiciones de que la red esta formada por polímeros vivientes, podemos estimar algunas longitudes características de la red a través de sus propiedades reológicas.

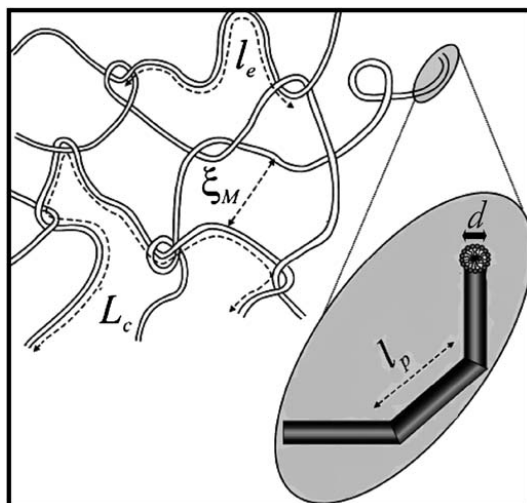


FIGURA 3.6: Representación de la estructura macroscópica polimérica, indicando las longitudes mas importantes que caracterizan la red que forma. Modificado de [70].

La longitud que es más fácil de estimar es la longitud de la malla ξ , que puede calcularse directamente del valor del módulo elástico a frecuencias intermedias, es decir, a partir de G_0 usando [71, 60]

$$\xi = \left(\frac{k_B T}{G_0} \right)^{1/3}. \quad (3.63)$$

Hasta ahora, la relajación polimérica se ha atribuido a relajación de segmentos de Rouse en el régimen de tiempos cortos o por reptación a tiempos mayores. Sin embargo, a tiempos aún menores, hay otros modos de relajación que de hecho son más generales que el caso de polímeros vivientes. A tiempos cortos, la relajación es por modos de doblado, o *bending*, a escalas del orden de la longitud de persistencia. Gittes *et al.* analizaron el caso de un polímero semiflexible, y encontraron que a altas frecuencias, el módulo complejo sigue una ley de potencias, con un exponente $3/4$, es decir, que $G^*(\omega) \sim \omega^{3/4}$ [72]. Con este resultado, encontramos regímenes bien definidos de relajación en polímeros vivientes. A frecuencias bajas, el modelo de rompimiento recombinación nos da módulos que siguen un solo tiempo de relajación (eq. 3.62). A frecuencias intermedias, dichos procesos están congelados, por lo que la relajación es del tipo Rouse, teniendo que ambos módulos siguen leyes de potencias con un exponente $5/9$, al incluir la interacción hidrodinámica y de volumen excluido. A frecuencias mayores que el inverso del tiempo de Rouse, que es el tiempo mas corto de dicho tipo de dinámica de relajación, la única relajación es por medio de modos de doblado, por lo que el módulo complejo ahora tiene un exponente $3/4$. La transición entre los modos de Rouse-Zimm y los de doblado ocurren a una frecuencia crítica ω_0 , que corresponde al tiempo de relajación mas corto del espectro de Rouse-Zimm, encontrando

que [73]

$$\omega_0 = \frac{k_B T}{8\eta_s l_p^3}, \quad (3.64)$$

donde η_s es la viscosidad del disolvente. Con la ecuación 3.64 es posible estimar la longitud de persistencia en polímeros vivientes.

Con la longitud de persistencia y la longitud de malla, podemos estimar la longitud de entrecruzamiento como lo indica Granek *et al.* [74]

$$l_e = \frac{\xi^{5/3}}{l_p^{2/3}}. \quad (3.65)$$

La ecuación 3.65 proviene de un tratamiento analítico a la función de relajación del esfuerzo en polímeros vivientes, usando un modelo de renovación tipo Poisson. Del mismo tratamiento, se encuentra una relación para calcular la longitud de contorno

$$\frac{G''_{min}}{G_0} \approx \frac{l_e}{L_c}, \quad (3.66)$$

donde G''_{min} es el valor del módulo mínimo del módulo viscoso a frecuencias intermedias, antes de que la dinámica de Rouse-Zimm empiece a actuar. Con las ecuaciones 3.63 a 3.66 es posible estimar las longitudes características de la red formada por polímeros vivientes.

3.5. Viscoelasticidad de polímeros semi flexibles

Los polímeros tratados hasta ahora forman estructuras parecidas a la mostrada en la fig. 3.6. Polímeros individuales tienen una forma de madeja al azar, en la que solo a distancias menores que la longitud de persistencia hay una dirección preferencial del vector tangente. En este tipo de polímeros $L_c \gg l_p$. En el otro caso extremo, tenemos polímeros tipo barra rígida, en la que $L_c \ll l_p$. Los casos de flexibilidad extrema y completa rigidez han sido tratados teóricamente por los modelos de Doi y Edwards [60]. En las secciones se analizó el caso de polímeros flexibles. En esta sección se analizará un caso intermedio, en el que $L_c \simeq l_p$. Esta sección está basada en los trabajos de Morse [75, 76, 77].

La dinámica de un polímero en una solución entrecruzada se puede describir por el modelo de reptación, en el que se supone que a tiempos cortos cada polímero está atrapado en un tubo formado por sus vecinos. En este modelo es útil definir la longitud de entrecruzamiento l_e y suponer que los modos de fluctuación (sean tipo Rouse o de doblado) a longitudes menores que l_e no son afectados por los entrecruzamientos, y relajan rápidamente con los tiempos característicos de cadenas libres, pero para los modos a longitudes mayores que l_e están prohibidos, por lo que sólo pueden relajar por reptación. Por esto, los regímenes de comportamiento dinámico se caracterizan en términos de las magnitudes relativas de las siguientes escalas de longitud: longitud de contorno L_c , longitud de persistencia l_p , longitud de entrecruzamiento l_e (que generalmente

depende de l_p y del tamaño de malla ξ) y diámetro de la cadena d . En el tratamiento de polímeros, a veces resulta conveniente especificar la concentración usando la densidad de longitud de contorno $\rho = cL_c$, donde c es la densidad de número.

En el caso de polímeros semiflexibles, en los que $L_c \leq l_p$ existen 4 regímenes de concentraciones bien definidos:

- Diluido. Para concentraciones menores que la concentración de superposición o traslape $\rho^* \sim 1/L^2$ las soluciones de dichos polímeros son diluidas, puesto que los polímeros tipo barra pueden rotar libremente sin chocar con sus vecinos
- Ligeramente entrecruzado. A concentraciones mayores que ρ^* pero menores que la concentración de cruce $\rho^{**} \sim (l_p/L_c)^{1/2}\rho^*$ la rotación de polímeros esta prohibida, pero las fluctuaciones de los modos de doblado no están afectados.
- Entrecruzado. A concentraciones mayores que ρ^{**} tanto la orientación del polímero como su forma están restringidos por los vecinos por lo que el polímero relaja solo por reptación. En este caso, se espera que el mecanismo de relajación por rotación para polímeros tipo barra predicho por Doi y Edwards sea suplantado por otros mecanismos que usen el hecho de que el polímero tenga cierta flexibilidad.
- Fase nemática. La formación de una fase cristalina nemática se espera que ocurra a una concentración crítica $\rho_{nem} \simeq 4.3/(L_c d)$ predicha originalmente por Onsager [78].

El modelo de viscosidad de polímeros semiflexibles o tipo barra rígida se describe en términos del movimiento de la cadena primitiva, así como en el modelo de reptación, suponiendo que solo se mueve a lo largo de su propio contorno. La diferencia con el modelo de reptación de Doi y Edwards es que en el régimen entrecruzado la cadena primitiva se describe como flexible. La contribución total al esfuerzo debida al polímero se calcula usando 3.49, encontrando que se puede dividir en 3 contribuciones: curvatura, orientación y tensión. La contribución de curvatura es la expresión para el esfuerzo de la desviación del valor del equilibrio local debido a la deformación de las distribución de conformaciones del tubo. El esfuerzo de orientación es en general un esfuerzo residual debido a la entropía orientacional de los finales de la cadena. La contribución de tensión viene de la existencia de tensión no cero en una o más uniones de la cadena primitiva.

El resultado final para el módulo complejo $G^*(\omega)$ toma en cuenta las 3 contribuciones al esfuerzo indicadas arriba, encontrando

$$\begin{aligned}
 G_{curvatura}^* &= \frac{7}{5} \frac{\rho T}{l_e} \sum_{n; \text{impar}} \frac{8}{n^2 \pi^2} \frac{i\omega}{i\omega + D_c q_n^2}, \\
 G_{orientacion} &= \frac{3}{5} \frac{\rho T}{L_c} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2 \sin(q_k L_c)}{q_k L + \sin(q_k L_c)} \frac{i\omega}{i\omega + D_c q_k^2}, \\
 G_{tension} &= \frac{1}{15} \rho B(\omega) \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(\beta) \frac{i\omega}{i\omega D_\phi(\omega) q_n^2},
 \end{aligned} \tag{3.67}$$

donde T está en unidades de energía, D_c es el coeficiente de difusión de Rouse, $q_n = \pi n/L_c$, q_k es la solución a la ecuación $q_k \tan(q_k L_c/2) = 2 \times 3/2l_p$ y $\psi_n(\beta)$ se define como

$$\psi_n(\beta) = 2 \frac{\beta^3 + q_n^2 L^2 (\beta + 2 - 2(-1)^n \exp[-\beta])}{(q_n^2 L^2 + \beta^2)^2}. \quad (3.68)$$

Aquí, $\beta \equiv 3L_c/l_p$. Además, $D_\phi(\omega) = B(\omega)/\zeta$ donde $B(\omega)$ se define como

$$B(\omega) = \left\{ \int \frac{dq}{2\pi} \frac{T}{K(q)} \frac{q^4}{K(q) + (i/2)\zeta_\perp \omega} \right\}^{-1}, \quad (3.69)$$

donde $K(q) = Tl_p(q^4 + q_e^4)$, $l_e = 2^{3/2}q_e^{-1}$ y los valores para los coeficientes de fricción son $\zeta \simeq 2\pi\eta_s/\ln(\ell/d)$ y $\zeta_\perp \simeq 4\pi\eta_s/\ln(\ell_\perp/d)$, donde las longitudes de apantallamiento hidrodinámico se estiman como $\ell = \ell_\perp = \rho^{-1/2}$. Se encuentra que el modelo de Morse para polímeros semiflexibles tiene 6 parámetros libres: ρ , L_c , l_p , la viscosidad del disolvente η_s , el radio hidrodinámico d y alguna medida del diámetro del tubo, especificado por q_e o por l_e . Todos los parámetros se pueden medir o calcular en la mayoría de los polímeros semiflexibles de interés.

En el cálculo de l_e dos métodos han sido usados para estimar dicha longitud, que dan diferente dependencia a l_e en función de ρ y l_p [79]. En un método, se considera la interacción de un polímero con un sólo vecino, así que la relajación colectiva elástica de la red es despreciada. Este método se denomina aproximación de colisión binaria (BCA por sus siglas en inglés), dando la expresión $l_e^{BCA} = 3.45\rho^{-2/5}l_p^{1/5}$. El otro método trata la red que rodea el polímero como un medio elástico continuo, representado por un módulo igual a la meseta del módulo de la solución. Esta aproximación, llamada de medio efectivo (EMA por sus siglas en inglés) da que $l_e^{EMA} = 1.70\rho^{-1/3}l_p^{1/3}$. Experimentalmente se encuentra que la aproximación EMA proporciona una mejor descripción en el escalamiento de l_e con respecto a l_p , sin embargo, ambos métodos son usados comúnmente para estimar l_e [80].

3.6. Difusión anómala de partículas coloidales

Hasta ahora, habíamos analizado un experimento de microreología al nivel de explicar la dinámica de polímeros en suspensión (ya sean flexibles, semiflexibles o vivientes) encontrando expresiones teóricas del espectro viscoelástico en el mayor intervalo de frecuencias posible. Con estos resultados se espera describir los diversos tiempos de relajación involucrados en el espectro viscoelástico relacionándolos con diferentes modos de relajación, lo que nos daría una visión completa de la dinámica de polímeros y en algunos casos permite estimar propiedades de la red formada por los polímeros. Una descripción diferente y complementaria consiste en abordar el problema de una partícula coloidal embebida en un fluido viscoelástico. En este caso, esperamos que dicha partícula interactúe con la red formada por el fluido complejo, modificando su dinámica, así dando lugar a difusión anómala.

El primer intento de describir el movimiento de una partícula coloidal en una suspensión de polímeros es de Bellour *et al.* [81]. Encontraron que a tiempos cortos, la partícula tiene una dinámica libre, en el que $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D_0t$, donde D_0 es el coeficiente de difusión local, es decir, de una partícula libre en el disolvente. A tiempos intermedios, el desplazamiento cuadrático medio permanece constante por cierto intervalo de tiempo, llamando $6\delta^2$ al valor del desplazamiento cuadrático medio en dicha meseta. A tiempos largos, el movimiento de la partícula es de nuevo difusivo, donde el coeficiente de difusión corresponde a la viscosidad macroscópica de la solución. Un ejemplo de dicho $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se muestra en la figura 3.7 [81].

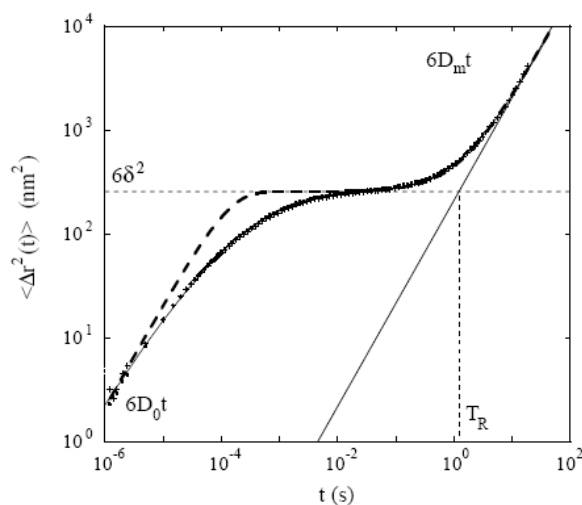


FIGURA 3.7: Desplazamiento cuadrático medio de microesferas embebidas en una suspensión de polímeros vivientes. Modificado de [81].

Supongamos que la partícula se encuentra fija en un potencial armónico, realizando movimiento Browniano alrededor de su posición de equilibrio, en este caso el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ toma la forma

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 - e^{-D_0/\delta^2 t} \right). \quad (3.70)$$

En este modelo, el valor $6\delta^2$ representa el área que satura la partícula a tiempos largos. La relación 3.70 ha sido usada para describir el movimiento de microesferas en geles [82]. Sin embargo, en el caso de polímeros vivientes, la caja en la que la partícula se encuentra atrapada fluctúa debido a procesos de rompimiento y recombinación de los polímeros vivientes o porque el movimiento de la partícula produce que la red formada por el polímero se mueva, permitiendo que escape de la caja en la que se encuentra atrapada. Es decir, que la partícula se encuentra atrapada alrededor de una posición de equilibrio a tiempos menores que el tiempo de relajación del polímero τ . Por esto, se propuso usar la siguiente expresión del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 - e^{-D_0/\delta^2 t} \right) \left(1 + \frac{D_m t}{\delta^2} \right). \quad (3.71)$$

Se encontró que dicha expresión no se ajustaba bien en el inicio de la meseta del desplazamiento cuadrático medio, que mostraba un espectro de relajación mas amplio. Debido a esto, Bellour *et al.* [82] optaron por modificar la ecuación 3.71 para tomar en cuenta la contribución del espectro de los tiempos de relajación, encontrando que

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 - e^{-(D_0/\delta^2 t)^\alpha} \right)^{1/\alpha} \left(1 + \frac{D_m t}{\delta^2} \right), \quad (3.72)$$

donde α toma en cuenta el espectro de relajación al inicio de la meseta. $\alpha = 1$ representa una relajación mono exponencial, mientras que α menores que 1, indican un espectro de relajación mas amplio. La ecuación 3.72 ajusta bastante bien a los experimentos de microreología en polímero vivientes, pero proporciona información de la interacción de la partícula con la caja formada por el fluido complejo sólo a través del parámetro δ , además que supone que al inicio del movimiento de la partícula coloidal, no existe interacción de dicha partícula con la caja, por lo que su dinámica es difusiva. Para una descripción más completa de la interacción de la partícula con la caja en la que se encuentra atrapada, se requiere una descripción microscópica del movimiento Browniano y sus modificaciones para tomar en cuenta dicha interacción.

Recientemente, Santamaría-Holek *et al.* [83] propusieron una descripción teórica de difusión anómala de partículas en un medio viscoelástico, usando una ecuación de difusión no Markoviana [83]. Dicha ecuación tiene como suposición la respuesta no instantánea del sistema en el cual los coeficientes de transporte se vuelven funciones de memoria. En este trabajo, la dinámica de la partícula se describe usando la densidad de probabilidad $\psi(\mathbf{r}, t)$ de encontrar a la partícula en la posición \mathbf{r} al tiempo t , que obedece una ecuación de continuidad. Se encontró que la predicción teórica del desplazamiento cuadrático medio de partículas de poliestireno en soluciones semidiluidas de micelas tubulares se ajustaba bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de tiempos [83]. Sin embargo, el modelo de Santamaría-Holek *et al.* no describe correctamente el movimiento de las partículas a tiempos cortos.

En este trabajo propusimos, en conjunto con el Dr. Iván Santamaría-Holek, una descripción del movimiento de partículas coloidales esféricas embebidas en fluidos complejos filiformes. Dicha descripción está motivada por la dinámica de partículas coloidales observada en experimentos de microreología. En la mayoría de dichos experimentos se notan 3 regiones bien definidas. Una región difusiva o subdifusiva a tiempos cortos, una meseta a tiempos intermedios, y una tercera región difusiva a tiempos largos. Dichas regiones se asocian con el movimiento de la partícula en una caja o celda formada por las estructuras del fluido complejo. A tiempos cortos la interacción con la celda es pequeña, por lo que la partícula es libre de moverse, siguiendo una dinámica Browniana. Sin embargo, a tiempos intermedios, la partícula se ve atrapada por las estructuras que lo rodean, saturando la región donde se siente libre, por lo que se desarrolla una meseta del desplazamiento cuadrático medio. A tiempos largos, la partícula puede escapar de la celda para caer en otras celdas, por lo que en promedio realiza movimiento difusivo en una región con una viscosidad que corresponde a la del fluido macroscópico. Debido a ésto, en conjunto con el Dr. Iván Santamaría-Holek, propusimos que el estado dinámico de cada partícula se

puede describir por medio de dos variables configuracionales, una que caracteriza la posición \mathbf{R} del centro geométrico de cada celda y la otra que caracteriza la posición \mathbf{r} de la partícula respecto al centro de la celda. Este modelo permite una mejor descripción de los efectos de confinamiento y de los procesos de activación relacionados con el escape de una celda a otras.

Las escalas características de movimiento son de tal manera que $r \leq \lambda$ y $R \geq \lambda$, donde λ representa la longitud característica de la celda y r y R son la norma de los vectores \mathbf{r} y \mathbf{R} , respectivamente. De manera equivalente, se pueden definir los escalas de tiempo características, una relacionada con la difusión de la partícula dentro de cada celda $\tau_r = a^2/D_0$ con a el radio de la partícula y $D_0 = k_B T \beta_0$, donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y β_0 es la movilidad de la partícula a tiempos cortos, relacionado con la viscosidad del disolvente. La escala de tiempo asociada con \mathbf{R} es $\tau_R = \lambda^2/D_R$, con $D_R = k_B T \xi$, donde ξ es la movilidad a tiempos largos.

Con estas suposiciones, la descripción se puede dar en términos de la función de distribución de la probabilidad de una partícula $f(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$, que está normalizada en el espacio conjunto \mathbf{R}, \mathbf{r} y que satisface la siguiente ecuación de continuidad

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot (\mathbf{V}_{\mathbf{R}} f) - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\mathbf{V}_{\mathbf{r}} f), \quad (3.73)$$

donde $\mathbf{V}_{\mathbf{r}} f$ y $\mathbf{V}_{\mathbf{R}} f$ son las corrientes de probabilidad en los espacios \mathbf{r} y \mathbf{R} . Estas dos cantidades se pueden determinar analizando la entropía producida por el ensamble de partículas durante el proceso y siguiendo las reglas de termodinámica de no equilibrio [5]. La producción de entropía se puede calcular considerando el postulado de Gibbs [84]

$$S(t) = S_{eq} - k_B \int f \ln \left| \frac{f}{f_{eq}} \right| d\mathbf{r} d\mathbf{R}, \quad (3.74)$$

donde la función de distribución de probabilidad de equilibrio esta dada por

$$f_{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = Z^{-1}(T) \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{k_B T} \right], \quad (3.75)$$

donde $Z(T)$ es la función de partición y $U(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es la energía potencial de las partículas.

A primera aproximación, la interacción de las partículas con los elementos de la red es elástico, por lo que se puede escribir a la contribución local de la energía $U_{\mathbf{r}}$ como

$$U_{\mathbf{r}} = \frac{\bar{k}_{\mathbf{R}}}{2} r^2 \quad (3.76)$$

donde $\bar{k}_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})$ es la constante elástica dependiente de \mathbf{R} . El comportamiento a tiempos largos se caracteriza por un proceso activado asociado al movimiento de las partículas entre celdas. Esto sugiere que podemos escribir dicha contribución al potencial total con el potencial periódico

$$U_{\mathbf{R}} = U_0 [1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})], \quad (3.77)$$

donde $|\mathbf{k}| = k = 1/\lambda$. Con esto, el potencial completo a la que se ve sometida la partícula es

$$U = \frac{\bar{k}_{\mathbf{R}}}{2} r^2 + U_0 [1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})]. \quad (3.78)$$

Ahora, suponiendo relaciones de linealidad entre fuerzas y corrientes de probabilidad, se puede obtener que la función de distribución de probabilidad de no equilibrio sigue una ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \left[k_B T \xi(t) \frac{\partial f}{\partial \mathbf{R}} + \xi(t) f \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}} \right] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[k_B T \beta(t) \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \beta(t) f \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right], \quad (3.79)$$

donde $\xi(t)$ y $\beta(t)$ son dos coeficientes de Onsager que se introducen en la descripción al suponer relaciones lineales entre fuerzas y corrientes [85]. La dependencia temporal de dichos coeficientes proviene del hecho de que el proceso es no-Markoviano. Por lo tanto, la dependencia temporal toma en consideración efectos de memoria.

A partir de la ecuación 3.79 se pueden encontrar las ecuaciones de evolución de los momentos de la función de distribución. Para una sola componente, y desarrollando el potencial $U_{\mathbf{R}}$ a segundo orden

$$U_{\mathbf{R}} \simeq U_0 \left[\frac{R^2}{2\lambda^2} - \frac{R^4}{24\lambda^4} \right], \quad (3.80)$$

llegamos a las siguientes ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle &= 2k_B T \beta(t) - 2\beta(t) \bar{k}_{\mathbf{R}} \langle r^2 \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle R^2 \rangle &= 2k_B T \xi(t) - 2\xi(t) \frac{U_0}{\lambda^2} \left[\langle R^2 \rangle - \frac{1}{6\lambda^2} \langle R^2 \rangle^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Si se supone que las fluctuaciones en \mathbf{R} disminuyen la magnitud de la constante elástica, entonces, dicha constante se puede desarrollar a primera aproximación en la forma $\bar{k}_{\mathbf{R}} \simeq \bar{k}_0 - \bar{k}_1 \langle R^2 \rangle$. Con ésto, y como las fluctuaciones de \mathbf{r} son mayores que las de \mathbf{R} , la solución a la ecuación de evolución de $\langle r^2 \rangle$ tiene la siguiente forma

$$\langle r^2 \rangle (t) \simeq \frac{2k_B T}{\bar{k}_0} \left[1 + \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_0} \langle R^2 \rangle \right] \left[1 - \exp \left(-\bar{k}_0 \int \beta(t') dt' \right) \right]. \quad (3.82)$$

La expresión de $\langle R^2 \rangle$ se puede obtener directamente de 3.81

$$\langle R^2 \rangle (t) = 3\lambda^2 + 3\lambda^2 \Psi \tan \left[U_0 \frac{\Psi}{\lambda^2} \int \xi(t') dt' - \arctan \Psi^{-1} \right], \quad (3.83)$$

donde $\Psi = (2k_B T / 3U_0)^{1/2}$. Desarrollando la tangente a primer orden, encontramos que

$$\langle R^2 \rangle (t) = 3\lambda^2 \left[1 - \Psi \arctan \left(\frac{1}{\Psi} \right) \right] + 3\Psi^2 U_0 \int \xi(t') dt'. \quad (3.84)$$

En general, las funciones de memoria siguen leyes de potencias, por lo que la expresión final para el desplazamiento cuadrático medio de partículas coloidales embebidas en fluidos complejos que forman estructuras tipo red, es:

$$\langle \Delta r^2 \rangle(t) = \frac{6k_B T}{k_0} \left[1 + \frac{k_1}{k_0} \left(9\lambda^2 \left[1 - \Psi \arctan \left(\frac{1}{\Psi} \right) \right] + 9U_0 \Psi^2 \tau_R^2 \left[\left(\frac{t}{\tau_R} \right)^\beta - \left(\frac{t_{0,R}}{\tau_R} \right)^\beta \right] \right) \right] \left[1 - \exp \left[-k_0 \tau_r^2 \left(\left(\frac{t}{\tau_r} \right)^\alpha - \left(\frac{t_{0,r}}{\tau_r} \right)^\alpha \right) \right] \right] \quad (3.85)$$

donde α y β son los exponentes de las funciones de memoria y $t_{0,R}$ y $t_{0,r}$ son tiempos de corte en dichas funciones.

3.7. En Resumen

En este capítulo analizamos la teoría de polímeros. Empezamos por el caso diluido, modelando el polímero como una cadena de N partículas unidas por resortes en movimiento Browniano. El análisis de la dinámica de dicho polímero se puede realizar ya sea con la ecuación de Langevin o con la ecuación de Smoluchowski, puesto que ambos tratamientos son equivalentes. El caso más sencillo analizado es el del modelo de Rouse, en el que no se toma en cuenta la interacción hidrodinámica entre elementos del propio polímero mediado por el disolvente. Si se incluyen dichas interacciones, llegamos al modelo de Rouse-Zimm. Además podemos agregar interacción de volumen excluido, que evita que el polímero se trasape entre sí. El espectro viscoelástico en cualquiera de los modelos comparte algunas características: a frecuencias bajas los módulos siguen leyes de potencia: $G'(\omega) \sim \omega^2$ y $G''(\omega) \sim \omega$. A frecuencias altas, también siguen leyes de potencia, con un exponente que varía de modelo a modelo. Para el caso más general, ambos módulos tienen un exponente de $5/9$.

Para el caso de una suspensión concentrada, la dinámica del polímero se ve afectada por la presencia de otros polímeros adyacentes. En este régimen, el problema se puede tratar con la imagen de un tubo. El polímero está limitado a moverse dentro de un tubo de cierto radio y forma, movimientos fuera del tubo violan las constricciones topológicas creadas por sus vecinos. Debido a esto, el movimiento del polímero es de reptación. A tiempos cortos, dichas constricciones no afectan la conformación del polímero, por lo que tiene una dinámica tipo Rouse. A tiempos mayores, el modelo de reptación afecta la dinámica del polímero, resultando en un amplio espectro de tiempos de relajación.

También analizamos el caso de un polímero viviente, en el que además existen procesos de rompimiento-recombinación. Estos procesos afectan los espectros viscoelásticos a frecuencias bajas, encontrando una relajación monoexponencial, es decir, un único tiempo en el espectro de relajación. A frecuencias altas, donde los tiempos característicos son tan pequeños que los procesos de rompimiento-recombinación no han empezado, los espectros siguen las mismas leyes de potencias que en el modelo de Rouse.

La idea del tubo se puede modificar para el caso de polímeros semiflexibles, dando lugar a predicciones teóricas del espectro viscoelástico en un amplio intervalo de frecuencias. Un experimento de microreología también se puede analizar desde la perspectiva del movimiento Browniano de la partícula embebida en un fluido. Bajo esta perspectiva, la viscoelasticidad del medio se toma en cuenta usando funciones de memoria. Analizamos el caso de una partícula realizando difusión confinada en una caja o celda, suponiendo que el movimiento de la partícula puede describirse usando dos variables de posición, una que describe la posición de la celda y otra que caracteriza la posición de la partícula dentro de dicha celda. Este desarrollo nos arrojó una predicción teórica de difusión anómala de una partícula coloidal en un fluido complejo.

Todas estas descripciones teóricas nos serán de utilidad en el siguiente capítulo, para entender los experimentos microreológicos realizados en las distintas estructuras filiformes que forman fluidos complejos explicados con anterioridad.

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE MICROREOLOGÍA DE FLUIDOS COMPLEJOS EMBEBIDOS CON ESTRUCTURAS FILIFORMES

4.1. Micelas tubulares flexibles

Las micelas tubulares son agregados semiflexibles que se obtienen por autoensamblaje de moléculas tensioactivas, que se caracterizan por tener dos partes con diferentes afinidades, una parte hidrofóbica (normalmente una cadena hidrocarbonada) y otra hidrofílica (ó cabeza polar). El nombre de tensioactivo viene del hecho de que cuando las moléculas se organizan en una superficie disminuyen su tensión superficial, es decir, reducen el trabajo necesario para expandir la superficie. La clasificación más usual de las moléculas tensioactivas se basa en la carga de la cabeza hidrofílica y es común dividir los tensioactivos en aniónicos, catiónicos, no-iónicos y zwitteriónicos [86].

Las propiedades de una disolución acuosa para bajas concentraciones de tensioactivos son muy parecidas a las de un electrolito, sin embargo, sobre cierta concentración denominada concentración micelar crítica, las propiedades cambian, debido a la presencia de estructuras autoensambladas formadas por la necesidad que tiene la molécula tensioactiva de reducir el área de contacto del fluido con su parte hidrofóbica. Dichas estructuras van desde micelas esféricas, micelas cilíndricas, fases lamelares o estructuras bicontinuas. La morfología de las micelas se puede explicar usando un modelo geométrico, en el que el parámetro importante es el llamado parámetro de empaquetamiento $p = v/a_0l_c$, donde v representa el volumen que ocupa una molécula tensioactiva, a_0 el área efectiva que le corresponde a una cabeza hidrofílica y l_c la longitud de la cola hidrofóbica, como se indica en la fig. 4.1. La morfología preferida que forman las moléculas tensioactivas depende del parámetro p . Para micelas tubulares el parámetro de empaquetamiento se encuentra comprendido entre $1/3$ y $1/2$. Dicha razón se puede cambiar para un sistema determinado cambiando temperatura, pH, intensidad de la fuerza iónica, entre otras propiedades físicas del sistema. Al variar estas condiciones físico-químicas se puede cambiar la interacción entre las cabezas polares o entre las colas hidrocarbonadas, produciendo un nuevo parámetro p que determinará la geometría preferida de los agregados micelares.

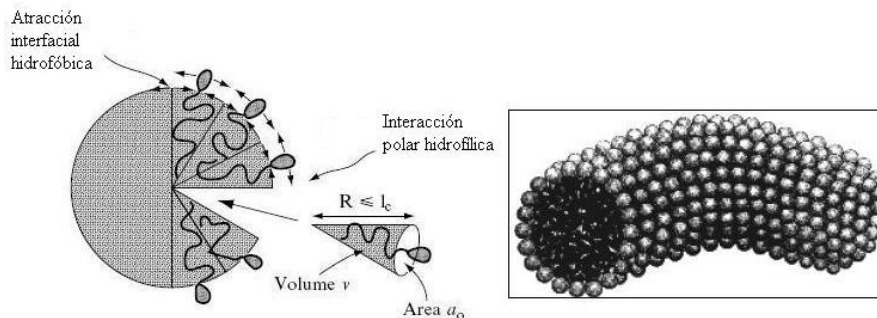


FIGURA 4.1: Esquema de las variables del parámetro de empaquetamiento p para sistemas de moléculas de tensioactivos. También se muestra un segmento de una micela tubular flexible [86].

A cada micela tubular se le atribuye una energía extra asociada a mantener sus extremos con una curvatura mayor que el resto de su estructura, por lo que resulta energéticamente favorable unir dos micelas para formar una sola. Por el contrario, esta unión es entrópicamente desfavorable, pues donde antes había dos micelas, ahora sólo hay una, lo que disminuye el número de estados configuracionales que tiene la solución polimérica. El equilibrio de los agregados de micelas tubulares se debe a la competencia de éstos dos procesos por lo que a éstos sistemas se les suele llamar polímeros vivientes [1]. Además, debido al equilibrio termodinámico entre los tensioactivos en disolución y los que forman parte de la micela, se rompen y recombinan continuamente [87, 88, 89].

En relación a la dinámica de estos sistemas, las disoluciones de micelas tubulares flexibles presentan comportamiento viscoelástico. En la fig. 4.2 se muestran el módulo viscoso y el módulo de almacenamiento de una disolución de micelas tubulares flexibles [69]. Una propiedad única de este tipo de sistemas es que a tiempos largos presentan un único tiempo de relajación, por lo que el espectro viscoelástico a frecuencias bajas sigue lo predicho por las ecuaciones 3.62 del capítulo 3. De hecho, la presencia de un espectro viscoelástico con un único tiempo de relajación se asocia con la presencia de micelas tubulares flexibles.

Recientemente, D. López-Díaz *et al.* estudiaron una mezcla de un tensioactivo zwitteriónico, N-tetradecil-N,N-dimetil-3-amonio-1-propanosulfonato (TDPS) y uno iónico, dodecil sulfato sódico (SDS) en disolución con cloruro de sodio [90]. El estudio que realizaron se enfocó en los efectos de dicha mezcla en las propiedades de superficie, pero encontraron que las propiedades de bulto también se veían modificadas por la presencia de estos tensioactivos. Al iniciar una estancia postdoctoral en el Laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM, D. López-Díaz encontró que, a ciertas concentraciones de los tensioactivos, la solución micelar presentaba un espectro viscoelástico característico de agregados micelares tubulares, es decir, a frecuencias bajas los espectros seguían las predicciones de un módulo de relajación monoexponencial (véase la figura 4.3). Si se elimina ω de las ecuaciones 3.62 del capítulo 3, se puede

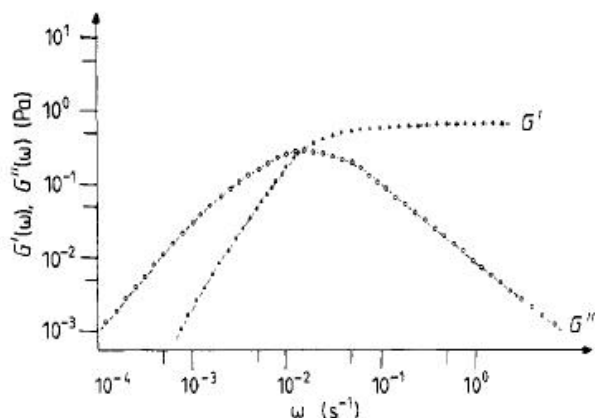


FIGURA 4.2: Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la velocidad angular para una disolución de micelas elongadas. También se muestra el ajuste de G' y de G'' usando las ecuaciones (3.62). Tomado de [69].

expresar al módulo viscoso en función del módulo elástico, lo que se conoce como diagrama Cole-Cole. El diagrama Cole-Cole perfecto de un fluido complejo con un único tiempo de relajación es un semicírculo. En un inserto de la figura 4.3 se muestra el diagrama Cole-Cole del sistema micelar SDS/TDPS/NaCl, mostrando que el diagrama Cole-Cole de dicho sistema micelar es un semicírculo. Desviaciones de dicho diagrama indican dinámicas diferentes al de reptación. D. López-Díaz también encontró que el sistema micelar SDS/TDPS presenta birrefringencia inducida por esfuerzo. En este tipo de experimentos la muestra se coloca entre polarizadores cruzados, y una espátula de laboratorio se introduce en la solución. Debido a deformación a la que se ve sometido el sistema, las micelas tubulares tienden a alinearse con la deformación, formando una región que presenta birrefringencia.

Para tener visualización del tipo de estructuras que forma el sistema micelar SDS/TDPS se usó la técnica de HAADF-TEM (high angle annular dark field - transmission electron microscopy). Esta técnica es una variación de TEM, en la cual el contraste de la imagen es proporcionado por un agente de tinción (en este caso, acetato de uranilo), además que en lugar de detectar los electrones transmitidos por la muestra, se usa un anillo, que forma cierto ángulo con respecto al haz de luz transmitido, para la detección de los electrones dispersados por la muestra. Los electrones incidentes en la muestra sufren dispersión de Rutherford debido a la nube electrónica de los elementos en la muestra. Se espera que el acetato de uranilo no penetre la estructura formada por las micelas, por lo que la técnica de HAADF-TEM proporciona contraste diferenciando las regiones con el agente de tinción y las regiones donde no hay dicho agente (en este caso, las micelas tubulares). La figura 4.4 muestra imágenes de HAADF-TEM para una muestra del sistema SDS/TDPS/NaCl a una concentración baja ($c_z = 2$ mM) donde se visualizan las micelas tubulares. La longitud de contorno de las micelas es de varios cientos de nanómetros, y su diámetro es

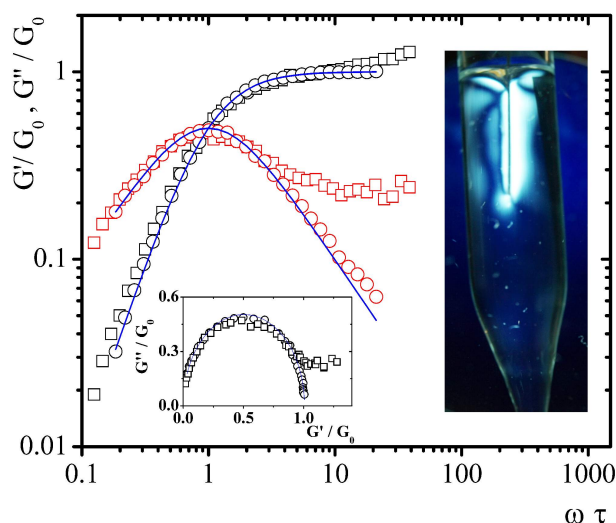


FIGURA 4.3: Ejemplo del espectro viscoelástico reducido del sistema TDPS/SDS/NaCl. Inseto de la izquierda: Diagrama Cole-Cole: Inseto de la derecha: Birrefringencia inducida por razón de corte [91].

de aproximadamente 6nm, muy cercano al largo estimado de dos tensioactivos (~ 5 nm). Todas estos experimentos proporcionan evidencia de que el sistema micelar SDS/TDPS forma micelas tubulares flexibles. Debido a que anteriormente no se conocía que este sistema formaba este tipo de agregados, en el Laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física se inició un estudio para caracterizar dicho sistema. Los resultados encontrados fueron publicados en varios artículos [91, 92, 93].

La caracterización de un sistema que forma micelas tubulares flexibles se suele dividir en dos regímenes de concentración. Por encima de cierta concentración de traslape c^* las micelas tubules se entrelazan, debajo de c^* , pero encima de la concentración micelar crítica en la que las moléculas tensioactivas empiezan a agregarse, las micelas no se entrelazan. Para caracterizan el sistema SDS/TDPS/NaCl primero detallaremos los resultados encontrados por debajo de la concentración de traslape, que se conoce como régimen diluido. Los resultados más importantes de dicho estudio se pueden encontrar en la referencia [92].

4.1.1. Régimen diluido de micelas tubulares flexibles

Como indicamos, a concentraciones menores que c^* las micelas tubulares no se traslapan. Debido a que el sistema estudiado es nuevo, es necesario determinar primero la concentración de traslape. Para esto, se usó la técnica de dispersión dinámica de luz. Como explicamos en el capítulo 2, en un experimento de DLS, las fluctuaciones temporales de la luz dispersada por la

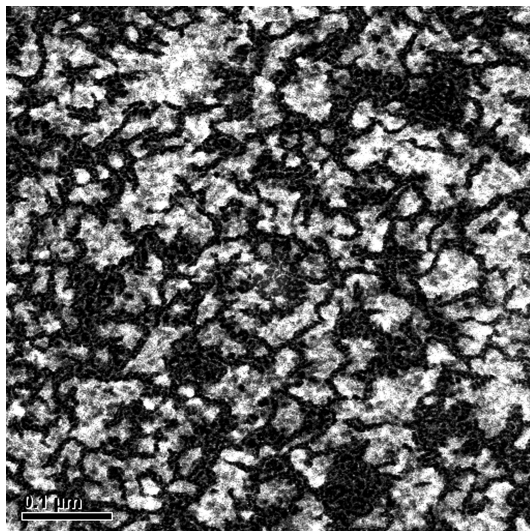


FIGURA 4.4: Imagen de HAADF-TEM que muestra la red entrecruzada de micelas tubulares en el sistema SDS/TDPS/NaCl [92].

muestra se relacionan con el movimiento de los elementos dispersores. Se encontró en estudios anteriores, que la función de correlación de la intensidad se vuelve bimodal si se incrementa la concentración de tensioactivos, aún en soluciones diluidas de micelas tubulares [94]. A concentraciones bajas, el fluido está formado por micelas tubulares que se encuentran muy separadas una de la otra, por lo que la función de correlación de la intensidad detectada por DLS se asocia al movimiento difusivo individual de las micelas. A concentraciones mayores se desarrolla un modo lento, asociado a la relajación de la red debido al entrecruzamiento de las micelas tubulares. En la figura 4.5 se muestran las funciones de correlación del sistema TDPS/SDS/NaCl a diferentes concentraciones del tensioactivo zwitteriónico (c_z) a dos diferentes razones de concentración de tensioactivos ($R=[\text{SDS}]/[\text{TDPS}]$). Estas funciones de correlación fueron medidas a un ángulo de dispersión de $\theta = 90^\circ$ a una temperatura de $T = 25^\circ\text{C}$. A c_z baja, las funciones de correlación tiene un sólo modo rápido. Si se aumenta la concentración, un modo lento o de relajación larga se desarrolla, aunque su amplitud es pequeña. Conforme la concentración de tensioactivo aumenta, el tiempo de relajación del modo rápido disminuye, en cambio, el modo lento siempre se incrementa. De estos resultados se encuentra que $c^* \sim 7 - 8 \text{ mM}$ para ambos valores de R .

De la ecuación 2.41 del capítulo 2, encontramos que la función de correlación en un experimento de DLS se puede escribir como

$$g_{(1)}(t) = \exp \left[-q^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle / 6 \right] = \exp[-\Gamma t], \quad (4.1)$$

donde $\Gamma = q^2 D$, \mathbf{q} es el vector de dispersión cuya magnitud es $4\pi n / \lambda_i \sin \theta / 2$. Aquí n es el índice de refracción de la muestra, λ_i es la longitud de onda de la luz incidente y θ es el ángulo

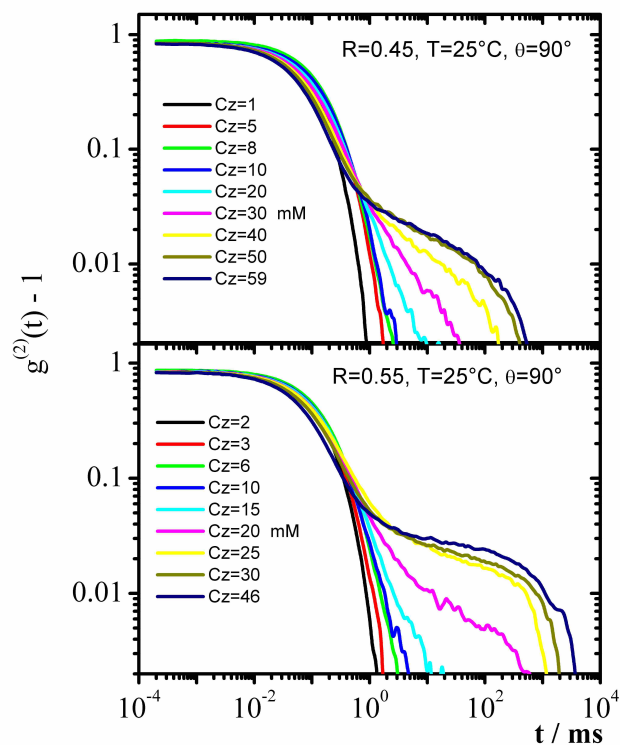


FIGURA 4.5: Funciones de correlación de intensidad de luz dispersada por muestras del sistema SDS/TDPS/NaCl medidas por DLS a dos diferentes R 's, a diversas concentraciones [92].

de dispersión. Esto suponiendo que la relación de Stokes-Einstein se aplica. De la ecuación 4.1 se encuentra que si se determina Γ para diversos valores de q^2 , se debería encontrar una relación lineal, donde el valor de la pendiente corresponde al coeficiente de difusión colectivo D . En la figura 4.6 se muestra Γ del tiempo de relajación rápido de la función de correlación de la intensidad en función de q^2 para diversos valores de c_z .

De la pendiente de los ajustes de la figura 4.6 se pueden calcular los coeficientes de difusión colectivo en función de la concentración. Los resultados se muestran en la figura 4.7. El crecimiento micelar asociado con el incremento en la concentración de tensioactivo produce una disminución en el coeficiente de difusión, hasta una concentración similar a c^* , donde las micelas se superponen. Por encima de esta concentración, la dependencia temporal de las fluctuaciones de concentración se describen por un mecanismo cooperativo [71]. Como en el caso de polímeros en suspensión, para concentraciones en el régimen semidiluido, D es independiente del largo de las micelas, y escala con el tamaño de malla ξ en una relación tipo Stokes-Einstein. Por esto, D debería incrementarse si se aumenta la concentración, como se aprecia en la figura 4.7. Los valores estimados de c^* usando las funciones de correlación de la intensidad coinciden con el

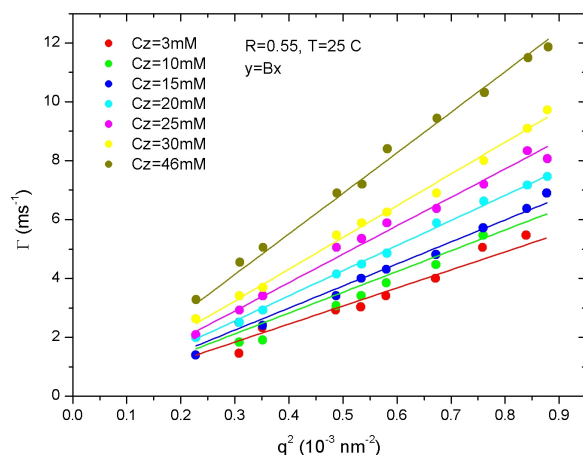


FIGURA 4.6: Γ vs q^2 para el tiempo de relajación rápida de la funciones de correlación de intensidad en el sistema SDS/TDPS/NaCl a diversas concentraciones.

mínimo de D en la curva de D vs c_z .

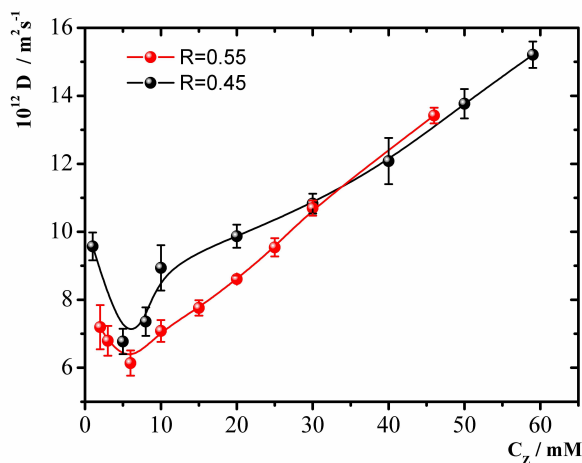


FIGURA 4.7: Coeficientes de difusión colectivos para diferentes concentraciones de TDPS, a $R = 0.55$ y $R = 0.45$. Las líneas son guías para el ojo [92].

Una vez determinada la concentración de traslape, se estudiaron las propiedades reológicas del sistema micelar SDS/TDPS/NaCl en el régimen diluido. Como indicamos anteriormente, a pesar de la concentración tan baja, nuestro sistema presenta propiedades reológicas peculiares. Para mostrar esto, realizamos experimentos de ciclos tixotrópicos. En estos ciclos, la razón de

corte se incrementa de forma continua desde $\dot{\gamma} = 0$ hasta un valor máximo y después de disminuye continuamente hasta $\dot{\gamma} = 0$. El barrido en la razón de deformación siempre es pequeña, $\ddot{\gamma} \leq 0.5 \text{ s}^{-1}$. En la figura 4.8a se muestra el esfuerzo medido en un ciclo tixotrópico para una solución micelar muy diluida ($R = 0.55$, $c_z = 2 \text{ mM}$ y $T = 25\text{C}$). El esfuerzo se incrementa casi linealmente con $\dot{\gamma}$, hasta llegar a una razón de corte crítica $\dot{\gamma}_c$. De aquí en adelante, el esfuerzo se incrementa no linealmente hasta otra región en la que de nuevo existe una relación lineal entre el esfuerzo y la razón de corte. Dentro del error experimental la curva de incremento de razón de corte y la de disminución se traslapan, encontrando que no hay histéresis, como se encontró en otros sistemas de micelas tubulares flexibles [95]. La figura 4.8b presenta la viscosidad aparente como función de la razón de corte para la curva de aumento de razón de corte del ciclo tixotrópico presentado en la 4.8a. Se observan 3 regiones similares a las encontradas en otros sistemas de micelas tubulares. En el régimen I, donde $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$, la viscosidad es sólo un poco superior a la del agua, o disminuye ligeramente al aumentar la razón de corte. En el régimen II, al incrementar la razón de corte por encima de $\dot{\gamma} = 15 \text{ s}^{-1}$ la solución engruesa (es decir, aumenta la viscosidad) hasta que se encuentra un máximo a $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$. En este caso, la viscosidad aumenta en un factor de 2. La transición a la región de engrosamiento es continua. Después del máximo, la solución adelgaza (es decir, disminuye su viscosidad) definiendo el régimen III. Las soluciones de micelas tubulares presentan reopexia, es decir que su viscosidad varía con el tiempo bajo la influencia de una misma razón de corte, como se observa en experimentos de deformación instantánea, en los que se somete el sistema a una razón de corte instantánea al tiempo $t = 0$ y se mantiene dicha razón de corte mientras se registra el esfuerzo. En experimentos de deformación instantánea cercanos a $\dot{\gamma}_c$, a concentraciones bajas de tensioactivo, la viscosidad empieza a aumentar después de un tiempo de inducción (para $c_z = 2 \text{ mM}$ es de 10 s) y el sistema requiere del orden de 100 s para llegar a una viscosidad estable (inserto de figura 4.8). El tiempo de inducción en este sistema disminuye rápidamente al incrementarse la concentración de tensioactivo, hasta el punto en que es despreciable después de 5 mM. Los fenómenos de adelgazamiento en las curvas de flujo y de tiempo de inducción en reopexia se han interpretado como el tiempo necesario para la formación de estructuras inducidas por esfuerzo [96, 97].

También se estudió la dependencia de la temperatura de las curvas de flujo para soluciones de micelas tubulares, para dos valores de R y a $c_z = 8 \text{ mM}$. Las curvas de flujo se realizaron al aumentar continuamente la razón de corte, con un barrido de razón de corte muy pequeño ($\ddot{\gamma} \leq 0.3 \text{ s}^{-1}$). Para ambos valores de R , se observó que la magnitud del engrosamiento en la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura, aunque el cambio es más dramático para $R = 0.55$. La figura 4.9 presenta el comportamiento de $\dot{\gamma}_c$ vs $1/T$ mostrando que la razón de corte crítica sigue una ley de Arrhenius. La energía de activación E_a se encontró que era $E_a \sim 85 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $R = 0.45$ y $E_a \sim 125 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $R = 0.55$.

Se pueden visualizar las estructuras inducidas por esfuerzo con un reómetro con geometría de cilindros concéntricos, también conocido como reómetro con flujo de Couette, con paredes transparentes. Dicho reómetro esta hecho de dos cilindros concéntricos de cuarzo de 50 mm de altura. El cilindro interior esta fijo y se llena con agua proveniente de un baño térmico para con-

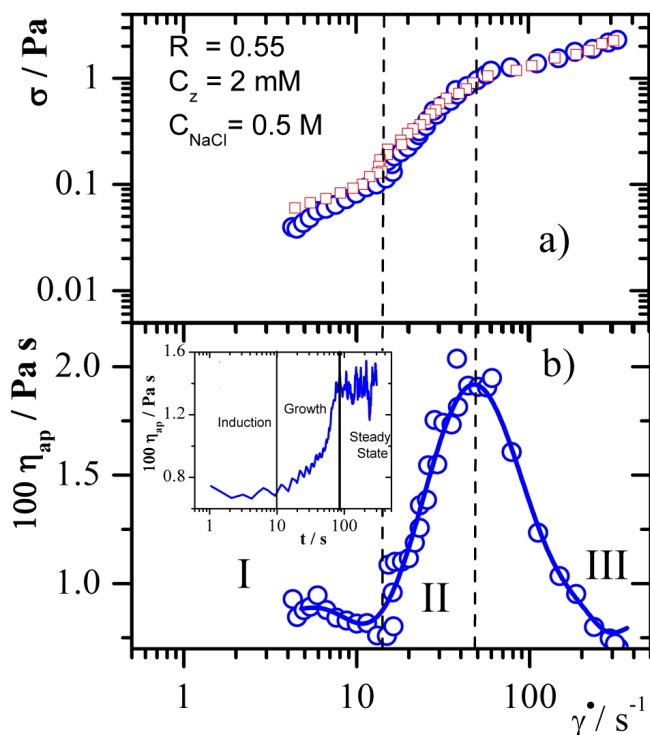


FIGURA 4.8: Curvas de flujo y viscosidad para soluciones de micelas tubulares. a) Esfuerzo en función de razón de corte para un ciclo tixotrópico (curva de aumento \circ , curva de disminución \square). b) Viscosidad aparente de la curva de flujo en a), las líneas son guías para el ojo. Inseto: Viscosidad aparente para un experimento de deformación instantánea para una razón de corte de $15 s^{-1}$ [92].

trol de temperatura. El cilindro externo rota sobre colchones de aire y la razón de deformación se controla con un motor DC. El gap formado entre cilindros es de 2.5 mm. Una sección del gap puede visualizarse usando una combinación de lentes esféricas y cilíndricas que forman una hoja de luz incidente perpendicularmente al flujo. La sección del gap iluminado es visualizado con una cámara de video. La figura 4.10 presenta imágenes de la luz dispersada por una solución micelar ($R = 0.55$, $c_z = 2$ mM, $[NaCl] = 0.5$ M y $T = 25^\circ C$) sometida a un experimento de curva de flujo. Estas imágenes dan evidencia directa de la formación de las estructuras inducidas por esfuerzo. Estas estructuras han sido observadas en otros sistemas (véase [92]). La luz dispersada por la solución revela fluctuaciones en la constante dieléctrica debido a fluctuaciones en densidad y en el parámetro de orden nemático. Imágenes de la solución al aumentar la razón de corte se muestran en la parte inferior de la figura 4.10. La luz dispersada por la muestra es homogénea a lo largo del gap desde $\dot{\gamma} = 0$ hasta que el sistema alcanza la razón de corte crítica $\dot{\gamma}_c \sim 15 s^{-1}$. Toda esta región corresponde a la región I en la figura 4.8. Cuando el sistema alcanza $\dot{\gamma}_c$ se

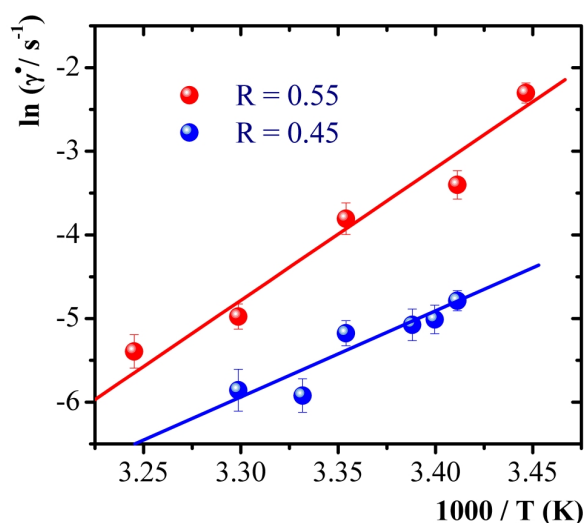


FIGURA 4.9: $\dot{\gamma}_c$ como función de $1/T$ y mejores ajustes lineales para $R=0.45$ y $R=0.55$ [92].

forman bandas oscuras y brillantes de forma irregular. Las bandas brillantes corresponden a las estructuras inducidas por esfuerzo y las bandas oscuras al fluido sin estructura. Las bandas de las estructuras inducidas por esfuerzo se vuelven más brillantes al alcanzar el régimen III y muestran grandes fluctuaciones de forma. Las imágenes del experimento de disminución de razón de corte se muestran en la parte superior de la figura 4.10, mostrando que las estructuras se observan claramente en el gap hasta que se alcanza la razón de corte crítica, donde las estructuras desaparecen. Esto confirma que el sistema no presenta histéresis. Este comportamiento es diferente al de otros sistemas, en lo que las estructuras permanecen en el proceso de disminución de razón de corte prácticamente hasta $\dot{\gamma} = 0$ [98].

4.1.2. Régimen semi-diluido de micelas tubulares flexibles

Como indicamos anteriormente, el sistema en estudio SDS/TDPS/NaCl presenta todas las características de un sistema de micelas tubulares flexibles, como son la presencia de las 3 regiones indicadas en la figura 4.8, la presencia de birrefringencia inducida por esfuerzo y un único tiempo de relajación a frecuencias bajas en el espectro viscoelástico. Además, con la técnica de HAADF-TEM se obtuvo evidencia directa de la formación de una red micelar tubular. En la sección anterior se presentaron los resultados de un estudio en el régimen diluido del sistema en cuestión, en particular se determinó la concentración de traslape, que marca la transición entre el régimen diluido y el semidiluido, en el que las micelas se interpenetran formando una estructura tipo malla.

En el laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM se realizó un

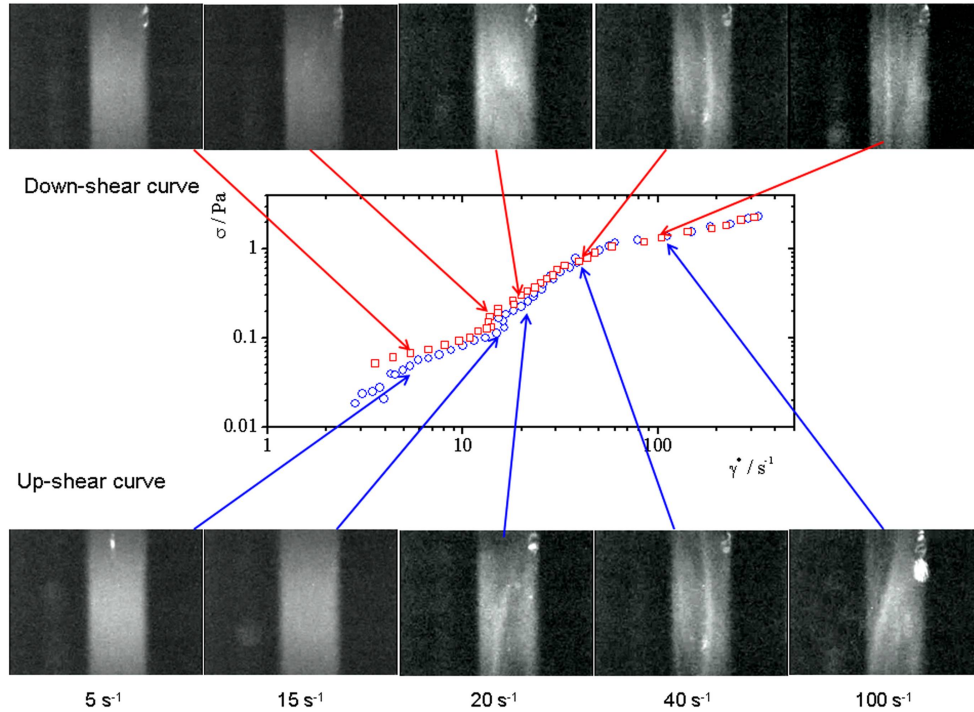


FIGURA 4.10: Imágenes de la luz dispersada por una solución micelar en el régimen diluido en un reómetro tipo Couette, mostrando la presencia de estructuras inducidas por esfuerzo [92].

estudio reológico mecánico del sistema micelar SDS/TDPS/NaCl [91]. En este estudio, a partir del espectro viscoelástico, se determinó G_0 y τ del modelo modificado de reptación para polímeros vivientes (véase ecuación 3.62). En la figura 4.11 se muestra el comportamiento de G_0 y de τ como función de la concentración de sal para soluciones semi-diluidas del sistema SDS/TDPS/NaCl. Añadir sal produce un pequeño incremento en G_0 hasta llegar a una meseta. Los valores de G_0 varían dependiendo de R . Los valores del tiempo de relajación τ presentan un gran pico a cierta concentración de sal, en especial para $R = 0.65$ (con un valor de $\tau = 819 \pm 45$ s) y para $R = 0.55$ (valor máximo de $\tau = 76 \pm 10$ s). Los valores del tiempo de relajación son mucho mayores que los encontrados en otros sistemas [99, 100, 101]. A valor constante de concentración de tensioactivo, tiempos de relajación indican micelas tubulares más largas [68]. El valor de L_c está determinado por un balance entre la energía de los finales de la micela, y la entropía de mezclado: a los extremos de las micelas tubulares se les asocia una energía mayor debido a tener una mayor curvatura que la curvatura espontánea del sistema, por lo que esta energía tiende a formar micelas más largas, por el contrario, la formación de una sola micela disminuye el número de estados configuracionales del sistema micelar. Agregar sal aumenta la energía de los extremos micelares, al cambiar la interacción de las cabezas polares de los tensioactivos,

produciendo una diferente curvatura espontánea, por lo que las micelas tienden a crecer linealmente, aumentando con esto el tiempo de relajación [91]. Después del máximo, el tiempo de relajación disminuye de nuevo. Una explicación a dicho fenómeno se relaciona con otros tipos de mecanismos de relajación de la red micelar, un lugar de sólo el de reptación y recombinación/rompimiento. En dichos mecanismos se forman uniones temporales entre micelas, por lo que los mecanismos de relajación del sistema micelar son asociados al deslizamiento de dichas uniones y a su carácter temporal. Estos mecanismos explicarían la disminución en el tiempo de relajación observado después del pico en la figura 4.11 y que también se pueden observar en desviaciones en un diagrama Cole-Cole (véase por ejemplo la figura 4.3) por lo que el sistema ya no tiene un único tiempo de relajación [102, 103].

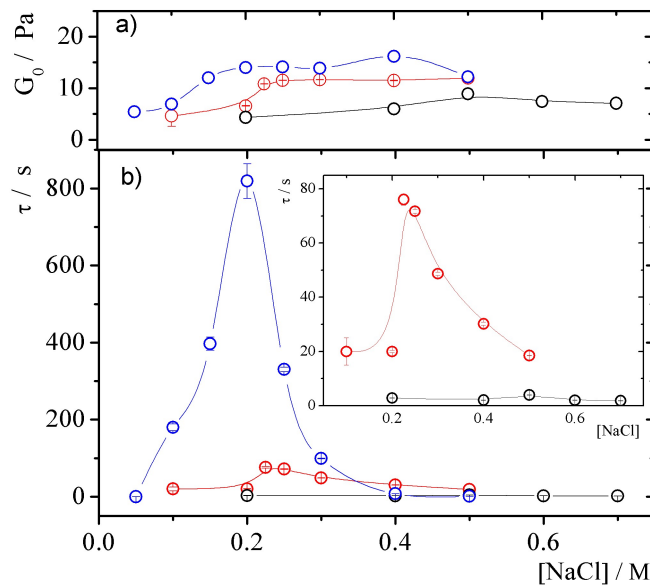


FIGURA 4.11: *Parámetros reológicos en función de la concentración de sal para diferentes valores de R obtenido por reología mecánica. a) G_0 vs $[\text{NaCl}]$. b) τ vs $[\text{NaCl}]$. $R = 0.45$, \circ ; $R = 0.55$, \circ y $R = 0.65$, \circ . El inserto en b) muestra los tiempos de relajación sólo para $R = 0.55$ y $R = 0.65$. Todas las muestras son a $T = 25^\circ\text{C}$ y a $c_z = 46 \text{ mM}$. Tomado de [91].*

Otro fenómeno interesante encontrado en las soluciones de micelas tubulares en el régimen semidiluido es el de formación de bandas. Este fenómeno se encuentra al realizar experimentos de curvas de flujo como los mostrados en la figura 4.12, donde se muestra el esfuerzo en función de la razón de corte para experimentos con razón de corte controlado (en el que se impone una razón de corte determinada y se mide el esfuerzo) o a esfuerzo controlado (determinando la razón de corte que produce una respuesta del sistema con cierta magnitud del esfuerzo) a 2 diferentes concentraciones. En ambas muestras las curvas de flujo con razón de corte controlado

se componen de dos regiones estables correspondientes a fluidos con mayor y menor viscosidad separadas por una meseta en el esfuerzo, que se extiende entre dos razones de corte $\dot{\gamma}_1$ y $\dot{\gamma}_2$, donde el último es hasta 2 ordenes de magnitud mayor que el primero. A lo largo de la meseta el fluido es inhomogéneo presentando 2 bandas bien definidas que se pueden visualizar usando el reómetro de paredes transparentes usando en la sección anterior al visualizar las estructuras inducidas por esfuerzo en el régimen diluido [91]. Dichas bandas se relacionan con la formación de dos regiones macroscópicas separadas por una pequeña región de grosor finito. Una región fluye a mayor razón de corte presentando birrefringencia, asociada a un fluido mas ordenado y con mayor dispersión de luz debido a fluctuaciones del vector de orden nemático. La segunda región esta hecha de un fluido isotrópico, que fluye a menor razón de corte. La formación de bandas se considera como una inestabilidad mecánica consecuencia de la curva constitutiva multivaluada, requiriendo la separación del fluido en bandas, cada una mostrando diferente razón de corte [104, 105]. A razones de corte bajas, el fluido parece newtoniano con alta viscosidad, pero al acercarse a $\dot{\gamma}_1$ el fluido adelgaza. Dicho adelgazamiento se relaciona con orientación de las micelas con respecto a la dirección de flujo, aun y cuando el fluido es todavía homogéneo. La meseta no es completamente horizontal, sino que presenta una pequeña pendiente. Cerca de $\dot{\gamma}_1$ el fluido es esencialmente homogéneo, formándose la banda del fluido alineado y creciendo conforme crece $\dot{\gamma}$ hasta que cerca de $\dot{\gamma}_2$ esta formado completamente por el fluido alineado. Bajo esfuerzo controlado, la razón de corte cambia abruptamente $\dot{\gamma}_1$ a $\dot{\gamma}_2$. Experimento de deformación instantánea también se realizaron en este sistema y se presentan en los inserto de la figura 4.12. Para razones de corte menores que $\dot{\gamma}_1$ la viscosidad de equilibrio se alcanza a tiempos entre 10 s y 100 s según la concentración, con un crecimiento monotónico en el tiempo de la viscosidad y con pocas fluctuaciones. Para razones de corte en la meseta, se encuentra un aumento súbito de la viscosidad, pero la viscosidad relaja hasta alcanzar el valor de equilibrio. Al parecer esto es causa del tiempo finito de formación de las bandas. A razones de corte mayores que $\dot{\gamma}_2$ la respuesta del esfuerzo está dominada por grandes fluctuaciones, indicando que el fluido completamente alineado es inestable [91].

4.1.3. Microreología de micelas tubulares flexibles

Con los resultados de las secciones anteriores se determinó que el sistema SDS/TDPS/NaCl forma micelas tubulares, y que presenta fenómenos similares a los encontrados en otros sistemas, como es formación de estructuras inducidas por esfuerzo en el régimen diluido y formación de bandas en el semidiluido, en el que el fluido completo esta formado por una red entrecruzada, presentando un único tiempo de relajación a frecuencias bajas. En el presente trabajo se realizó un estudio microreológico del sistema SDS/TDPS/NaCl, con el objetivo de explicar algunos de los fenómenos encontrados, relacionándolos con las longitudes características del sistema micelar. Los resultados presentados en esta sección se pueden encontrar en la referencia [93].

Recientemente se han realizado varios estudios de microreología basada en DWS de micelas tubulares. El primero realizado fue por vanZanten y Rufener, mostrando que el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de

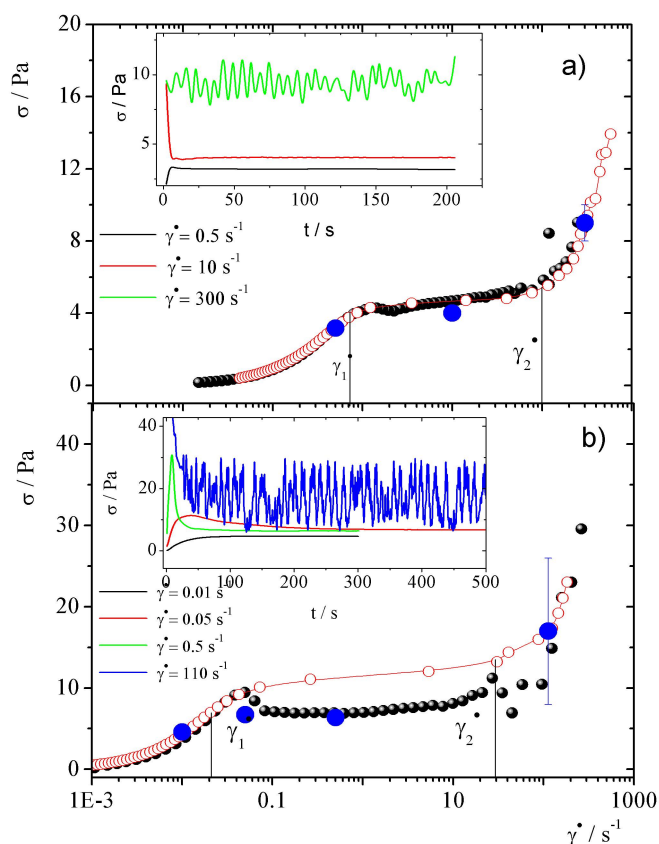


FIGURA 4.12: Curvas de flujo bajo razón de corte controlada, \bullet , bajo esfuerzo controlado, \circ y valores medios de esfuerzo para experimentos de deformación instantánea, \bullet para $T = 25^\circ C$. a) $R = 0.45$, $c_z = 40$ mM, $[NaCl] = 0.5$ M y b) $R = 0.55$, $c_z = 46$ mM, $[NaCl] = 0.4$ M. Inserto: dependencia del esfuerzo con el tiempo en experimentos de deformación instantánea. Tomado de [91].

partículas de poliestireno embebidas en soluciones de bromuro de cetiltrimetilamonio y Bromuro de potasio se puede describir como el movimiento Browniano de partículas en un fluido de Maxwell (es decir, con un sólo tiempo de relajación) [106]. Otros trabajos se han hecho en otros sistemas micelares, encontrando que las medidas microreológicas usualmente tienen resultados similares que las de reología mecánica, pero extendiendo el intervalo de frecuencias accesible en el espectro viscoelástico, además que se han determinado algunas de las longitudes características de la red micelar bajo ciertas condiciones físico-químicas [107, 81, 52, 73, 108, 109]. Nuestro estudio es el primero cuyo objetivo es entender las propiedades reológicas de un sistema de micelas tubulares flexibles, en este caso el sistema nuevo SDS/TDPS/NaCl, en un amplio intervalo de condiciones físico-químicas.

La figura 4.13 muestra un $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ típico de partículas de 800 nm de diámetro embebida en una solución micelar de SDS/TDPS/NaCl en aproximadamente 7 ordenes de magnitud en el tiempo, obtenido con el procedimiento descrito en el capítulo 2. La curva del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ es resultado de la inversión numérica de la ecuación 2.58 del capítulo 2, en el que la función de correlación de la intensidad es resultado de un experimento de DWS directo. La función de correlación obtenida experimentalmente se muestra en el inserto de la figura 4.13. Se realizó un ajuste al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ obtenido usando el modelo de Bellour (ecuación 3.72 del capítulo 3), con parámetros libres α , D_m , D_0 y δ . Se observan 3 regímenes de movimiento, que parece se comparten en todas las soluciones micelares reportadas en la literatura [52, 73, 108]. A tiempos cortos se encuentra un movimiento difusivo con constante de difusión D_0 . La meseta representa un atrapamiento en una región cercana a una posición de equilibrio, en el que el tamaño de caja δ se relaciona con el tamaño de la malla ξ y de aquí con el módulo elástico G_0 , como lo indica la ecuación 3.63 del capítulo 3. A tiempos largos la partícula puede escapar debido a procesos de rompimiento recombinación de las micelas. Todas las curvas del sistema SDS/TDPS/NaCl, no importando la concentración de sal, la relación de las concentraciones R y la concentración de tensioactivo c_z comparten estos 3 regímenes.

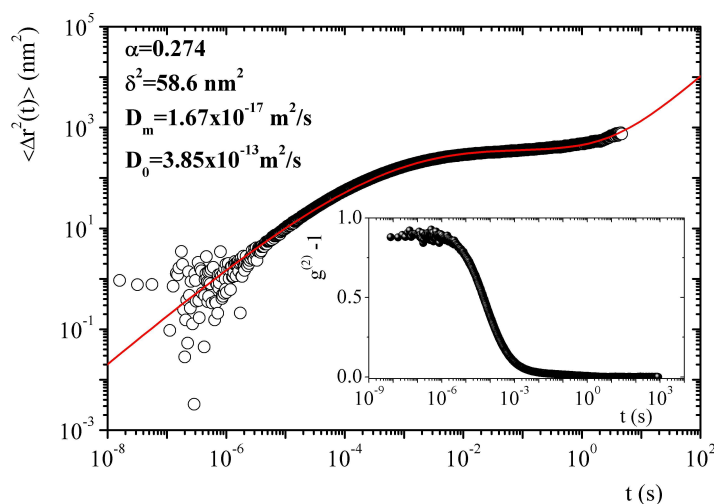


FIGURA 4.13: $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ típico obtenido por DWS de una solución micelar del sistema SDS/TDPS/NaCl ($c_z = 46 \text{ mM}$, $R = 0.45$ y $T = 25^\circ\text{C}$) con partículas de poliestireno de 800 nm a una fracción de llenado de 0.0175 (\circ). También se muestra el mejor ajuste al modelo de Bellour (—) y los valores de dicho ajuste [93].

La figura 4.14 resume los valores de los parámetros del ajuste de Bellour (δ , D_0 , D_m , α) del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de microesferas dispersadas en diferentes soluciones de micelas tubulares, donde se varía R , $[\text{NaCl}]$ y c_z a diferentes temperaturas. Para el caso del estudio variando la concentración se usaron partículas de 2 micras, debido a que a concentraciones bajas el tamaño de la

caja formada por las micelas es grande, requiriendo una partícula de mayor tamaño para que la partícula interactúe con las micelas. En los otros estudios, se usaron partículas de 800 nm. Se puede ver de la primera gráfica de la figura 4.14 que D_0 no se ve afectado de gran manera cuando la concentración o la temperatura cambian. Los valores medidos están cercanos al valor del coeficiente de difusión de partículas esféricas en agua a $T = 25^\circ C$, ($D_0 = 5.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/s$ para partículas de 800 nm y $D_0 = 2.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/s$ para partículas de $2 \mu\text{m}$). No se pueden realizar mediciones de D_0 de partículas sólo en agua con sal debido a que la cantidad de sal agregada es importante, por lo que se podrían formar clusters de partículas. La segunda gráfica de la figura 4.14 nos da un estimado del desplazamiento cuadrático medio de partículas en la caja formada por micelas tubulares, usando el valor de la meseta en el modelo de Bellour $6\delta^2$. El tamaño de caja es mayor para las partículas de menor tamaño, puesto que estas requieren moverse una mayor distancia para interactuar con la caja, y usualmente se incrementa al aumentar la temperatura. Comparativamente el valor promedio de $6\delta^2$ es menor que en otros sistemas micelares, lo que provocará diferencia en las propiedades reológicas, ya que $6\delta^2$ está relacionado con G_0 . La última gráfica de la figura 4.14 muestra el coeficiente de difusión a tiempos largos para las microesferas embebidas en el fluido micelar. D_m esta relacionado con la viscosidad macroscópica del fluido complejo η_m a través de $D_m = k_B T / 6\pi\eta_m a$. D_m aumenta con la temperatura puesto que η_m disminuye siguiendo un comportamiento tipo Arrhenius. La dinámica de las microesferas el inicio de la meseta muestran un amplio espectro de relajación, como lo muestran los valores relativamente bajos del parámetro α del modelo de Bellour ($\alpha = 0.31 \pm 0.03$).

El espectro viscoelástico de la solución de micelas tubulares se obtiene aplicando la transformación de Laplace a las curvas del mejor ajuste a Bellour al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ obtenido experimentalmente y realizando continuación analítica ($s \rightarrow i\omega$). Un ejemplo de dicho procedimiento se muestra en la figura 4.15 donde se muestran la parte real (módulo elástico) y la parte imaginaria (módulo viscoso) del módulo complejo $G^*(\omega)$. También se muestra el espectro viscoelástico obtenido por reología mecánica. Existe un buen acuerdo entre ambas técnicas a frecuencias bajas e intermedias. En este intervalo de frecuencias, el comportamiento del fluido complejo es tipo Maxwell, en el que la relajación del esfuerzo se realiza por reptación y por rompimiento y recombinación de las micelas. En este intervalo de frecuencias se pueden usar las ecuaciones 3.62 del capítulo 3 para determinar G_0 y τ . La microreología basada en DWS puede acceder a frecuencias mayores que un reómetro mecánico. A frecuencias altas, donde las escalas de tiempo son menores que el tiempo de rompimiento τ_b los eventos de rompimiento que dan lugar al comportamiento tipo Maxwell están congelados, por lo que las micelas se pueden ver como polímeros flexibles. A escalas de tiempo menores que el tiempo de reptación τ_r la micela se ve libre, por lo que la relajación es por medio de los modos de Rouse-Zimm, y después relajará por relajación interna de segmentos individuales de Kuhn, como vimos en el capítulo 3. En este intervalo de frecuencias, $G^*(\omega)$ presenta un comportamiento de ley de potencias, $G^*(\omega) \sim \omega^\nu$ con un exponente $\nu \sim 5/9$ en el régimen de Rouse-Zimm que cambia a $\nu \sim 3/4$ donde los modos internos de doblado dominan [73]. Este cambio ocurre a una frecuencia ω_0 , que corresponde al tiempo de relajación mas corto del espectro de Rouse-Zimm y que se muestra en el inserto de la figura 4.15. Otra

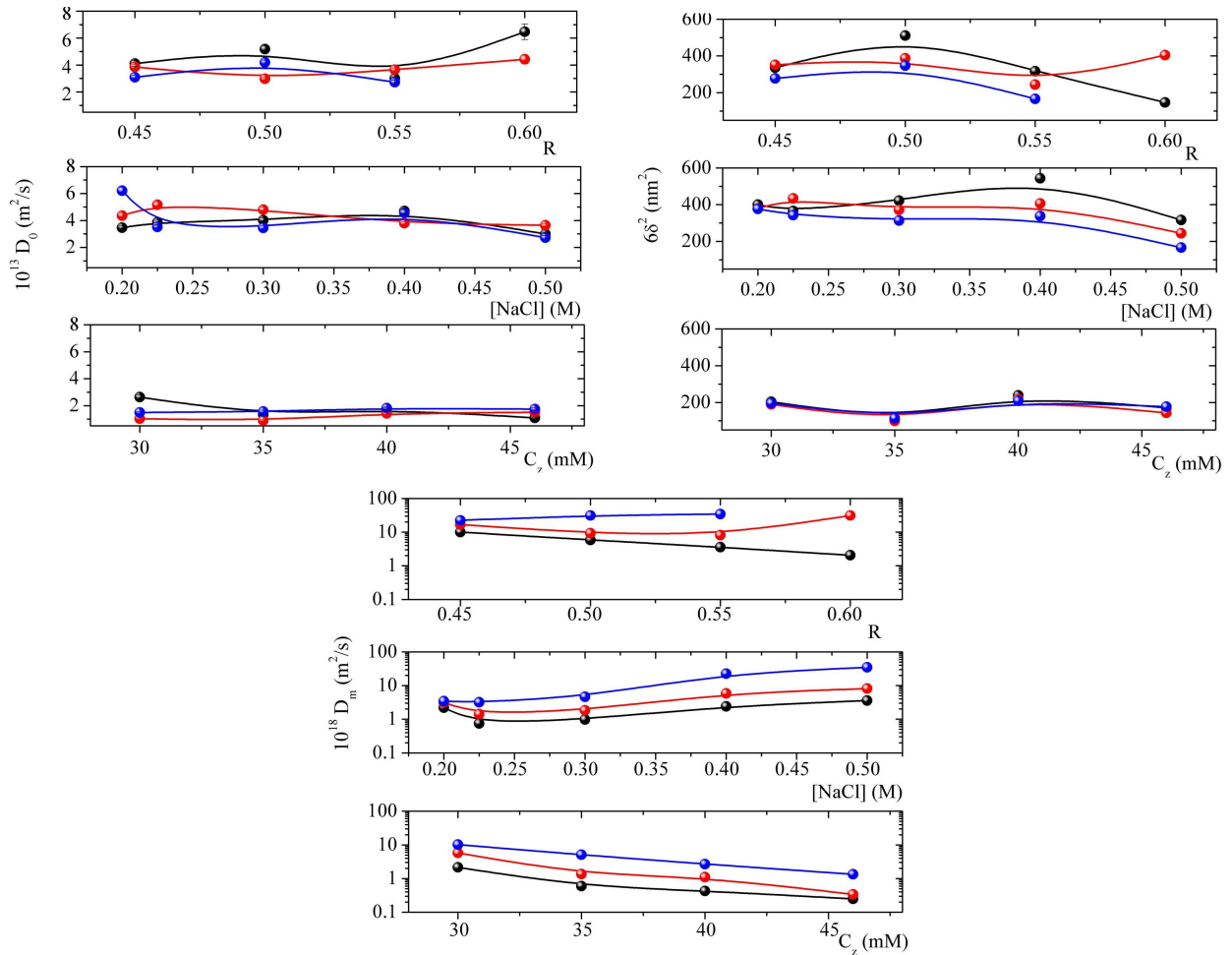


FIGURA 4.14: Coeficiente de difusión a tiempos cortos, desplazamiento cuadrático medio de las partículas en la meseta y coeficiente de difusión a tiempos largos de partículas de microesferas en soluciones de micelas tubulares a diferentes temperaturas. Panel superior: Para $c_z = 46$ mM, $[NaCl] = 0.5$ M variando R para partículas de 800 nm de diámetro. Panel de en medio: $c_z = 46$ mM, $R = 0.55$ variando la sal para partículas de 800 nm de diámetro. Panel inferior: $R = 0.55$, $[NaCl] = 0.225$ M variando c_z para partículas de 2 micras de diámetro. $T = 20^\circ C$, \bullet , $T = 25^\circ C$, \bullet , $T = 30^\circ C$, \bullet . Las líneas son guías para el ojo [93].

característica que tiene el espectro viscoelástico es la presencia de un mínimo en el módulo viscoso (G''_{min}), que se asocia con el inicio de la dinámica tipo Rouse-Zimm de las micelas tubulares flexibles, que se visualiza mejor en el espectro viscoelástico obtenido por microreología.

La figura 4.16 muestra una comparativa de mediciones de G_0 y de τ realizados con DWS contra mediciones realizadas con reología mecánica. La línea con pendiente 1 corresponde a un

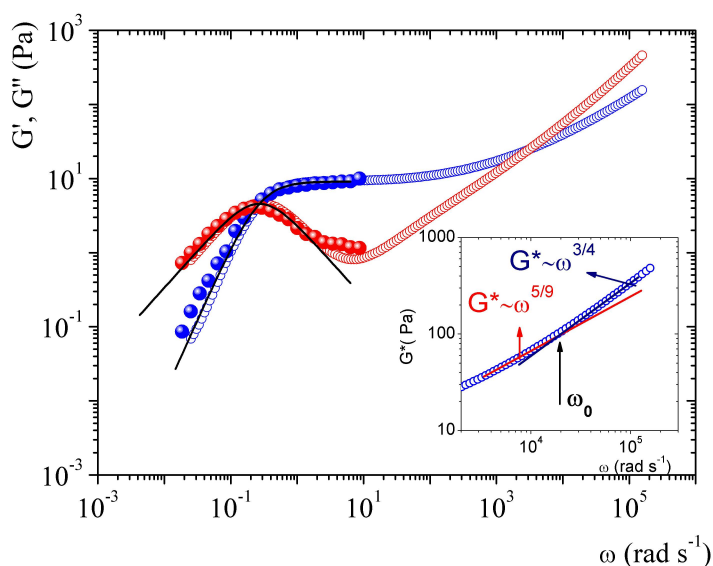


FIGURA 4.15: Espectro viscoelástico para la misma solución que en la figura 4.13. El módulo elástico se presenta en azul, y el módulo viscoso en rojo. Los símbolos llenos son los módulos obtenidos por reología mecánica y los símbolos vacíos por microreología. En negro se presenta el mejor ajuste al modelo de Maxwell. Inserto: Transición del comportamiento de ley de potencia de $G^*(\omega)$ a frecuencias altas [93].

acuerdo perfecto entre técnicas. En promedio, la diferencia entre las mediciones de DWS y las de reología mecánica es de $\sim 20\%$ para G_0 y de $\sim 35\%$ para τ . El acuerdo entre ambas técnicas es bueno, pero no excelente. Comparar medidas reológicas de diferentes métodos no es fácil porque los protocolos usados son muy importantes. En particular, modelos de reómetros, tipos de geometrías, parámetros de dichas geometrías, preparación de muestras e incluso diferentes lotes de reactivos se han descrito como factores que pueden afectar las mediciones de micelas tubulares. En general mediciones con desviaciones cercanas al 10% no son extrañas de encontrar en muestras iguales medidas con la misma técnica. Todo esto se debe tomar en cuenta al comparar mediciones de DWS con reología mecánica. Otros autores han indicado que presencia de iones de sal, o sedimentación y/o agregación de partículas pueden afectar las mediciones [81, 108]. En nuestro caso, no encontramos relación entre cambios en concentración de sal o de los tensioactivos con las diferencias entre mediciones microreológicas y mecánicas, además que siempre se realizó visualización directa de la solución micelar con un microscopio óptico para asegurarnos que no había agregación de partículas.

Como indicamos anteriormente, la técnica de microreología basada en DWS permite medir el espectro viscoelástico a frecuencias mayores que las de cualquier reómetro mecánico. Con esta información podemos estimar las longitudes características de la red formada por micelas tubulares, como son la longitud de persistencia l_p , la longitud de contorno L_c , el tamaño de malla

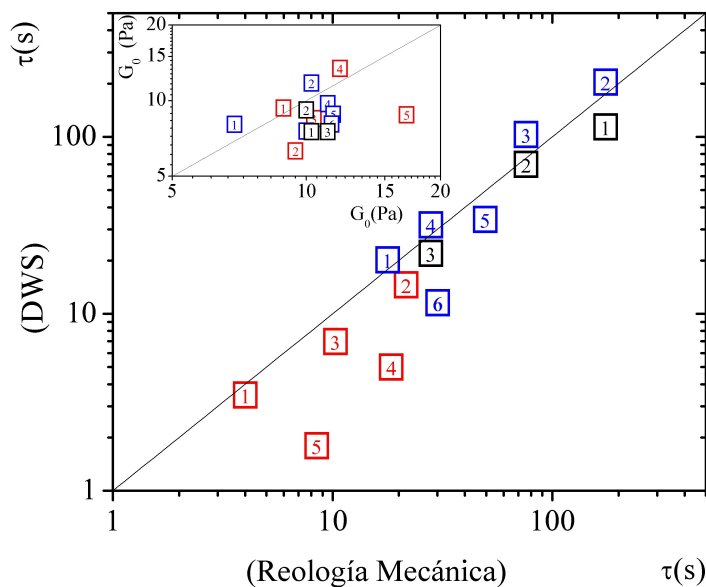


FIGURA 4.16: Comparación entre mediciones reológicas basada en DWS y mecánicas. Figura principal para τ y en el inserto para G_0 . Experimentos variando R (cuadrados rojos) a $C_z = 46$ mM y $[NaCl] = 0.5$: 1, $R = 0.45$, $T = 25$; 2, $R = 0.5$, $T = 20$; 3, $R = 0.5$, $T = 25$; 4, $R = 0.55$, $T = 25$; 5, $R = 0.6$, $T = 25$. Experimentos variando $[NaCl]$ (cuadrados azules) a $C_z = 46$ mM, $R = 0.55$: 1, $[NaCl] = 0.2$ y $T = 25$; 2, $[NaCl] = 0.225$, $T = 20$; 3, $[NaCl] = 0.225$, $T = 25$; 4, $[NaCl] = 0.225$, $T = 30$; 5, $[NaCl] = 0.3$, $T = 25$; 6, $[NaCl] = 0.4$, $T = 25$. Experimentos variando T (cuadrados negros) at $C_z = 46$ mM, $R = 0.45$, y $[NaCl] = 0.5$: 1, $T = 20$; 2, $T = 25$; 3, $T = 30$. T en $^{\circ}C$ y $[NaCl]$ en concentración molar [93].

ξ y la longitud de entrecruzamiento l_e , usando las ecuaciones explicadas en en capítulo 3 (de la ecuación 3.63 hasta la ecuación 3.66). En la figura 4.18 se muestra el efecto de R en las longitudes características del sistema micelar SDS/TDPS/NaCl, con $c_z = 46$ mM y $[NaCl] = 0.25$ M. l_e , ξ y l_p son casi insensibles al cambio en R . Los valores de l_e encontrados en nuestro sistema ($l_e \sim 35 \pm 5$ nm) no están muy alejados de los encontrados por otros autores en otros sistemas usando otras técnicas (véase [110]) o usando microreología basada en DWS (ref [52, 73, 108]). El valor del tamaño de la malla $\xi \sim 75$ nm es más grande que en otros sistemas estudiados, pero es probable que sea debido a la comparativamente baja concentración usada. La longitud de entrecruzamiento estimada ($l_e \sim 150$ nm) es un poco más grande que las encontrada en otros sistemas [93]. En la figura 4.17b muestra el cambio de L_c conforme R y T varían. Si se incrementa T , L_c disminuye, debido a que la contribución entrópica induce micelas mas pequeñas. Es importante notar el pico que hay en L_c en $0.50 < R < 0.55$ para todas las temperaturas. Para comparar, incluimos el comportamiento de τ vs R obtenido por David Lopez-Diaz *et al* [91] a $T = 25^{\circ}C$. En dicha curva, también se presenta un pico en τ alrededor de $R = 0.55$, muy

próximo al pico en L_c . El máximo no coincide perfectamente, sin embargo es importante notar que las líneas mostradas son solo guías, por lo que hay cierta incertidumbre de la localización del máximo. A concentración de tensioactivo constante, valores más grandes de τ significan longitudes de contorno mayores (véase por ejemplo [68, 69]), por lo que el resultado de L_c verifica dicha predicción teórica. Las longitudes de contorno encontradas son mayores a las que han sido reportadas en otros trabajos [52, 108, 109].

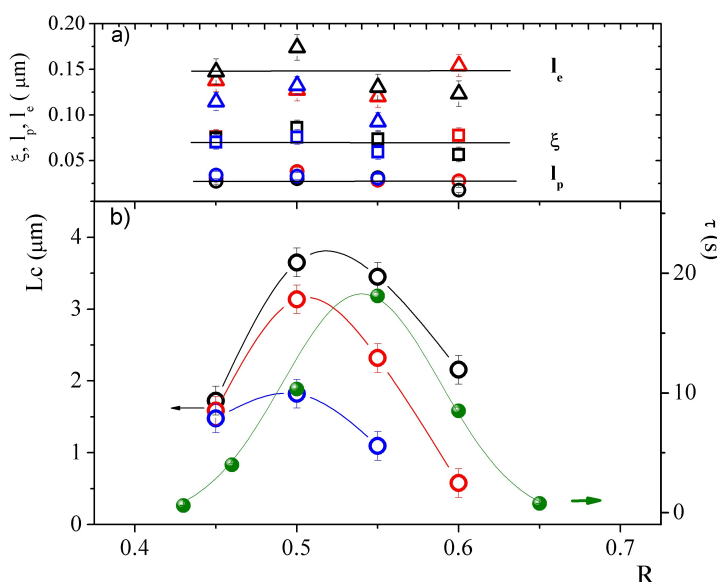


FIGURA 4.17: Distancias características del sistema micelar SDS/TDPS/NaCl para diferentes valores de R y a diferentes temperaturas, $T = 20^\circ\text{C}$, \circ , $T = 25^\circ\text{C}$, \circ , $T = 30^\circ\text{C}$, \circ , a $c_z = 46 \text{ mM}$ y $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ M}$. Tiempos de relajación a $T = 25^\circ\text{C}$ se muestra por comparación. Líneas son guías para el ojo [93].

En la figura 4.18 se muestran los espectros viscoelásticos obtenidos a $R = 0.6$ variando la temperatura. Las curvas a $T = 20^\circ\text{C}$ y a $T = 25^\circ\text{C}$ muestran las mismas características del espectro de micelas tubulares flexibles, aunque el espectro viscoelástico a $T = 25^\circ\text{C}$ no muestra una meseta definida en el módulo viscoso a frecuencias intermedias. Sin embargo, a $25^\circ\text{C} < T < 30^\circ\text{C}$ el espectro cambia completamente, puesto que a $T = 30^\circ\text{C}$ no hay evidencia de atrapamiento de la partícula en la red micelar, encontrando que el espectro viscoelástico se asemeja al de un fluido newtoniano de viscosidad η , en el que $G''(\omega) \sim \eta\omega$ y $G'(\omega) = 0$ (en la figura 4.18 solo se muestra el módulo viscoso, puesto que el módulo elástico es varias órdenes de magnitud mas pequeño). Se encontró que a dicha concentración y temperatura, la muestra presenta birrefringencia permanente, siendo ésto una evidencia de la formación de una estructura micelar en forma de lamelas, es decir, arreglos de tensioactivos que forman bi-capas macroscópicas. Este tipo de transición no se había visto anteriormente.

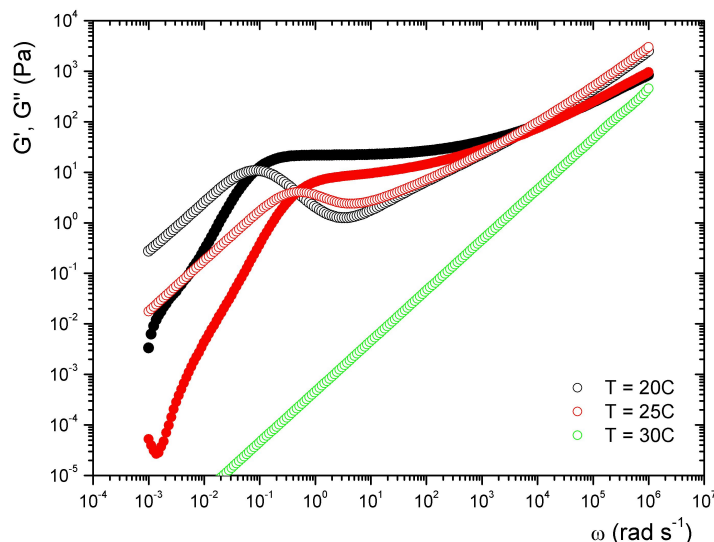


FIGURA 4.18: *Comportamiento del espectro viscoelástico a diferentes temperaturas a $c_z = 46$ mM, $[NaCl] = 0.5$ M y $R = 0.6$, mostrando evidencia de una transición morfológica de micelas tubulares a una fase lamelar.*

La fuerza iónica del medio en el que las micelas tubulares están embebidas juega un rol clave en el crecimiento, flexibilidad y entrecruzamiento. D. Lopez-Diaz *et al.* [91] encontraron que la concentración de sal tiene una influencia importante en el tiempo de relajación del sistema bajo estudio. En la figura 4.19 se muestran nuestros cálculos de las longitudes características del sistema SDS/TDP/NaCl como función de la concentración de sal a $R = 0.55$ y $c_z = 46$ mM. Los valores de l_p , l_e y ξ no varían sustancialmente en el intervalo de concentraciones mostrado (véase figura 4.19a). De igual manera, como la muestra la figura 4.19, la temperatura no provoca cambios grandes en dichas longitudes. En cambio, la longitud de contorno tiene cambios sustanciales al variar la concentración de sal. A concentraciones bajas la longitud de contorno de la micela es de alrededor de 5 micras. A $[NaCl] = 0.225$ M la longitud de contorno crece sustancialmente (12 micras a $T = 20^\circ C$). Agregar más sal provoca una disminución en la longitud de contorno de las micelas. En la figura 4.19 también se muestran la variación del tiempo de relajación τ obtenido por reología mecánica [91]. Tanto L_c como τ siguen las misma tendencia al agregar sal por los mismos argumentos indicados anteriormente. La energía requerida para romper una micela en dos partes (E_{rom}) debería ser responsable por dicho comportamiento. Para comprobar esto se calculó la E_{rom} de las micelas usando la relación $G''_{min}/G_0 \sim l_e/L_c \sim \exp(-E_{rom}/2k_B T)$. En el inserto de la figura 4.19 se muestra E_{rom} vs $[NaCl]$. Dicha energía de rompimiento sigue la misma tendencia que L_c y τ . El incremento de E_{rom} (de 5 a 28 $k_B T$) promueve el crecimiento micelas, aparentemente por un apantallamiento de cargas al aumentar la concentración de sal. Después de $[NaCl] = 0.225$ M la energía de rompimiento disminuye de nuevo, provocando la

formación de micelas más cortas. Dicho fenómeno se explica con los mismos argumentos que τ explicados en la sección anterior.

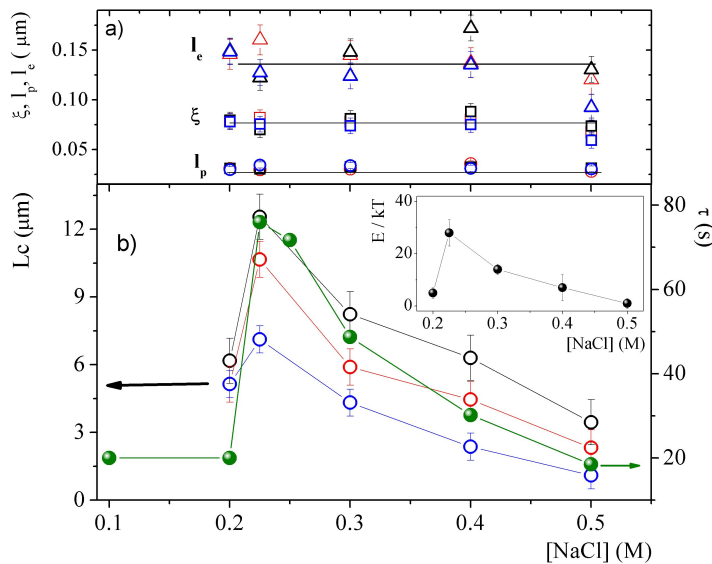


FIGURA 4.19: Distancias características del sistema micelar SDS/TDPS/NaCl para diferentes valores de $[\text{NaCl}]$ y a diferentes temperaturas, $T = 20^\circ\text{C}$, \circ , $T = 25^\circ\text{C}$, \circ , $T = 30^\circ\text{C}$, \circ , a $R = 0.55$ y $c_z = 46$ mM. Tiempos de relajación a $T = 25^\circ\text{C}$ se muestra por comparación. El inserto muestra las energías de rompimiento como función de la concentración de sal. Líneas son guías para el ojo [93].

También estudiamos el efecto de la concentración de tensioactivo en las longitudes características de soluciones de micelas tubulares a $R = 0.55$, $[\text{NaCl}] = 0.225$ M. Esta concentración de sal corresponde al máximo de L_c en la figura 4.19, es decir, donde las micelas están completamente apantalladas por la sal agregada. En este caso l_e fluctúa al cambiar la concentración de tensioactivo, pero no sigue una tendencia definida. ξ y l_p casi son constantes en todas las concentraciones de tensioactivos estudiados. De acuerdo a teoría de polímeros, la longitud de contorno debe seguir una ley de potencias con la concentración, con un exponente de entre 0.5 y 0.5 [111, 112]. Encontramos que las longitudes de contorno medidas siguen ese tipo de ley, pero con un exponente mucho mayor, encontrando exponentes de entre 2.47 y 3.05, dependiendo de la temperatura. Otros autores también han reportado exponentes más grandes que el esperado por la teoría de polímeros (alrededor de 1.25, véase [113]). Esto indica que la dependencia de la longitud de contorno es un problema que requiere más trabajo tanto experimental como teórico para ser entendido completamente.

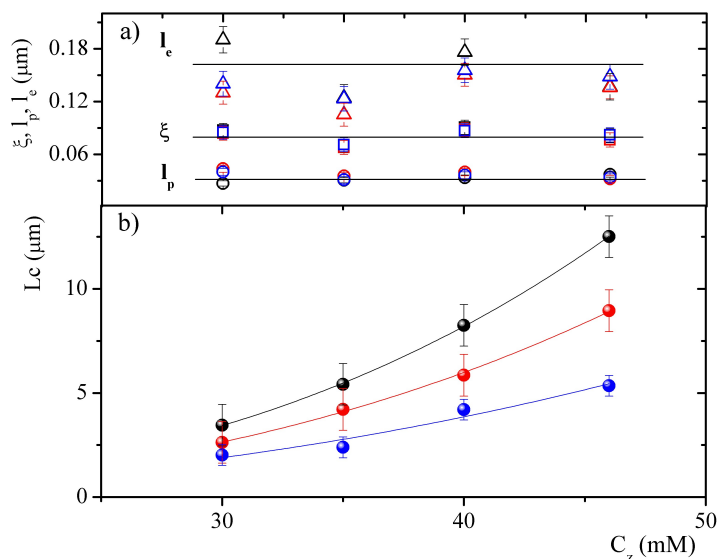


FIGURA 4.20: *Distancias características del sistema micelar SDS/TDPS/NaCl para diferentes valores de c_z y a diferentes temperaturas, $T = 20^\circ\text{C}$, \circ , $T = 25^\circ\text{C}$, \circ , $T = 30^\circ\text{C}$, \circ , a $R = 0.55$ y $[NaCl] = 0.225\text{ M}$, es decir donde las micelas están completamente apantalladas. Las líneas representan los mejores ajustes a leyes de potencia [93].*

4.2. Suspensiones coloidales del bacteriófago fd

La red formada por las micelas tubulares flexibles se caracteriza por tener una forma de madeja al azar a escalas suficientemente grandes. Esto es debido a que la longitud de persistencia es mucho menor que la longitud de contorno de las micelas. Los modos de relajación de la red de micelas tubulares se relacionan con el proceso de reptación, a tiempos largos, y por los modos de Rouse-Zimm a tiempos menores. La relajación de la red micelar determina la dinámica de las partículas coloidales embebidas en una solución de micelas tubulares. En el caso del sistema micelar SDS/TDPS/NaCl, y de manera similar a otros sistemas de micelas tubulares flexibles, la dinámica de la partícula coloidal comparte las mismas características: dos regiones difusivas, relacionadas con la viscosidad del disolvente a tiempos cortos y con la viscosidad macroscópica del fluido complejo a tiempos largos, separadas por una meseta que se extiende por 2 o 3 décadas. El desplazamiento cuadrático medio de las partículas coloidales refleja una dinámica difusiva por la interacción con el disolvente, un atrapamiento de la partícula en una región finita debido a la interacción con la red formada por las micelas, y su posterior liberación debido a procesos de rompimiento-recombinación. En un límite opuesto, se espera que soluciones de polímeros en los que la longitud de persistencia es comparable a la longitud total del polímero presenten dinámica de relajación diferentes, y debido a esto, también se espera que la dinámica de una partícula coloidal embebida en una solución de este tipo sea diferente al de micelas tubulares.

Los resultados expuestos en esta sección se encuentran publicados en [114].

El virus bacteriófago fd es un virus con forma cilíndrica formado por una cadena de DNA cubierta con proteínas. Dicha cubierta está formada por 2700 proteínas alfa hélice, además de varias otras proteínas que forman los finales de la cubierta [115, 116]. El virus fd tiene una longitud total de aproximadamente 900 nm, un diámetro de aproximadamente 7 nm y una longitud de persistencia de aproximadamente 2,200 nm. Debido a esto, una suspensión coloidal del bacteriófago fd forma una red con la propiedad que la longitud de persistencia es del orden de la longitud de contorno, a diferencia de los sistemas de micelas tubulares flexibles. En su superficie hay 9000 grupos ionizables que en solución acuosa y a pH neutro puede llegar a tener una densidad de carga de $9 e/nm$ [117].

Las suspensiones coloidales del bacteriófago fd son un sistema muy interesante de estudiar, porque forman cristales líquidos a ciertas concentraciones [118, 119, 120], además de que presentan una reología compleja, porque la orientación de los virus se acopla al flujo de velocidades impuesto [121, 122, 123]. Suspensiones de virus bajo flujo de corte se vuelven paranemáticas, es decir, se alinean parcialmente con el flujo. Además, dichas suspensiones presentan una transición no lineal de un fluido paranemático a un estado colectivo en el que las estructuras tipo barra dan volteretas. Por último, a ciertas concentraciones forman bandas estructuradas, tanto en dirección del flujo como en dirección perpendicular al flujo [121].

Se han realizado otros estudios de reología del fago fd. Por ejemplo, Schmidt *et al.* [124] usaron reología mecánica y microreología basada en pinzas magnéticas, en un intervalo de concentraciones de 5 a 15 mg/mL a una sola fuerza iónica (100 mM de NaCl). Graf *et al.* [125] enfocaron su estudio en la dependencia de la viscosidad con la fuerza iónica del medio, mostrando también que la viscosidad sigue una ley de potencias con la concentración. Addas *et al.* [126] usaron una técnica microreológica basada en pinzas ópticas, en un amplio intervalo de concentraciones, pero a una sola fuerza iónica. La técnica usada en dicho trabajo permite obtener el espectro viscoelástico en un amplio intervalo de frecuencias, sin embargo se pierde información en el módulo elástico debido a que se requiere el uso de una relación de Kramers-Kronig para determinar el módulo elástico a partir del módulo viscoso.

El estudio realizado en el Laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM se enfocó en la reología, microreología y la dinámica de partículas coloidales embebidas en suspensiones del virus fd a concentraciones cercanas a la transición isotrópica nemática y a varios valores de la fuerza iónica del medio, comparando nuestros resultados con los 3 trabajos indicados arriba. Además se realizó una comparativa con la teoría desarrollada por Morse, de polímeros semiflexibles y explicada con detalle en el capítulo 3 [76].

La figura 4.21 muestra la red formada por el virus fd usando TEM (A) y AFM (B). La concentración usada es cercana a la típica usada en este estudio, dando una idea del entrecruzamiento que tiene la red formada por los virus. En la parte superior derecha de la figura 4.21 se muestra una suspensión más diluida. Con ambas técnicas se pudo obtener un estimado de la longitud de contorno del fago, y de su diámetro, encontrando resultados similares a los reportados anteriormente [117].

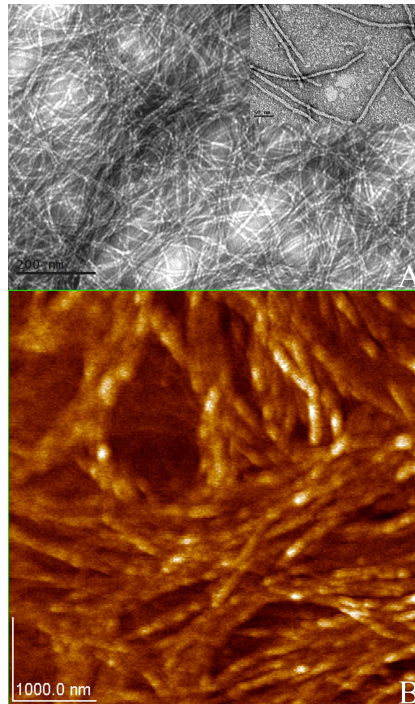


FIGURA 4.21: Imágenes de la red formada por el bacteriófago fd obtenida por: A) TEM y B) AFM. El inserto en A) presenta una muestra mas diluida [114].

La figura 4.22 presenta un diagrama concentración del fago (c) vs concentración de sal ($[NaCl]$) mostrando las diferentes fases de la suspensión de virus [127], donde además se han marcado las concentraciones estudiadas en el presente trabajo, a 15, 20 y 25 mg/mL en concentración de virus a diferentes concentraciones de sal. Además se tienen otras 2 muestras a 10 mg/mL (que se usará para comparar con otros trabajos) y a 50 mg/mL (que se encuentre en la fase nemática y que será discutida después).

La figura 4.23 presenta las curvas de flujo obtenidas con reología mecánica, en una geometría de cono plato, para diferentes concentraciones de virus y de sal. Por comparación, incluimos datos de Graf *et al.* [125] a $c = 4.04$ y 9.12 mg/mL, ambos a $[NaCl] = 100$ mM. A $c = 15$ mg/mL la suspensión adelgaza al incrementarse $\dot{\gamma}$, no importando la concentración de sal ($[NaCl] = 100$ y 200 mM), lo que es una evidencia de la transición al estado paranemático. Una suspensión de virus alineados con el flujo presenta menor resistencia a fluir que uno isotrópico, por lo que la viscosidad disminuye. En el caso de $c = 20$ mg/mL y $[NaCl] = 100$ mM, la viscosidad presente un pico a $\dot{\gamma} \sim 11.2$ s⁻¹. Después del pico, la suspensión de nuevo adelgaza, superponiéndose a las muestras con concentración de sal del 225 y 300 mM. Para el caso de $c = 25$ mg/mL todas las suspensiones presentan el pico independientemente de la concentración de sal ($[NaCl] = 225, 300$ y 400 mM). Como en los otros casos, después del pico las 3 suspensiones

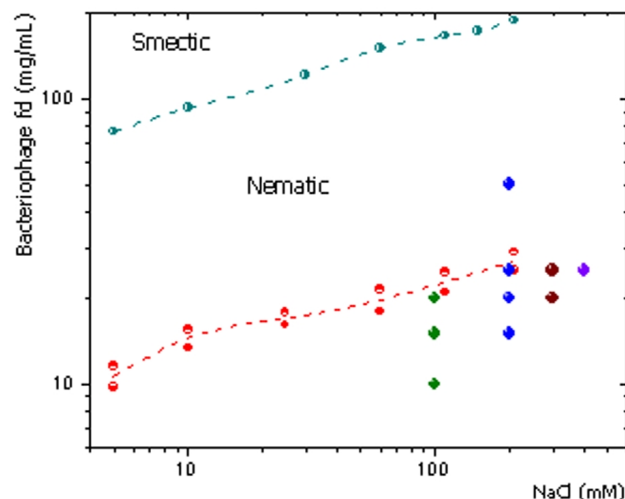


FIGURA 4.22: Diagrama de c vs $[NaCl]$ con la localización de las diferentes fases de la suspensión del virus y líneas de separación de fases. En este diagrama también se presentan las concentraciones estudiadas en el presente trabajo [114].

se comportan de la misma manera, presentando casi idénticas viscosidades. Los valores a los que ocurre el pico disminuyen al aumentar la concentración, variando de 13.3 , 8 y 6.7 s^{-1} para concentraciones de sal de 225 , 300 y 400 respectivamente. Lettinga *et al.* [123] habían observado dicho pico en la viscosidad, relacionándolo con la transición del líquido paranemático a un fluido en el que los virus dan volteretas, aumentando así la viscosidad. En uno de los insertos de la figura 4.23 se muestran dos curvas de flujo, una para la suspensión en la fase nemática y que presenta el pico encontrado en otras muestras, y otra para la misma concentración pero con microesferas embebidas, donde la transición a la fase donde los virus dan volteretas no se presenta. Al parecer, las microesferas destruyen el orden nemático, porque el sistema se comporta como si estuviera en la fase paranemática. El otro inserto en la figura 4.23 presenta curvas de flujo, es decir, σ vs $\dot{\gamma}$ para suspensiones que presentan un pico en la viscosidad.

La figura 4.24 presenta módulos elástico y viscoso en el intervalo de frecuencias $0.1 \leq \omega \leq 30 \text{ rad/s}$ de suspensiones de virus a una concentración de 25 mg/mL a diferentes concentraciones de sal medidas por reometría mecánica. Los resultados para otras concentraciones son muy similares. El módulo viscoso es mayor que el elástico para todas las frecuencias debajo de una frecuencia de cruce, localizada alrededor de $\omega_c \sim 20 \text{ rad/s}$. A frecuencias superiores que ω_c se presenta una región que asemeja una meseta en el módulo elástico, pero que no se desarrolla por completo, como fue observado por Schmidt *et al.* [124]. La inercia de la geometría usada impide realizar mediciones confiables por encima de 40 rad/s . La concentración de sal no modifica sustancialmente el espectro viscoelástico. Con las muestras estudiadas, pudimos extender el estudio de la dependencia del módulo elástico G_0 con la concentración realizado por Schmidt

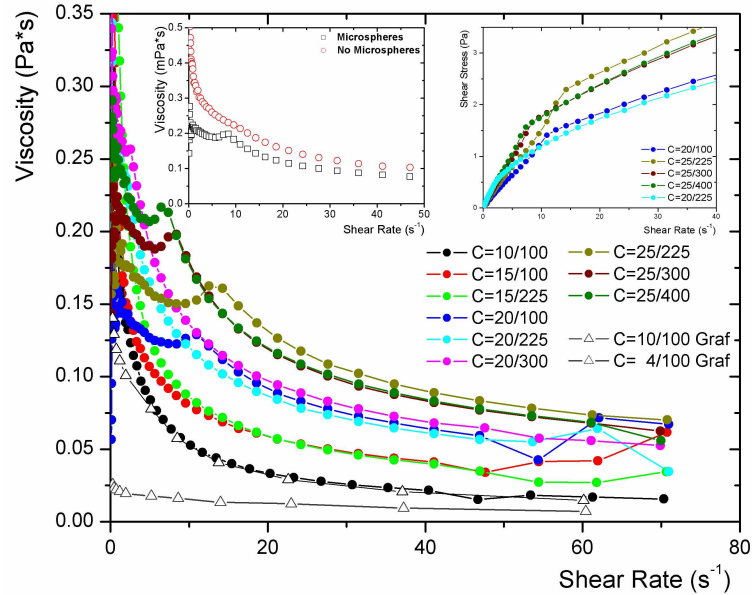


FIGURA 4.23: η vs $\dot{\gamma}$ a diferentes concentraciones de virus y de sal (la muestra $C=10/100$ indica una concentración de virus de 10mg/mL y 100mM de sal y similar para las demás). Inserto de la izquierda: curvas de flujo para una suspensión en la fase nemática presentando un pico en la viscosidad, y para la misma muestra pero con microesferas embebidas (diámetro de 800 nm a una fracción de llenado de 0.03). Inserto de la derecha: esfuerzo contra razón de corte para las muestras que presentan un pico en la viscosidad en la figura principal [114].

et al. [124]. Es importante hacer notar que en nuestro caso G_0 fue determinado al analizar la frecuencia en la que hay un mínimo en el desfase entre el esfuerzo y la razón de corte, es decir, donde el fluido es predominantemente viscoso, a diferencia de Schmidt *et al.* [124] en el que se determinó G_0 a una frecuencia fija. Seguimos este nuevo protocolo para determinar G_0 por ser el método usualmente usado en micelas tubulares flexibles y porque el intervalo de concentraciones del virus y de fuerza iónica del medio es mucho mayor que en el caso de Schmidt *et al.* por lo que los espectros viscoelásticos medidos presentan variaciones mayores. La diferencia entre los protocolos usados podrían causar una pequeña diferencia en los valores absolutos de G_0 , pero la dependencia con la concentración no debería cambiar. Los resultados se muestra en el inserto de la figura 4.24. Con ésto, encontramos que $G_0 \sim c^{1.4}$, resultado que concuerda con el encontrado por Schmidt *et al.* [124].

Debajo de la frecuencia de cruce de los módulos, la dependencia del espectro viscoelástico con la concentración sigue aproximadamente una ley de potencias ($G'(\omega) \sim \omega^{1.1-1.3}$ y $G''(\omega) \sim \omega^{0.7-0.9}$), como se puede ver de la figura 4.25. Schmidt *et al.* [124] encontraron el mismo tipo de escalamiento a estas frecuencias ($G'(\omega) \sim \omega^{0.9-1.1}$ y $G''(\omega) \sim \omega^{0.7-0.9}$). Por debajo de la

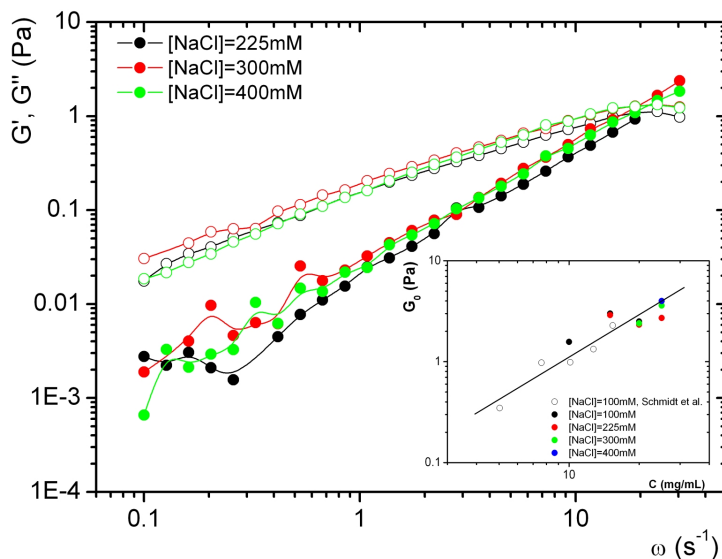


FIGURA 4.24: Módulos elástico (símbolos llenos) y viscoso (símbolos vacíos) de una suspensión del virus fd a una concentración de $c = 25 \text{ mg/mL}$ a diferentes concentraciones de sal medidos por reología mecánica. Líneas son guías para el ojo. Inserto: Dependencia de G_0 con la concentración obtenida por reología mecánica en este trabajo y el trabajo de Schmidt et al. [124]. [114].

frecuencia de cruce, los módulos crecen al aumentar la concentración, y para un valor fijo de c , el módulo viscoso es mayor a mayores concentraciones de sal. Esta tendencia no es tan clara para el módulo elástico, pues los resultados son generalmente más ruidosos, probablemente debido a que la respuesta del material es muy pequeña a esas frecuencias.

La figura 4.26 presenta un $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ en función del tiempo típico para microesferas de 1 micra dispersadas en una suspensión del virus fd, medida por DWS en detección directa. En el inserto de la figura 4.26 se muestra la función de correlación de la intensidad que dió lugar al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ mostrado. Se encontró que el modelo de Bellour usado en micelas tubulares flexibles también ajusta a los datos experimentales [81], encontrando una región difusiva a tiempos cortos y largos. La diferencia con el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ encontrado en micelas tubulares es que en el caso de suspensiones del virus fd no se presenta una meseta definida a tiempos intermedios, sino que sólo se observa un punto de inflexión a tiempos de alrededor de 1 ms. Esto muestra que si bien las microesferas se ven atrapadas por la red formada por el bacteriófago, pueden salir fácilmente. Para comparar la dinámica de partículas embebidas en ambos sistemas, en la figura 4.26 se presenta un desplazamiento cuadrático medio típico de microesferas de poliestireno en micelas tubulares del sistema SDS/TDPS/NaCl [93].

La figura 4.27 presenta los $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de partículas coloidales en suspensiones del virus fd. En

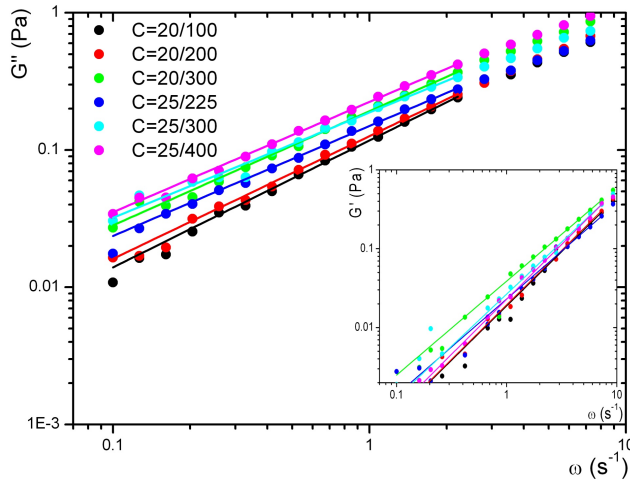


FIGURA 4.25: Dependencia de los módulos viscoelásticos debajo de la frecuencia de cruce. Las líneas son los mejores ajustes a leyes de potencias [114].

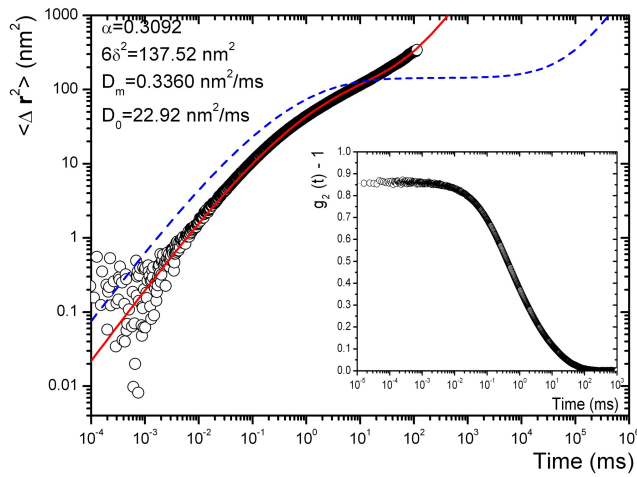


FIGURA 4.26: $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ típico de partículas coloidales ($a = 1 \mu\text{m}$) embebidas en suspensiones del virus fd ($c = 24 \text{ mg/mL}$), $[\text{NaCl}] = 300 \text{ mM}$ y $T = 25^\circ\text{C}$ También se muestra el mejor ajuste al modelo de Bellour, — [81]. Se muestra una comparativa con el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ típico de micelas tubulares [93], ---. Inserto: Función de correlación de la intensidad que dió lugar al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ mostrado [114].

el panel superior la concentración de virus esta fija a 20 mg/mL, variando la concentración de sal. En el panel de en medio, la concentración de virus es 25 mg/mL. En el panel inferior, la con-

$c(\text{mg/ml})$	$[NaCl]$ (mM)	$6\delta^2$ (nm ²)	D_m (nm ² /ms) $\times 10^{16}$	D_0 (m ² /ms) $\times 10^{13}$	α
15	100	149.75	2.3567	0.3455	0.28
	225	188.76	3.8593	0.2738	0.34
20	100	152.22	1.6353	0.5632	0.23
	225	272.42	1.7950	0.4241	0.24
	300	277.91	1.4753	0.2012	0.26
25	225	73.50	0.6351	0.1903	0.25
	300	170.70	3.1125	0.6434	0.25
50	400	196.32	1.1644	0.7311	0.20
	225	86.06	2.2204	0.6010	0.25

TABLA 4.1: Mejores parámetros del modelo de Bellour et al. para el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de microesferas en suspensiones del virus fd ($T = 25^\circ\text{C}$, $a = 1 \mu\text{m}$, $\phi = 0.03$).

centración de sal está fija a 225 mM, variando la concentración del fago de 15 a 25 mg/mL. Los parámetros del ajuste de Bellour, es decir, D_0 , δ , α y D_m se muestran en la tabla 4.1. Como en el caso de micelas tubulares, el coeficiente de difusión a tiempos cortos D_0 tiene valores relativamente parecidos al de microesferas en agua. Mediciones independientes de D_0 no son posibles sin evitar que se formen cúmulos de partículas. Recordemos que el valor $6\delta^2$ es una medida del tamaño de la caja en el que la partícula se encuentra atrapada. No hay una tendencia clara en el tamaño de la caja, pero parece que disminuye al aumentar la concentración e incrementa al aumentar la cantidad de sal. Esto último parecer indicar que a altas concentraciones de sal, la interacciones electrostáticas apantallan la carga del virus, con lo que la red formada por el bacteriófago menos compacta. El coeficiente de difusión a tiempos largos D_m está relacionado con la viscosidad macroscópica de la suspensión. A concentración de sal constante, D_m disminuye al aumentar la concentración de virus, indicando que la viscosidad aumenta con la concentración. A $c = 50 \text{ mg/mL}$, al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ es similar a los encontrados anteriormente, aunque el tamaño de la caja es más pequeño de lo esperado y D_m es anormalmente grande. Sin embargo, es interesante hacer notar que la medición de l^* resultó igual al esperado dentro del error experimental, indicando que no hubo contribución a la dispersión por fluctuaciones del parámetro de orden nemático. Creemos que la presencia de las microesferas destruyó la fase nemática y que esta nueva fase tiene escalamientos de G_0 y D_m con la concentración diferentes a la fase isotrópica.

La figura 4.28 presenta el espectro viscoelástico en función de ω obtenidos a partir de los $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ mostrados en la figura 4.27. La transformación del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ a $G^*(\omega)$ se realizó sobre el mejor ajuste al modelo de Bellour, usando el método de la derivada logarítmica (ecuaciones de 2.87 a 2.89 del capítulo 2). Encontramos dos cruces entre los módulos así como una región con cierto parecido a una meseta. Los resultados obtenidos con DWS presentan menos ruido y muestran el espectro viscoelástico en un intervalo mayor de frecuencias que el método usado por Addas *et al.* [126], debido a que en dicho trabajo el error acumulado de los cálculos es mayor y que se pierden datos debido a corte en los extremos al usar la relación de Kramers-

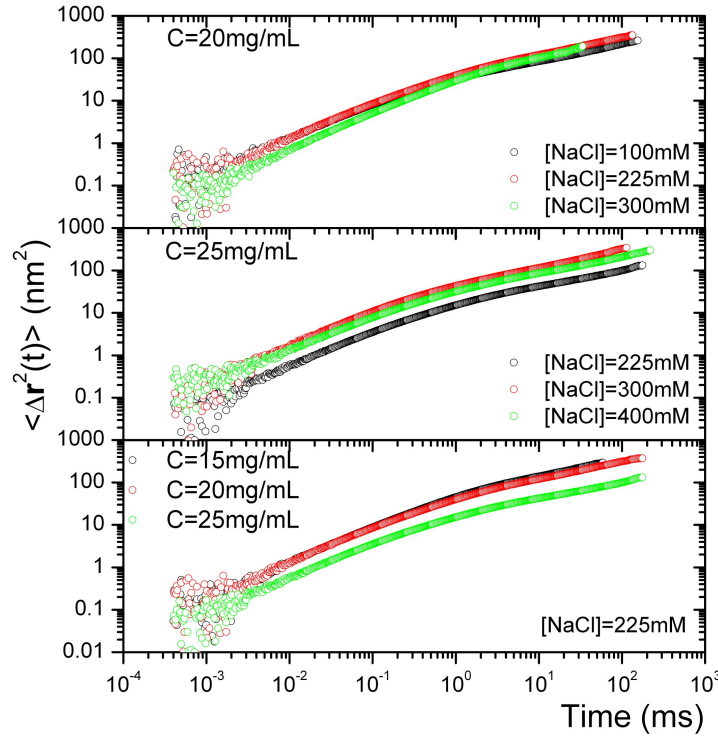


FIGURA 4.27: $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ vs t para microesferas coloidales ($a = 1 \mu m$) para suspensiones del virus fd a diferentes concentraciones. En el panel superior c es constante y se varía la concentración de sal. En el panel inferior la concentración de sal es fija y c varía [114].

Kronig para obtener $G'(\omega)$ a partir de $G''(\omega)$. A concentración de sal fija, la magnitud de los módulos parece aumentar con la concentración, como se muestra en el panel inferior de la figura 4.28. Cambios en la concentración de sal afectan considerablemente los módulos, cambiando las frecuencias de cruces y el módulo elástico G_0 . A altas frecuencias, el módulo viscoso parece seguir un comportamiento de ley de potencias con ω , no importando la concentración total de fago o la fuerza iónica del medio, como se puede ver al comparar la línea azul de referencia con el módulo viscoso. Por comparación también se muestra la ley de potencias $\omega^{1.0}$ característico la contribución del disolvente a los módulos.

En la figura 4.29 se muestra una comparativa entre los resultados de microreología obtenidos en el presente trabajo y el obtenido por Addas *et al.* [126]. Incrementar la concentración del virus produce un aumento en las magnitudes de los módulos. Nuestros resultados siguen la misma tendencia que la encontrada por Addas *et al.*, a pesar de que la concentración de sal es diferente a la usada en el presente trabajo. En uno de los insertos de la figura 4.29 se hace una comparación entre microreología basada en DWS y reología mecánica obtenida por Schmidt *et al.* [124] y en el Laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM. De manera similar a

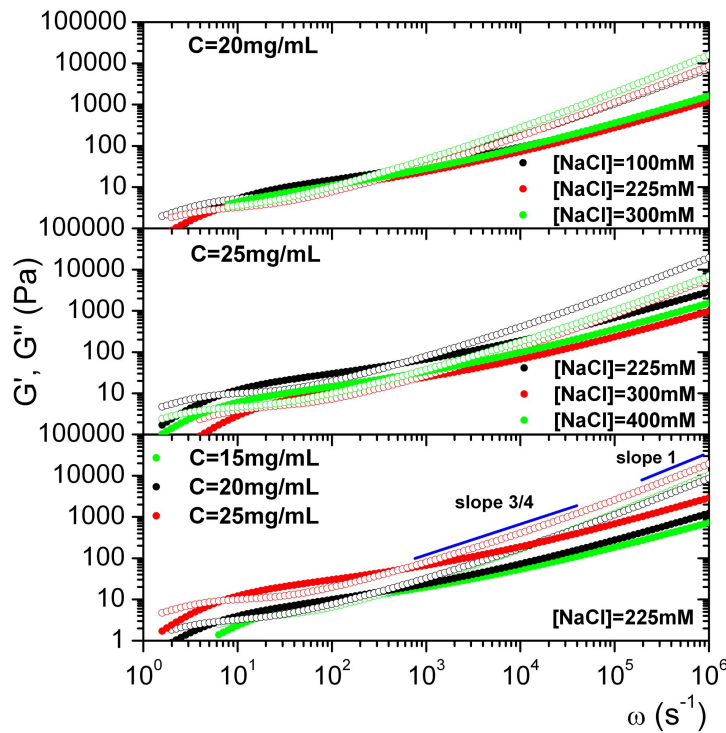


FIGURA 4.28: Módulo elástico (símbolos llenos) y módulo viscoso (símbolos vacíos) de suspensiones del virus *fd* a diferentes concentraciones. En el panel superior c es constante y se varía la concentración de sal. En el panel inferior la concentración de sal es fija y c varía [114].

lo encontrado antes, la tendencia con la concentración es la correcta, no importando la técnica usada. El otro inserto en la figura 4.29 es una comparativa entre reología y microreología de la misma muestra. Aunque el intervalo accesible por ambas técnicas es diferente, en ambos casos se observa claramente el primer cruce entre los módulos, aunque la microreología basada en DWS siempre entrega módulos con una magnitud ligeramente superior.

Como mencionamos en el capítulo 3, Morse propuso un modelo teórico para describir las propiedades reológicas de soluciones isotrópicas de polímeros semiflexibles usando un modelo de tubo [75, 76, 79], explicado a detalle en el capítulo 3. Los parámetros libres del modelo de Morse son: ρ , L_c , l_p , la viscosidad del disolvente η_s , el radio hidrodinámico d y alguna medida del diámetro del tubo, especificado por q_e o por l_e . Todos los parámetros indicados se pueden estimar o medir, incluyendo l_e . Para éste último, hay dos métodos de cálculo, EMA y BCA, que se explicaron en el capítulo 3. Addas *et al.* usaron otras dos fórmulas para evaluar l_e . En el primero usaron una combinación de los métodos anteriormente descritos, dando $l_e^{AM} = ((l_e^{BMA})^4 + (l_e^{EMA})^4)^{1/4}$ sugerido por Morse [126]. En el segundo método consideraron un prefactor en la ecuación $l_e^{ADDAS} = b\rho^{-2/5}l_p^{1/5}$ que se considera un parámetro universal

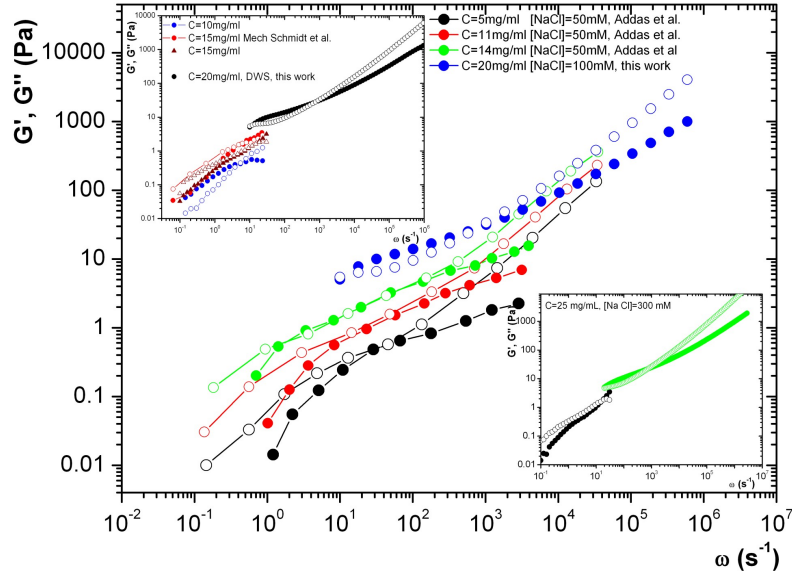


FIGURA 4.29: Comparación del espectro viscoelástico medido con DWS y a través de microreología basada en pinzas ópticas [126]. Los insertos muestran comparativas entre reología mecánica de este y otros trabajos con microreología [124]. [114].

independiente del tipo de polímero bajo estudio. Usando resultados de reología de F-actina determinar que dicho prefactor debería ser 5.4, por lo que $l_e^{ADDAS} = 5.4\rho^{-2/5}l_p^{1/5}$. La figura 4.30 muestra una comparación entre los módulos obtenidos por DWS y el modelo de Morse para polímeros semiflexibles. Los parámetros usados en los cálculos fueron: $\rho = 585.6 \mu\text{m}^{-2}$ ($c = 15 \text{ mg/mL}$), $d = 10 \text{ nm}$, $\eta_s = 1 \text{ mPas}$, $L_c = 900 \text{ nm}$, $l_p = 2.2 \mu\text{m}$ y $T = 25^\circ\text{C}$. Para la longitud de entrecruzamiento se usaron $l_e^{ADDAS} = 0.49 \mu\text{m}$, $l_e^{A-M} = 0.35 \mu\text{m}$, $l_e^{BCA} = 0.32 \mu\text{m}$ y $l_e^{EMA} = 0.26 \mu\text{m}$. Con estos parámetros se evaluaron numéricamente las ecuaciones 3.67 del capítulo 3. El acuerdo entre la teoría y los experimentos no es bueno, en particular porque los datos experimentales no muestran una meseta bien definida en el módulo elástico como se observa en todos los cálculos teóricos, no importando el valor de l_e . En el inserto de la figura 4.30 se muestran los módulos calculados para suspensiones del virus fd usando l_e^{EMA} a diferentes valores de concentración. Se observa un aumento en la magnitud de los módulos, pero la forma del espectro viscoelástico no cambia sustancialmente.

Para entender el origen de las diferencias entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas, se probó la consistencia interna entre los módulos. Como se indicó en el capítulo 2 los módulos viscoelásticos no son independientes entre sí, por lo que se puede calcular el módulo elástico a partir del viscoso, o viceversa, usando las relaciones de Kramers-Kronig (ecuación 2.13 del capítulo 2). Para corroborar esta consistencia entre los módulos, se evaluó numéricamente la relación de Kramers-Kronig que proporciona el módulo elástico a partir del viscoso. De modo

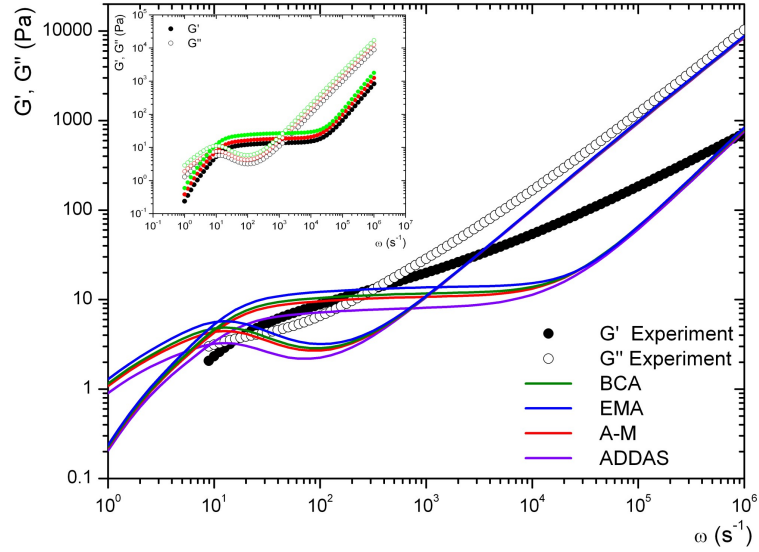


FIGURA 4.30: Comparativa de los módulos viscoelásticos obtenidos experimentalmente con DWS y los calculados por el modelo de Morse para polímeros semiflexibles. Inseto: predicción del modelo de Morse para: $c = 15$ mg/mL, \circ , $c = 20$ mg/mL, \circ y $c = 25$ mg/mL, \circ [114].

similar a la ecuación de la ecuación generalizada de Stokes-Einstein, los datos experimentales del módulo viscoso se ajustaron a la siguiente curva modelo

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega^\alpha \tau_1}{1 + \omega^\beta \tau_2^\gamma} + \sum_i A_i \omega^{a_i}. \quad (4.2)$$

con parámetros libres τ_i , α , β , γ , Γ_i y a_i y a partir de los datos ajustados se evaluó la ecuación 2.13a. Como se observa de la figura 4.31 el módulo elástico obtenido a partir del módulo viscoso en el modelo de Morse se desvía de $G'(\omega)$ obtenido directamente del modelo de Morse, principalmente a altas frecuencias. Por el contrario, en los resultados experimentales obtenidos con DWS, el módulo elástico tiene un buen acuerdo entre el obtenido directamente y el calculado a partir del módulo viscoso usando las relaciones de Kramers-Kronig. El que los módulos no se encuentren relacionados entre sí indica una inconsistencia grave entre dichos módulos, implícita en el propio modelo de Morse.

Otra diferencia con la teoría se puede observar en el módulo complejo a altas frecuencias, en donde se encuentra que dicho módulo sigue una ley de potencias con la frecuencia, es decir, $G^*(\omega) \sim \omega^\nu$. Encontramos un cambio en el exponente de la ley de potencias a un cierto ω_0 no observado en los cálculos del modelo de Morse. El cambio en dicho exponente tiene las mismas características del encontrado en micelas tubulares, es decir, que el exponente cambia de 5/9 característico de los modos de Rouse-Zimm, a 3/4, exponente relacionado con los modos de doblado. En el caso de suspensiones de virus, la frecuencia de cambio en el exponente es un

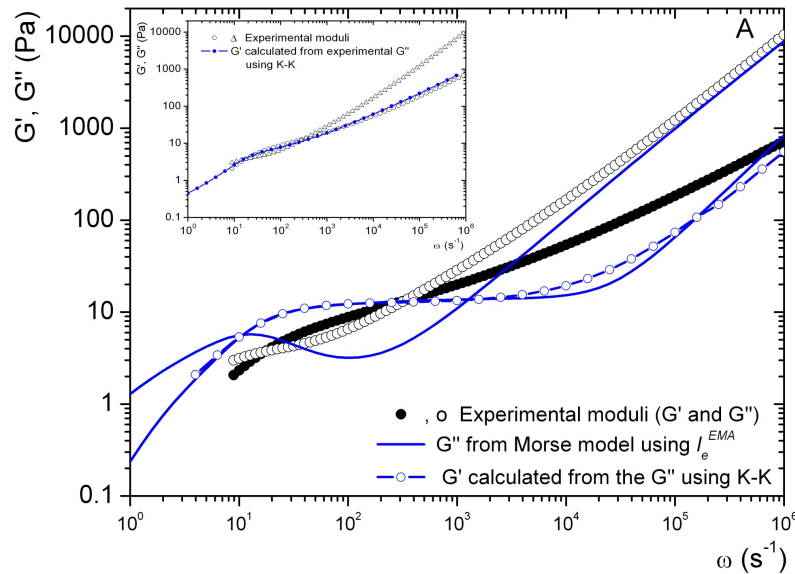


FIGURA 4.31: Comparativa entre el módulo elástico obtenido con las relaciones de Kramers-Kronig a partir del módulo viscoso y el calculado directamente con el modelo de Morse [75, 76]. Inserto: similar pero para los resultados experimentales obtenidos con microreología basada en DWS [114].

par de ordenes de magnitud menor que en micelas tubulares, diferencia que se asocia con la diferencia entre las longitudes de persistencia. Si l_p es mayor, la frecuencia en la que los modos de bending empiezan a actuar es menor. En la figura 4.32 se puede observar dicha frecuencia de transición. En el inserto de la figura 4.32 se muestra como cambia ω_0 con la concentración de sal. Dicho comportamiento no se puede explicar con las teorías existentes, pero dicho fenómeno debe estar asociado con cambios en l_p .

4.3. Geles poliméricos

Un gel es un sistema formado por moléculas unidas químicamente, que forman cadenas largas y entrecruzadas, inmersas en un medio líquido. La red formada evita que el líquido fluya y el fluido evita que la red se compacte en una sola masa. Por peso, los geles están formados en su mayoría por un líquido, pero se comportan como sólidos debido al entrecruzamiento tridimensional de la red dentro del líquido. La estructura de los geles depende de muchos factores, como son concentración de componentes o de grupos hidroxilo en la cadena polimérica, temperatura, pH de disolución, entre otros [128].

Un tipo de gel ampliamente estudiado se forma con acrilamida, como constituyente princi-

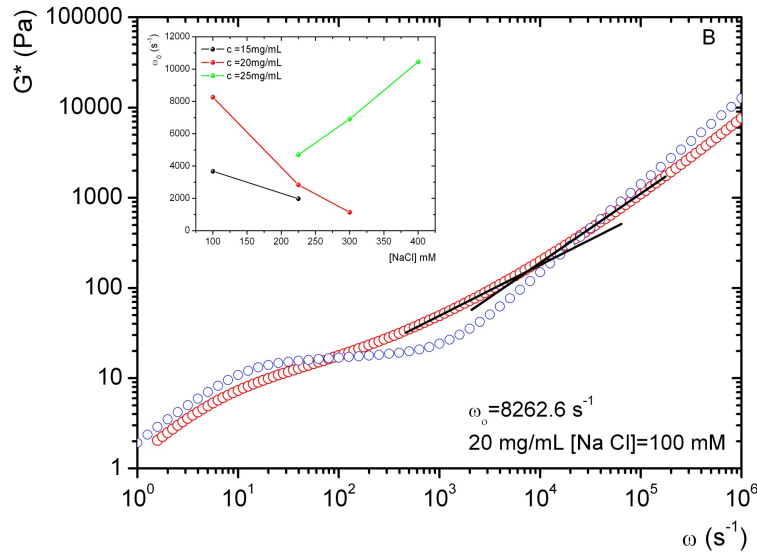


FIGURA 4.32: Comparativa de $G^*(\omega)$ vs ω obtenido con DWS y el calculado con el modelo de Morse [75, 76] para una suspensión de virus a una concentración de 20 mg/mL, $[NaCl] = 100$ mM. Se muestran también líneas guía de las leyes de potencia $5/9$ y $3/4$, —, encontrando que $\omega_0 \sim 8262 s^{-1}$. El inserto muestra la dependencia de ω_0 con la concentración de sal a diferentes concentraciones de virus [114].

pal, y por metilbisacrilamida, molécula formada de dos moléculas de acrilamida unidas por un enlace covalente, que es el compuesto que crea los entrelazados. La red entrecruzada que forma la estructura del gel es resultado de la copolimerización de acrilamida y metilbisacrilamida, iniciada por persulfato de amonio (en solución al 10 %) y tetrametiletildiamina (TEMED). El TEMED acelera la tasa de formación de radicales libres del persulfato y actúa también como catalizador de la polimerización. Los radicales libres del persulfato convierten a los monómeros de acrilamida en radicales libres, que reaccionan con monómeros no activados de acrilamida o de metilbisacrilamida. Son estas cadenas largas y entrelazadas de polímeros las que le dan estructura y determinan su permeabilidad [129, 130].

Una característica que se encontró en estos sistemas consiste en una transición discreta en volumen de equilibrio al cambiar la composición del disolvente [131]. Un factor relevante en dicha transición es la hidrólisis de una parte de los grupos de acrilamida en grupos ácido acrílicos. Después del proceso de hidrólisis los geles son colocados en mezclas de agua y acetona y observados por varios días. Según el tiempo de hidrólisis, los geles presentarán transiciones de volumen diferentes en diversas concentraciones de acetona. A cierto tiempo de hidrólisis se observa una transición discontinua en el cambio del volumen para una concentración de acetona como se muestra en la fig. 4.33.

La estructura de los geles de redes de poliacrilamida produce propiedades en estos materiales

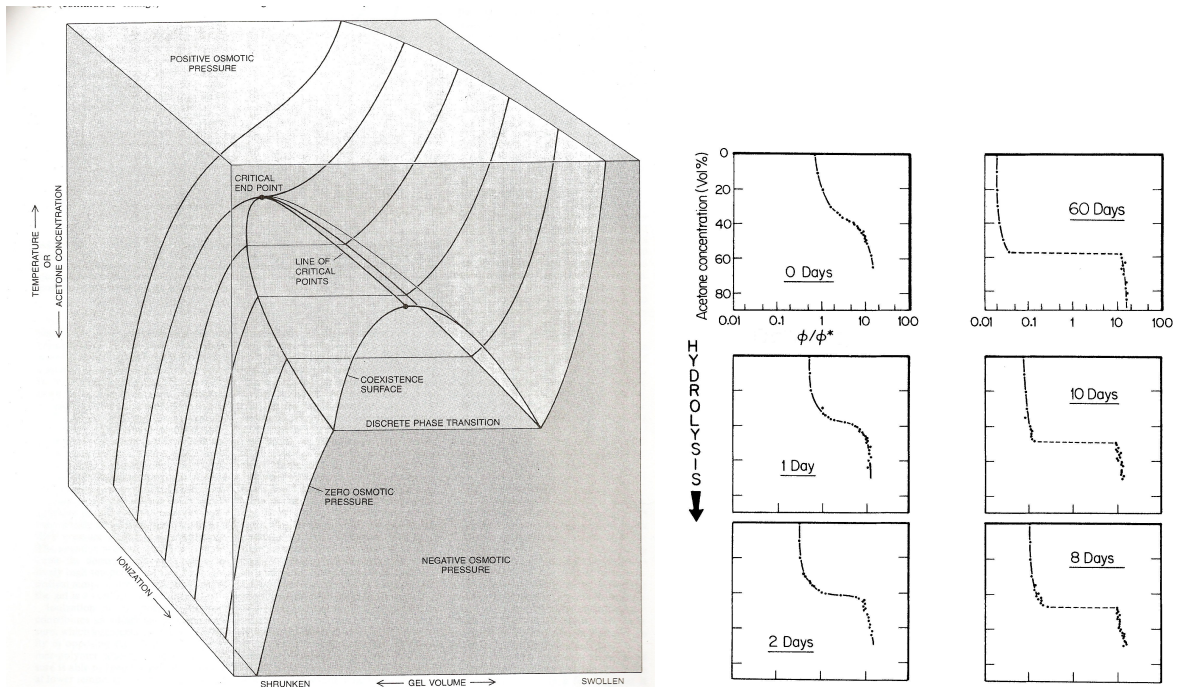


FIGURA 4.33: (Izq.) Diagrama de fase de geles de acrilamida. (Der.) Razón del volumen final al inicial (ϕ/ϕ^*) contra concentración de acetona para geles de acrilamida a varios tiempos de hidrólisis [131].

que se han encontrado muy útiles en un gran número de aplicaciones [132]. Como indicamos anteriormente, dichos geles tienen una gran capacidad de cambiar su volumen bajo condiciones determinadas, lo que puede ser muy útil para retención controlada de agua. El cambio de su porosidad es ideal en electroforesis para separar muestras de proteínas y DNA así como en sistemas de entrega de drogas. Se mostró que estos geles son excelentes modelos para estudios primarios en el desarrollo de biomateriales para aplicaciones de ingeniería de tejidos, pues también ofrecen buena compatibilidad con tejidos biológicos. Recientemente ha aumentado el interés en geles inteligentes, es decir, materiales que son capaces de responder a estímulos externos (pH, temperatura, luz, presión, corriente eléctrica, etcétera), como los geles con temperatura crítica de transición cerca de la temperatura corporal, facilitando su uso como componentes de músculos artificiales, materiales on-off y en separación selectiva por tamaños [133].

La transición discreta del volumen de equilibrio en geles de acrilamida cambia el tamaño de caja efectivo de dichos geles, por lo que son un sistema interesante para estudiar los cambios en la dinámica de partículas coloidales a diferentes tamaños de caja. Se espera que el tamaño de caja tenga un efecto importante en el desplazamiento cuadrático medio de las partículas embebidas. Por otra parte, un gel de acrilamida sin entrecruzamientos es el caso más simple de polímeros flexibles, en los que, a diferencia de las micelas tubulares, no hay procesos de rompimiento, en los

que se espera que la teoría de reptación, explicada en el capítulo 3, se aplique sin modificaciones. Debido a que la concentración de iniciador y catalizador de la reacción determina la velocidad con la que el proceso de polimerización se lleva a cabo, podemos ajustar dichas cantidades para tener una reacción suficientemente lenta y seguir la dinámica de una partícula coloidal embebida en la solución a medida que la red polimérica se forma alrededor de dicha partícula. Son estos tres puntos los que queremos estudiar usando la técnica de DWS. Los resultados expuestos en la presente sección se pueden encontrar en la referencia [134].

El primer experimento de microreología realizado es en un polímero sin entrecruces, con una concentración total de polímero (%T) de 7% en peso y una fracción de llenado de las partículas de 0.01. En este caso, las partículas de poliestireno de 600 nm de diámetro fueron agregadas al gel polimerizado. Debido a que la viscosidad del gel es grande, se mantuvo la muestra a una temperatura de 40°C y en agitación constante para obtener una suspensión coloidal homogénea. Debido a que las partículas no se atrapan por la red polimérica, no se requiere el uso de las técnicas para muestras no ergódicas. En la figura 4.34 se muestra el desplazamiento cuadrático medio obtenido a partir de la función de correlación de la intensidad mostrada en el inserto de la figura 4.34. El desplazamiento cuadrático medio encontrado es subdifusivo en todo el intervalo de tiempo medido por DWS, puesto que se puede aproximar con una ley de potencias, con un exponente inferior a 1. Esto es debido a que la interacción de la partícula con la red polimérica es grande, por lo que la partícula no es libre de moverse. La línea roja en la figura 4.34 representa el mejor ajuste a una suma de leyes de potencias, es decir, $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^\alpha + t^\beta$. A tiempos cortos, el desplazamiento cuadrático medio se escala como $t^{0.35}$ indicando la presencia de una componente elástica predominante y a tiempos largos se acerca a un comportamiento difusivo, al encontrarse que $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^{0.9}$. Las líneas negras que se muestran en la figura 4.34 siguen las leyes de potencias indicadas anteriormente. Este comportamiento ya se había encontrado en sistemas poliméricos similares, como son suspensiones de óxido de polietileno y de un péptido que se polimeriza por cambios en el pH de la solución o al cambiar la fuerza iónica del medio [59, 135].

Usando la curva ajuste de leyes de potencia mostrado en la figura 4.34, y con el método de evaluar la derivada logarítmica del desplazamiento cuadrático medio, se pueden usar las ecuaciones 2.87 a 2.89 del capítulo 2 para estimar el espectro viscoelástico de la solución polimérica de acrilamida. En la figura 4.35 se muestran los resultados de dicha estimación, además que se comparan los resultados con los obtenidos en reología mecánica. Ambas técnicas muestran el mismo comportamiento en el espectro viscoelástico. A tiempos cortos el módulo viscoso es mayor que el módulo elástico, indicando que la muestra es fluida en esa región. Ambos módulos se cruzan a una frecuencia de aproximadamente 10 s^{-1} . Después de éste cruce, el módulo elástico es predominante. Existe una pequeña diferencia entre los resultados obtenidos con microreología y los obtenidos con reología mecánica, puesto que los resultados mecánicos muestran el cruce a frecuencias menores. Esto puede ser debido a que, si bien ambas muestras tienen la misma concentración, fueron polimerizadas en ambientes diferentes. En el caso de reología mecánica la polimerización se llevó a cabo en el reómetro, donde no se tiene un sellado completo alrededor

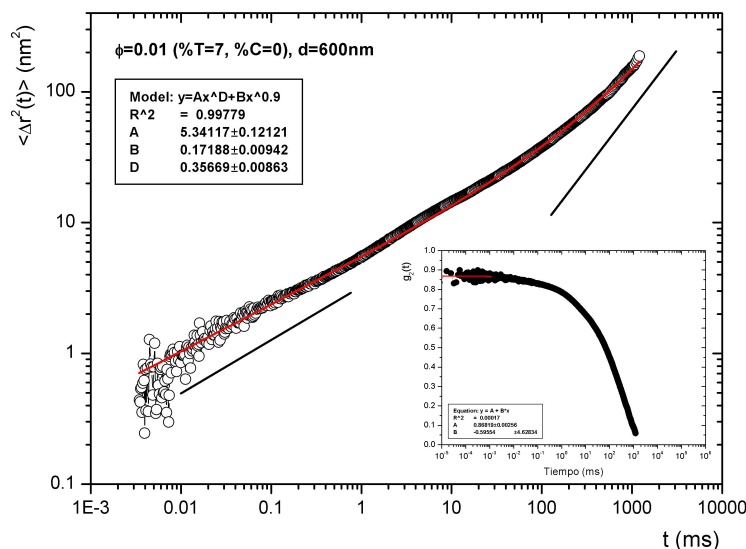


FIGURA 4.34: Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo de partículas de poliestireno de 600 nm de diámetro en un gel de acrilamida sin entrecruces. En rojo se muestra el mejor ajuste al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ con dos leyes de potencias. Las líneas en negro representan leyes de potencias con exponentes de 0.35 y 0.9 a tiempos cortos y largos respectivamente. Inserto: Función de correlación de la intensidad medida por DWS que dio lugar al desplazamiento cuadrático medio [134].

de la muestra. Esto podría haber afectado el proceso de polimerización puesto que la presencia de oxígeno inhibe la acción del catalizador (APS). La muestra de microreología fué polimerizada en la propia celda de DWS, por lo que el sellado es mejor. Sin embargo, la diferencia entre los espectros obtenidos por microreología y los obtenidos con reología mecánica se encuentran dentro del error experimental, tomando en cuenta que se obtuvieron con diferentes técnicas.

Como indicamos anteriormente, las micelas tubulares flexibles son un caso especial de polímeros, en los que la presencia de fenómenos de rompimiento y recombinación cambia la dinámica respecto al modelo de reptación. En específico, los procesos de rompimiento y recombinación causan que el módulo de relajación cambie de una exponencial deformada (véase la ecuación 3.60 del capítulo 3) a una monoexponencial. Para corroborar ésto, se analizaron 3 casos del módulo de relajación: monoexponencial, es decir $G(t) \sim \exp(-t/\tau)$ y dos casos de exponenciales deformadas, $G(t) \sim \exp(-(t/\tau)^{1/2})$ y $G(t) \sim \exp(-(t/\tau)^{1/4})$. El último caso corresponde a una aproximación al modelo de reptación, y el primero a la relajación de micelas tubulares, es decir, polímeros sin rompimiento y polímeros en los que el tiempo de rompimiento es mucho menor que el tiempo de reptación. El caso intermedio correspondería a polímeros en los que el tiempo de rompimiento es similar al proceso de reptación. Se transformó numéricamente el módulo de relajación usando la ecuación 2.12 del capítulo 2 para obtener los espectros vis-

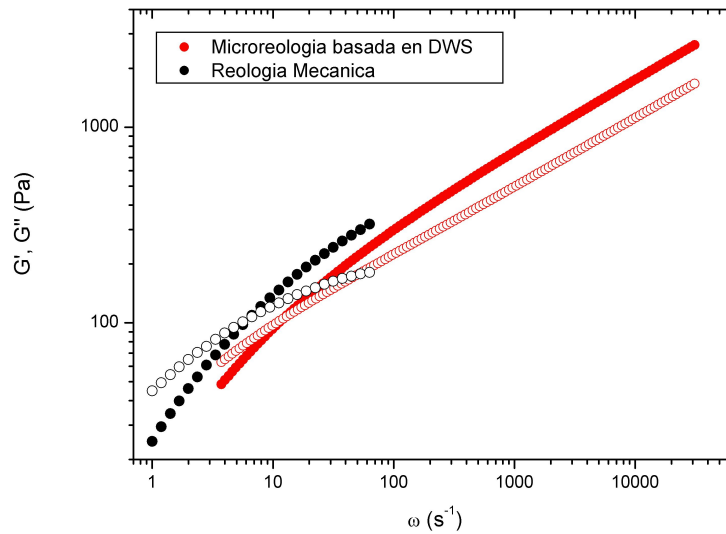


FIGURA 4.35: Comparativa entre el espectro viscoelástico del fluido complejo formado por un gel de acrilamida sin entrecruces obtenido por reología mecánica y microreología basada en DWS. Módulo elástico, símbolos llenos, módulo viscoso, símbolos vacíos [134].

coelásticos. La figura 4.36 muestra los resultados de dichas transformaciones en donde además se ha incluido la contribución del modelo de Rouse-Zimm a frecuencias altas, es decir, que se ha incluido una relajación tipo $G^*(\omega) \sim \omega^{5/9}$ a frecuencias altas. El caso monoexponencial es similar al caso de micelas tubulares que ya se ha explicado con anterioridad. La transformación de la relajación $G(t) \sim \exp(-(t/\tau)^{1/4})$, es decir, tipo polimérica (véase la ecuación 3.60 del capítulo 3), es muy similar al encontrado en la figura 4.35 usando microreología y reología mecánica, donde los espectros viscoelásticos presentan un cruce a frecuencias intermedias, sin formar una meseta en el módulo elástico como se encontró en el caso de micelas tubulares flexibles. Esto comprueba que el sistema polimérico de acrilamida sin entrecruces sigue las predicciones teóricas de reptación. Actualmente, en el laboratorio de fluidos complejos del Instituto de Física, se está realizando un estudio de un sistema de un polímero a bloques, en el que una parte de dicho polímero es hidrofóbica y otra parte es hidrofílica, asemejándose a un tensioactivo, por lo que se espera que forme micelas tubulares. Se encontró que el espectro viscoelástico tiene una forma similar al correspondiente a un módulo de relajación $G(t) \sim \exp(-(t/\tau)^{1/2})$, por lo que es probable que en éste sistema de polímeros a bloques los tiempos de rompimiento y recombinación sean parecidos.

Como indicamos anteriormente, el gel de acrilamida tiene la característica de realizar una transición en volumen de equilibrio al colocar el gel en diferentes concentraciones de acetona. Es este tipo de experimentos, se prepara una solución pre-gel, es decir, con los monómeros de acrilamida y bisacrilamida disueltos en agua con partículas de poliestireno de 600 nm a una frac-

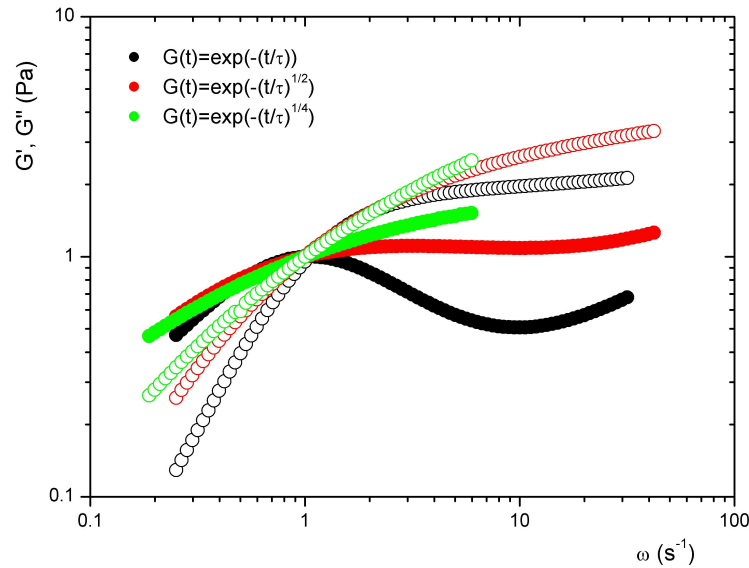


FIGURA 4.36: Comparativa de la simulación de los espectros viscoelásticos de 3 fluidos complejos con diferentes módulos de relajación, obtenidos numéricamente. Módulo elástico, símbolos llenos, módulo viscoso, símbolos vacíos [134].

ción de llenado de 0.01. Dicho pre-gel se coloca en celdas de DWS para medir el camino libre medio de transporte usando una esfera integradora, como se explicó en el capítulo 2. Con ésta medición, y conociendo los índices de refracción de las partículas y del disolvente, y el tamaño de las partículas se tiene un estimado de la fracción de volumen de las partículas de poliestireno. El pre-gel es colocado en un recipiente de teflon de forma cilíndrica y polimerizado al agregar APS y TEMED a una concentración de $5 \mu\text{L}/\text{mL}$ y $3.2 \mu\text{L}/\text{mL}$ respectivamente, manteniéndose en atmósfera de nitrógeno para evitar que la presencia de oxígeno inhiba la polimerización. Después de polimerizar, se mide el volumen del gel, por lo que con la fracción de llenado calculada de la medición del camino libre medio de transporte, se puede calcular el volumen que ocupan las partículas de poliestireno. El gel es colocado por 48 hrs. en una solución básica de TEMED al 0.4 %, para hidrolizar una parte de los grupos de acrilamida en grupos ácido acrílicos. Dicha hidrólisis afectará la transición de volumen de equilibrio, como se puede observar de la figura 4.34. Después del proceso de hidrólisis, el gel se coloca en mezclas de acetona y agua por al menos 2 días, para que llegue al volumen de equilibrio correspondiente. Se mide el volumen del nuevo gel, y como el volumen que ocupan las partículas es el mismo, se puede estimar la nueva fracción de volumen y de aquí, usando teoría de Mie, se calcula el camino libre medio de transporte. La presencia de bisacrilamida en la solución polimérica afecta la dinámica de la partícula, al formar una red mas entrecruzada, por lo que para que la partícula se mueva, requiere mover una gran porción de polímeros, por la presencia de puentes que los unen. Debido a que

la partícula se encuentra restringida a moverse en una región pequeña, no es capaz de explorar todo el espacio fase en la duración del experimento. Para resolver este problema, se usaron las técnicas de dos celdas y de multimoteado, que se explicaron en el capítulo 2. En la figura 4.37 se muestran los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos por DWS con la técnica de dos celdas y de multimoteado en geles de acrilamida con una concentración total polimérica de 6.6 % (es decir, concentración por peso de acrilamida y bisacrilamida respecto al peso total de la solución) y a una concentración de bisacrilamida, %C, de 2 % (es decir, concentración por peso de bisacrilamida respecto a la concentración total polimérica), para diferentes concentraciones de acetona entre 0 % y 45 %. En este caso, el tiempo de decaimiento característico de la función de correlación del disco difusor fué de 10 ms. Todas las curvas, no importando la concentración de acetona del disolvente, comparten 3 regiones, a tiempos cortos la dinámica de la partícula es sub-difusiva, con un exponente entre 0.4 y 0.6, dependiendo de la concentración de acetona. A tiempos intermedios, el desplazamiento cuadrático medio muestra una meseta que se extiende por 2 o 3 órdenes de magnitud. A tiempos largos, se encuentra una región difusiva, asociada con la viscosidad macroscópica del gel. Un fenómeno interesante sucede cuando el gel está mas encogido, a 40 y 45 % de concentración de acetona. Antes de la meseta, se encuentra una pequeña región casi difusiva y que se atenúa a concentraciones mayores de acetona. En la figura 4.37 se muestran, con líneas continuas, los mejores ajustes al modelo de difusión anómala propuesto en colaboración con el Dr. Iván Santamaría-Holek, y explicado en el capítulo 3.

Usando la técnica de DWS podemos seguir el proceso de polimerización de un gel de acrilamida, para indagar la formación de la red polimérica alrededor de la microesfera. En este tipo de experimentos, a la solución pre-gel con microesferas de poliestireno de 800 nm de diámetro se le agrega $1\mu\text{L}/\text{mL}$ de TEMED y $0.5\mu\text{L}/\text{mL}$ de APS en atmósfera de nitrógeno dentro de la celda de medición de DWS. Usar concentraciones tan bajas de TEMED y APS provoca que el proceso de polimerización tarde hasta 80 minutos en finalizar, por lo que se los experimentos de DWS fueron siempre de una duración de 2 o 3 minutos, para tener la certeza de que la medición de la función de correlación de la intensidad represente un estado de equilibrio. El camino libre medio de transporte se midió antes de agregar en catalizador e iniciador de la reacción, y después de que el proceso de polimerización terminada, encontrando no diferencia dentro del error experimental. La figura 4.39 muestra los desplazamientos cuadráticos medios de partículas coloidales durante la formación de la red polimérica. En éste caso la concentración de entrecruces es cero, por lo que no fue necesario usar las técnicas de medios no ergódicos. La concentración total de polímero fue de 6.6 %, cercano a la concentración usada en el experimento de la figura 4.34. Se encuentra que la dinámica de la partícula coloidal es difusiva en todo el intervalo de tiempo accesible por DWS desde el inicio del proceso de polimerización hasta un tiempo de aproximadamente 35 min. Después de este tiempo el desplazamiento cuadrático medio evoluciona hasta llegar a tener un comportamiento de ley de potencias similar al encontrado en el experimento mostrado en la figura 4.34. Alrededor de un tiempo de 55 minutos existe un cambio de morfología en el desplazamiento cuadrático medio. Antes de dicho tiempo, los 2 regímenes de leyes de potencias eran de tal manera que el exponente a tiempos cortos era superior al de tiempos

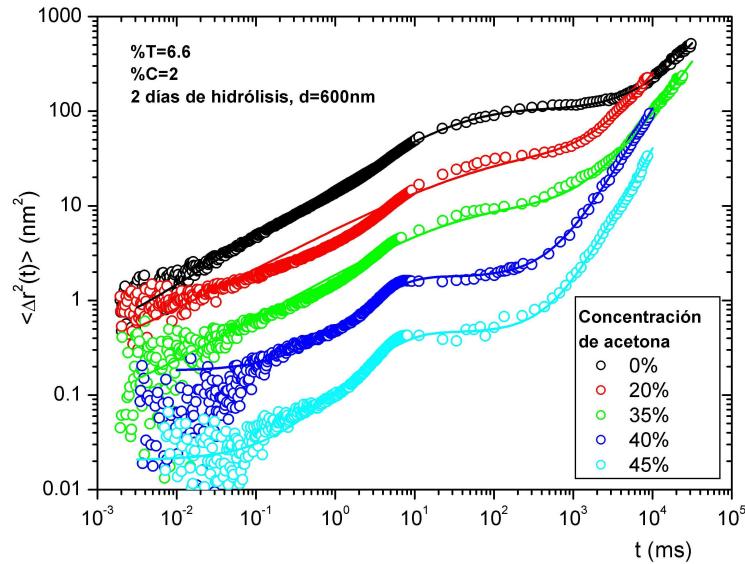


FIGURA 4.37: Desplazamiento cuadrático medio de microesferas embebidas en geles de acrilamida a una concentración total de polímero de $\% = 7$ y concentración de entrecruces de $\% = 2$ con dos días de hidrólisis a diferentes concentraciones de acetona. Las líneas continuas representan los mejores ajustes al desplazamiento cuadrático medio con el modelo de difusión anómala desarrollado en el presente trabajo [134].

largos. Sin embargo, después del minuto 55, el exponente de leyes de potencias a tiempos cortos es inferior a tiempos largos.

La figura 4.39 muestra un experimento de polimerización similar al de la figura 4.38, pero en este caso, la concentración de entrecruces es superior, $\%C=0.5$. Aunque la cantidad de moléculas de bisacrilamida es pequeña, es suficiente para causar que la partícula se vea atrapada por mucho tiempo en la red polimérica, por lo que obtener un desplazamiento cuadrático medio promediado sobre el ensamble requiere el uso de las técnicas de medios no ergódicos. En este caso, la polimerización inició aproximadamente a los 40 minutos. Antes que eso la dinámica de la partícula es puramente difusiva. El desplazamiento cuadrático medio medido al minuto 40 muestra un régimen sub difusivo en todo el intervalo de tiempo accesible por DWS pero al tiempo 43 se desarrollan dos regímenes dinámicos de la partícula coloidal, parecido al inicio de la polimerización en el caso sin entrecruzamientos. En ese sentido, ambos comportamientos son similares, por lo que se puede concluir que a estos tiempos de polimerización, la red formada alrededor de la partícula es característica de filamentos poliméricos sin uniones. A tiempos de polimerización posteriores la dinámica de la partícula cambia, al parecer por la formación de enlaces entre cadenas poliméricas, es decir, por la presencia de las moléculas de acrilamida. A partir del minuto 46, todas las curvas se asemejan a las mostradas en la figura 4.37, es decir, a tiempos cortos el

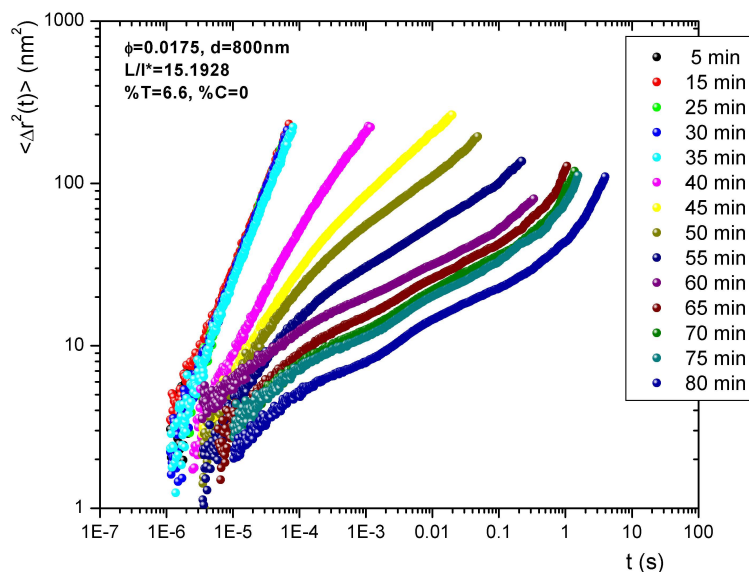


FIGURA 4.38: Evolución del desplazamiento cuadrático medio de microesferas de poliestireno de 800 nm de diámetro en un gel sin entrecruces ($\%T=6.6$ y $\%C=0$) durante el proceso de polimerización obtenido con DWS [134].

régimen es sub-difusivo, después desarrolla una meseta que se extiende por al menos 2 ordenes de magnitud, para finalmente llegar a una tercera region que es difusiva. Por lo explicado anteriormente, y tomando en cuenta los argumentos desarrollados en la teoría de difusión anómala del capítulo 3, se concluye que la interacción de la partícula con la red formada por el polímero es característico del atrapamiento de dicha partícula en una caja formada por los polímeros. Una característica del proceso de polimerización mostrado en la figura 4.39 es el cambio en el exponente de sub-difusión a tiempos cortos. Es claro que la dinámica de la partícula se vuelve más sub-difusiva conforme el proceso de polimerización se lleva a cabo, indicando que la interacción de la red polimérica con la microesfera se incrementa.

La figura 4.40 muestra una comparativa del desplazamiento cuadrático medio de partículas coloidales embebidas en fluidos complejos con estructuras filiformes de los 3 sistemas estudiados hasta ahora, bajo condiciones similares. Es decir, se comparan 3 sistemas tipo polímero, un gel polimérico flexible sin entrecruces, con procesos de relajación tipo reptación, micelas tubulares flexibles, que además de los procesos de reptación se tienen procesos de rompimiento y recombinación, y una suspensión del virus semiflexible fd, monodisperso y que, a diferencia de los sistemas anteriores, es bastante rígido, por lo que la red relaja de una manera diferente a los sistemas flexibles. La diferencia entre los procesos de relajación y la rigidez o flexibilidad de las estructuras filiformes que componen el fluido complejo produce diferencias en el desplazamiento cuadrático medio de las partículas embebidas. En el caso de las micelas tubulares flexibles y de

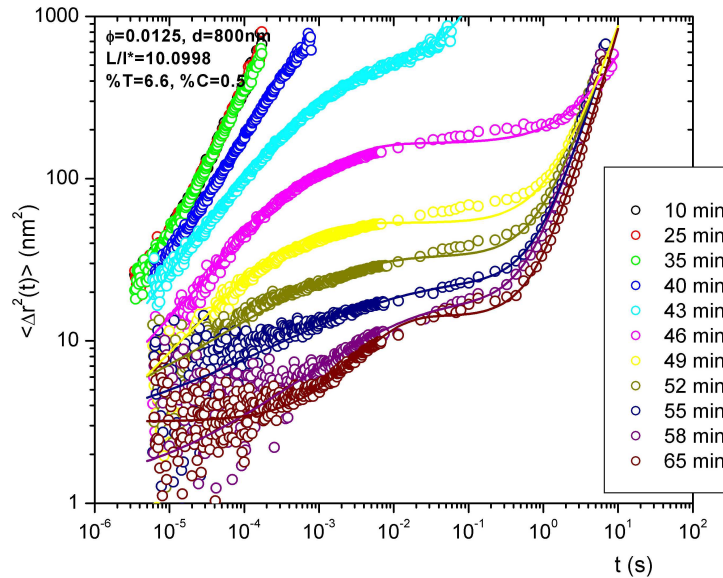


FIGURA 4.39: Evolución del desplazamiento cuadrático medio de microesferas de poliestireno de 800 nm de diámetro en un gel con entrecruces ($\%T=6.6, \%C=0.5$) durante el proceso de polimerización obtenido con DWS usando las técnicas de las dos celdas y de multimoteado [134].

las suspensiones del virus fd, la partícula coloidal tiene un comportamiento difusivo a tiempos cortos, lo que indica que no hay interacción entre las partículas y la red formada por el fluido complejo. La presencia de una red más flexible, como es el caso de las micelas tubulares, produce una meseta en el desplazamiento cuadrático medio de la partícula de prueba a tiempos intermedios, mientras que las suspensiones del virus fd no tienen este efecto en la partícula. En su lugar sólo hay un punto de inflexión en el desplazamiento cuadrático medio. La red formada por el gel de acrilamida interactúa con la partícula desde el inicio de la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio, produciendo una dinámica sub-difusiva. En todos los casos, a tiempos largos, la partícula de prueba interactúa con el fluido macroscópico, por lo que todos los desplazamientos cuadráticos medios tienen una región difusiva en estos intervalos de tiempo, que se relaciona con la viscosidad macroscópica del fluido complejo. Las líneas rojas en la figura 4.40 representan los mejores ajustes a los desplazamientos cuadráticos medios medidos por DWS y que fueron explicados anteriormente.

Las diferencias en los desplazamientos cuadráticos medios de partículas coloidales en fluidos complejos embebidos con estructuras filiformes mostrados en la figura 4.40 producen espectros viscoelásticos diferentes. En la figura 4.41 se muestra una comparativa entre los espectros viscoelásticos de los fluidos complejos anteriormente explicados. El espectro viscoelástico a bajas frecuencias de las micelas tubulares flexibles es característico de un fluido complejo con un sólo tiempo de relajación, resultado del proceso de reptación modificado por el rompimiento y ruptura

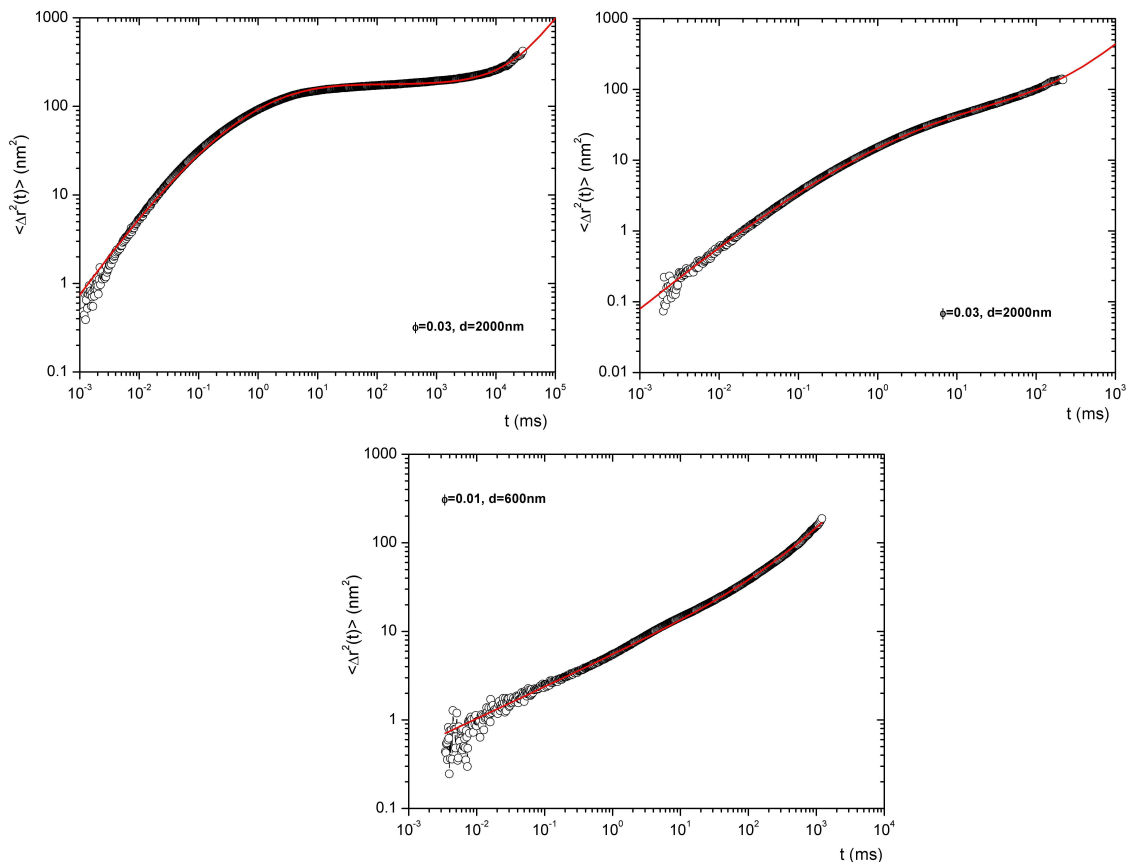


FIGURA 4.40: Comparativa del desplazamiento cuadrático medio de partículas coloidales en fluidos complejos filiformes obtenido con DWS: Superior izquierda, micelas tubulares flexibles, superior derecha, suspensiones coloidales del bacteriófago fd, inferior, gel de acrilamida sin entrecruces.

de las micelas tubulares. A frecuencias mayores los procesos de rompimiento se ven congelados, por lo que el espectro viscoelástico sigue la predicción de teoría de polímeros y a frecuencias aún mayores la relajación es por medio de procesos de doblado. La teoría de viscoelasticidad de polímeros semiflexibles es incompleta, por lo mostrado en secciones anteriores, pero nuestros resultados indican la presencia de una transición entre un régimen tipo Rouse-Zimm a tipo doblado a frecuencias altas en el espectro viscoelástico. Sin embargo, la frecuencia característica de dicha transición es mucho menor que en el caso de micelas tubulares. Debido a esto existen similitudes entre ambos espectros viscoelásticos, como lo muestra la figura 4.41, pero los modos de doblado, que a grosso modo se vuelven importantes en la relajación poco después de la segunda frecuencia de cruce entre los módulos, empiezan a ser importantes a frecuencias menores que en las suspensiones del bacteriófago fd. Esto produce que no se desarrolle una meseta a frecuencias

intermedias en el módulo elástico y que el módulo viscoso no presente una depresión tan pronunciada. El espectro del gel polimérico es completamente diferente a los de micelas tubulares o al de la suspensión coloidal del virus fd, y es correctamente predicho por la teoría de reptación de polímeros flexibles.

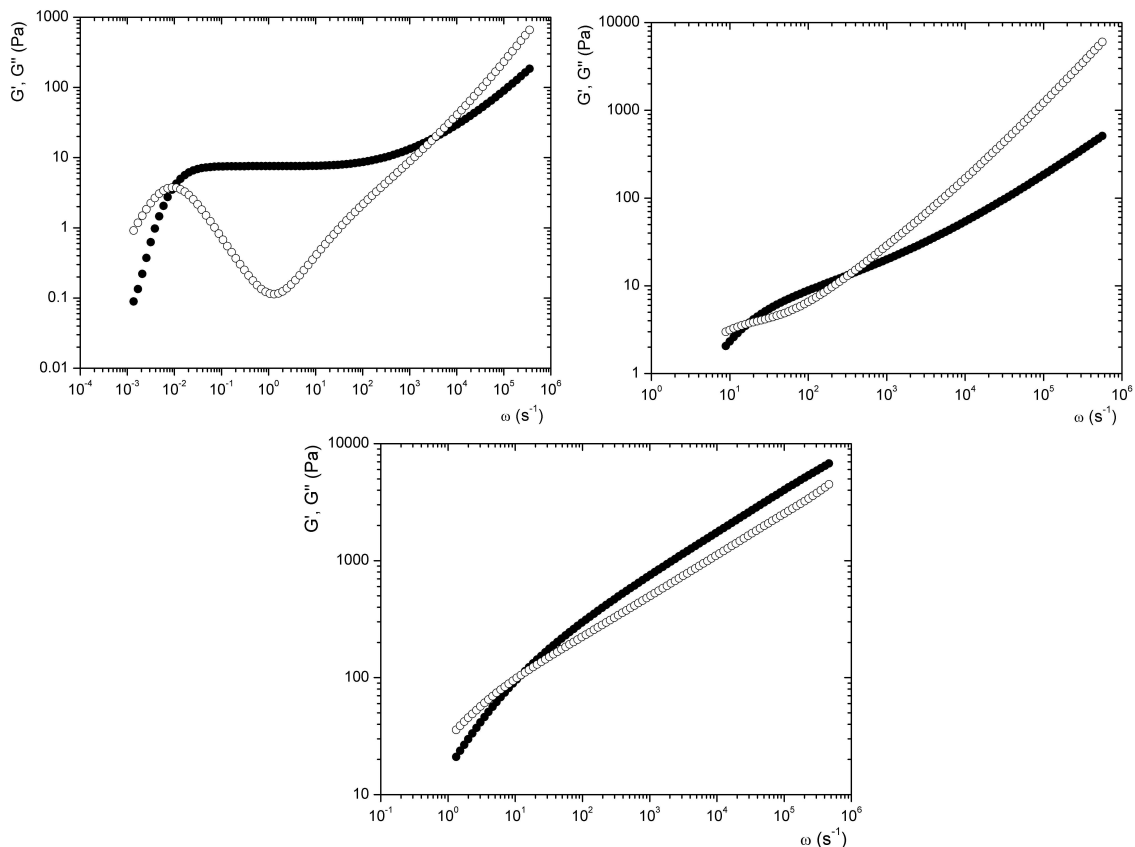


FIGURA 4.41: Comparativa del espectro viscoelástico de fluidos complejos filiformes obtenido con microreología basada en DWS: Superior izquierda, micelas tubulares flexibles, superior derecha, suspensiones coloidales del bacteriófago fd, inferior, gel de acrilamida sin entrecruces.

CONCLUSIÓN

La dinámica de partículas coloidales excitadas por fuerzas térmicas estocásticas en un fluido complejo con estructuras filiformes se ve afectada por la presencia de estas estructuras mesoscópicas. Dichas estructuras le dan un comportamiento viscoelástico al material bajo estudio, puesto que almacenan energía bajo deformaciones, a diferencia de un fluido sin estructura, que solo disipa energía. En un fluido completamente viscoso, es decir, que sólo disipa energía, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula Browniana es completamente difusivo. En un fluido con componente elástica, la interacción de dicho fluido con la partícula de prueba produce un comportamiento sub-difusivo. Por esto, la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio de la partícula de prueba se puede relacionar con las contribuciones de la componente elástica y viscosa del material macroscópico.

Los fluidos complejos con estructuras filiformes estudiados en el presente trabajo tienen algunas características similares, pero también presentan estructuras y procesos de relajación diferentes. Las micelas tubulares ensambladas por moléculas tensioactivas forman una red tipo polímero con la propiedad que se rompen y recombinan continuamente. Los geles poliméricos de acrilamida sin entrecruces son un sistema típico polimérico, en el que los monómeros se unen con enlaces químicos, y que no se pueden romper sólo con energía térmica. Ambos sistemas son similares porque son muy flexibles, además que la longitud de las estructuras filiformes que forman no son fijas, y son determinadas por la termodinámica del sistema, como en el caso de las micelas tubulares, o por la concentración de sus componentes al momento de la síntesis, como en el gel polimérico de acrilamida. En el caso opuesto, las suspensiones del virus fd son monodispersas, puesto que se reproducen por replicación, y son más rígidas que los sistemas anteriores. Otro de los sistemas estudiados es una variante del gel polimérico, en el que se agregan moléculas que forman entrecruzamientos en la red polimérica. Esto producirá una red más difícil de deformar, puesto que para que un polímero se mueva de su posición requiere mover a los polímeros a los que está unido, además de que el tamaño de red característico de este sistema polimérico puede cambiar según el disolvente en el que se encuentra. Todas estas características producirán efectos diferentes en las partículas coloidales que interactúan con el fluido complejo.

La teorías existentes de viscoelasticidad en sistemas tipo polímero en el régimen concentrado se basan en la idea de que un polímero relaja el esfuerzo por un proceso denominado reptación, es decir, un proceso de difusión a lo largo del propio polímero. Este proceso de relajación es el

único que puede realizar el polímero debido a las constricciones topológicas producidas por la presencia de sus vecinos. La idea básica de las teorías de reptación se puede modificar según las propiedades características de cada polímero, por ejemplo, se pueden considerar efectos de rompimiento y recombinación, o el proceso de reptación se puede modificar de acuerdo a la flexibilidad del polímero. Los resultados de las teorías de viscoelasticidad de estructuras filiformes proporcionan una descripción bastante amplia del proceso de relajación del fluido complejo que forman, accesible experimentalmente sólo con técnicas microreológicas. Un experimento de microreología también se puede analizar bajo otra visión diferente, en el que se estudia la dinámica de la partícula coloidal embebida en la red formada por el fluido complejo, para relacionar la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio de dicha partícula con la interacción de la partícula de prueba con el fluido complejo.

En el presente trabajo se comparó la dinámica de partículas coloidales en diferentes fluidos complejos embebidos con estructuras filiformes. Para esto, se analizaron las fluctuaciones temporales de la luz dispersada por la muestra al agregarle partículas dispersoras, obteniendo el desplazamiento cuadrático medio de dichas partículas. A partir de dicho desplazamiento cuadrático medio, se obtuvo el espectro viscoelástico macroscópico del fluido complejo, usando la teoría de microreología, comparándolo con las teorías existentes de viscoelasticidad en diferentes condiciones físico-químicas. Con esta metodología microreológica, pudimos obtener información importante acerca de los diferentes procesos de relajación de los sistemas estudiados, de las distancias que caracterizan la red que forman las estructuras filiformes y de la interacción de la partícula coloidal con dicha red.

Se encontró que el desplazamiento cuadrático medio de partículas coloidales embebidas en un fluido complejo formado por una mezcla de los tensioactivos TDPS y SDS, que comprobamos forma micelas tubulares flexibles y que tienen una morfología parecida a una solución polimérica pero con procesos de rompimiento y recombinación y que a escalas grandes forman una red bastante entrecruzada, es propio de un fluido complejo con un sólo tiempo de relajación en un intervalo amplio de tiempos. El sistema estudiado es un sistema que hasta hace poco se desconocía formaba micelas tubulares. El desplazamiento cuadrático medio encontrado presenta dos regiones difusivas, relacionadas con la viscosidad del disolvente a tiempos cortos y con la viscosidad del fluido macroscópico a tiempos largos, divididas por una meseta en el desplazamiento cuadrático medio, debido al atrapamiento que sufre la partícula por la red de micelas tubulares. Debido a los procesos de rompimiento y recombinación, la partícula puede escapar de la caja formada por las micelas. Estas 3 regiones se encontraron en todas las disoluciones de micelas tubulares no importando las condiciones físico-químicas. A partir del desplazamiento cuadrático medio se obtuvo el espectro viscoelástico teniendo un buen acuerdo entre reología mecánica y la técnica microreológica usada y además, dicho espectro viscoelástico se ajusta correctamente al modelo teórico modificado de reptación, que toma en cuenta los procesos de rompimiento y recombinación. Sin embargo, debido a la poca inercia de la partícula Browniana, el espectro

viscoelástico obtenido por microreología se extiende a regiones en las que el reómetro mecánico no puede acceder, obteniendo evidencia de procesos de relajación propios de segmentos individuales del polímero y de procesos de doblado. Debido a esto, se pudo estimar las longitudes características más importantes de la red micelar usando solo esta técnica microreológica. Se encontró que la mayoría de las longitudes características no cambian al cambiar las condiciones físico-químicas, además de que revelan que la red micelar se encuentra muy entrecruzada, pero que la longitud total media de la micela cambia sustancialmente bajo ciertas condiciones y se pudo comprobar la predicción teórica de que dicho incremento produce un aumento en el tiempo de relajación del sistema micelar.

Para el caso de que la red en la que se encuentra la partícula coloidal está formada por estructuras más rígidas, como es el caso de una suspensión coloidal del virus fd, el desplazamiento cuadrático medio de dicha partícula no presenta una meseta como es el caso de las micelas tubulares flexibles, sino que sólo presenta un punto de inflexión. Esta diferencia produce un espectro viscoelástico en el que los procesos de relajación son completamente diferentes a los procesos característicos de las micelas tubulares flexibles. En específico, los modos de relajación asociados con la flexibilidad del polímero son excitados antes que en las micelas tubulares, debido a que estas últimas son más flexibles. Los resultados microreológicos y reológicos mecánicos presentan las mismas propiedades y escalamientos que los encontrados en otros trabajos. Sin embargo encontramos que la mejor teoría de viscoelasticidad de polímeros semiflexibles no tiene un buen acuerdo con los resultados experimentales, probablemente debido a inconsistencias internas de la teoría. El estudio realizado se extiende a concentraciones del virus y a condiciones físico-químicas no estudiadas en otros trabajos, encontrando evidencia de cambios en la flexibilidad del virus que no se habían observado anteriormente.

Las dinámicas de partículas coloidales embebidas en fluidos complejos cambia sustancialmente dependiendo del tamaño de red característico de dicho fluido complejo. En geles poliméricos a base de acrilamida, el tamaño de red característico puede cambiar dependiendo del disolvente en el que se encuentra el gel, por lo que son un sistema modelo para determinar los cambios en la dinámica de las partículas coloidales a diferentes tamaños de caja. Los resultados encontrados se analizaron a la luz de un nuevo modelo de difusión anómala, desarrollado en colaboración con el Dr. Iván Santamaría-Holek, describiendo la dinámica de una partícula atrapada en una red por dos variables de posición, una que caracteriza la posición de la partícula con respecto al centro geométrico de la celda, o caja, en la que se encuentra atrapada la partícula a tiempos cortos y una segunda que caracteriza la posición de dicha celda. El modelo proporciona una descripción en la que el proceso de difusión entre celdas es un proceso activado por energía térmica en un potencial que caracteriza la interacción de la partícula con la caja en la que se encuentra embebida. El modelo describe correctamente la difusión anómala de partículas coloidales en un gel con diferentes tamaños de caja. Usando el mismo sistema polimérico se analizó la evolución del desplazamiento cuadrático medio de partículas coloidales durante el proceso de polimerización.

Dicha evolución también se puede describir en términos del modelo de difusión anómala desarrollado. Además se comprobó que debido a que los geles poliméricos sin entrecruces son un sistema similar al de micelas tubulares pero sin procesos de rompimiento-recombinación, siguen las predicciones de la teoría clásica de polímeros, en la que el proceso de relajación predominante es por reptación.

Con lo anterior se concluye que las técnicas microreológicas a base de dispersión dinámica de luz proporcionan información importante sobre la dinámica de partículas coloidales embebidas en fluidos complejos y, a partir de aquí, se puede relacionar con su microestructura y con los procesos de relajación de las estructuras filiformes que forman dichos fluidos complejos. Existen varias posibilidades de extensión de la técnica de microreología basada en DWS. En todos los sistemas estudiados los fluidos complejos son completamente transparentes, de tal manera que al agregar las partículas coloidales, la única dispersión de luz sea debida a dichas partículas, y con eso se puede relacionar la función de correlación de la intensidad con el desplazamiento cuadrático medio de dichas partículas y de aquí con las propiedades viscoelásticas del fluido complejo. Sin embargo, algunos fluidos complejos presentan cierto grado de turbidez intrínseca. Por esto sería interesante, y en ocasiones necesario, determinar la manera en la que dicha dispersión de luz afecta la función de correlación de la intensidad, para así poder separar la contribución de dispersión de luz proveniente del fluido complejo con la de las partículas Brownianas. En este procedimiento parece que sería necesario determinar el camino libre medio de transporte de dicho fluido complejo turbio, con el inconveniente de que es muy probable que el transporte de luz no pueda describirse con la aproximación de difusión. Debido a esto, es posible que se requiera una técnica de medición del camino libre medio de transporte que no use la aproximación de difusión. En lo relativo a las propiedades viscoelásticas de polímeros semiflexibles, encontramos que la mejor teoría disponible no predice correctamente el comportamiento del espectro viscoelástico en el caso de suspensiones de virus filamentosos, por lo que se requiere una teoría más completa de viscoelasticidad en este régimen de flexibilidad. Otro punto que podría extender los resultados encontrados es lo relativo al modelo de difusión anómala desarrollado. Encontramos que dicho modelo predice correctamente el proceso de difusión de partículas coloidales en geles poliméricos, sin embargo las bases de la teoría son más generales, por lo que se podrían aplicar para extraer información importante sobre la interacción de la partícula con la red formada por otros fluidos complejos embebidos con estructuras filiformes. Por último, sería interesante usar la técnica de microreología basada en DWS para estudiar otro tipo de sistemas autoensamblados que no formen estructuras filiformes como pueden ser estructuras lamelares o bicontinuas formadas por tensioactivos.

PROGRAMA CÁLCULO DE l^* USANDO TEORÍA DE MIE Y FACTOR DE ESTRUCTURA DE PERKUS-YEVICK

Como indicamos en el capítulo 2, se desarrolló un algoritmo de cálculo del camino libre medio de transporte para una suspensión coloidal de partículas esféricas. Dicho programa usa la función de dispersión, o factor de forma $P(q)$, proveniente de teoría de Mie para partículas con índice de refracción puramente real [24, 54]. Dicha teoría es la solución exacta a las ecuaciones de Maxwell de una onda dispersada por una esfera homogénea de radio a con un índice de refracción n_s , correcta en los límites de radio de la esfera grande y radio pequeño, por lo que es una generalización de la teoría de Rayleigh.

Para el caso de radio de partículas pequeño, la incidencia de una onda electromagnética produce una polarización en la esfera. En el caso lineal, el momento dipolar \mathbf{p} será proporcional al campo incidente \mathbf{E}_0 , es decir $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_0$. Con ésto, el momento dipolar tendrá la forma de un dipolo oscilante:

$$\mathbf{p}(t) = p_0 \cos(\omega t) \hat{p}.$$

Para determinar la potencia radiada por el dipolo oscilante, se usa la expresión del potencial retardado, realizando las aproximaciones de campo lejano y de que la longitud de onda la onda electromagnética incidente es mucho mayor que el radio de la partícula. Se encuentra que la magnitud del campo eléctrico a una distancia r de la partícula es

$$E = \frac{k^2 p \sin \gamma}{r} \exp[-ikr],$$

donde k es la magnitud del vector de onda de la onda incidente y γ es el ángulo entre el vector \mathbf{r} y \hat{p} . Con ésto, la intensidad del campo eléctrico dispersado es

$$\implies I = |E|^2 = \frac{k^4 |p|^2 \sin^2 \gamma}{r^2} = \frac{k^4 |\alpha|^2 \sin^2 \gamma}{r^2} I_0,$$

o usando coordenadas esféricas, suponiendo que la polarización es en el plano $x - y$

$$I(r, \theta) = \frac{k^4 |\alpha|^2 (1 + \cos^2 \theta)}{2r^2} I_0,$$

por lo que la sección transversal de dispersión es

$$\Rightarrow \sigma_s = \frac{1}{I_0} \int_{4\pi} I(r, \theta) r^2 d\Omega = \frac{8\pi k^4 |\alpha|^2}{3}.$$

Teoría de dispersión de Mie

Es la solución exacta a las ecuaciones de Maxwell de una onda dispersada por una esfera homogénea de radio a . 1) Se resuelven las ecuaciones de Maxwell dentro y fuera de la esfera con coeficientes indeterminados en la solución. 2) Se determinan dichos coeficientes aplicando condiciones de frontera en la superficie de la esfera.

A partir de las ecuaciones de Maxwell:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 & \nabla \times \mathbf{E} &= -\partial_t \mathbf{B} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & \nabla \times \mathbf{B} &= \left(\frac{n}{c}\right)^2 \partial_t \mathbf{E} \end{aligned}$$

se obtiene la ecuación de onda que cumple cualquier componente del campo magnético o eléctrico

$$\nabla^2 \psi = \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}.$$

Para encontrar la solución a la ecuación de onda, se supone que

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{r})T(t).$$

Con esto se tiene

$$\frac{\nabla^2 \chi}{\chi} = \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}\right).$$

La solución de T (que determina el comportamiento temporal de las soluciones) es de la forma

$$T \sim \left\{ \begin{array}{l} \cos \omega t \\ \sin \omega t \end{array} \right\}$$

donde $\omega = 2\pi c/\lambda = kc$ y ... representa una combinación lineal de las funciones.

La ecuación para χ tiene la forma

$$\nabla^2 \chi + k^2 \chi = 0.$$

En coordenadas esféricas, la ecuación para χ se convierte en

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \chi + k^2 \chi = 0.$$

Si $\chi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ se puede separar la ecuación anterior, obteniendo primero la solución de Φ de forma similar que de la función T :

$$\Phi \sim \left\{ \begin{array}{l} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{array} \right\}$$

pero como $\Phi(0) = \Phi(2\pi) \implies m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Las otras dos ecuaciones tienen la forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0,$$

$$(1-z^2) \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} - 2z \frac{\partial \Theta}{\partial z} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] \Theta = 0,$$

con $z = \cos \theta$. Note que la primera ecuación es la ecuación esférica de Bessel, cuya solución es

$$R \sim \left\{ \begin{array}{l} j_l(kr) \\ y_l(kr) \end{array} \right\}$$

con l entero y donde

$$j_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+1/2}(kr) \quad \text{y} \quad y_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} Y_{l+1/2}(kr)$$

con $J_{l+1/2}(kr)$ y $Y_{l+1/2}(kr)$ las funciones de Bessel de primer y segundo orden respectivamente.

La segunda ecuación es la ecuación de Legendre, por lo que las soluciones son

$$\Theta \sim \left\{ \begin{array}{l} P_{l,m}(\cos \theta) \\ Q_{l,m}(\cos \theta) \end{array} \right\}$$

De todas las posibles combinaciones lineales, se elimina $Q_{l,m}(\cos \theta)$ puesto que tiene singularidades en $\theta \in 0, \pi$. Para la onda dentro de la esfera, $y_l(nk_0 r)$ no se toma en cuenta puesto que $y_l(nk_0 r) \rightarrow -\infty$ si $r \rightarrow 0$. Para la onda afuera se usa la función de Hankel de segundo tipo, debido a su comportamiento asintótico,

$$h_l^{(2)}(kr) \sim \frac{i^{l+1}}{kr} e^{-ikr}$$

que proporciona la onda plana incidente a la partícula dispersora.

$$\implies \psi \sim e^{-i\omega t} \left\{ \begin{array}{l} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} j_l(nk_0 r) \\ h_l^{(2)}(kr) \end{array} \right\} P_{l,m}(\cos \theta)$$

Como siguiente paso, se proponen las soluciones a la ecuación de onda para la onda plana incidente, para la onda saliente dispersada y para la onda dentro de la esfera con coeficientes por determinar en las últimas dos expresiones. Se aplican las condiciones de frontera de una interface dieléctrica:

$$\mathbf{u}_n \times (\mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_i) = \mathbf{u}_n \times (\mathbf{B}_0 - \mathbf{B}_i) = 0,$$

obteniendo las siguientes expresiones para los coeficientes de Mie, a_l y b_l

$$a_l = \frac{\psi'_l(y)\psi_l(x) - n_{rel}\psi_l(y)\psi'_l(x)}{\psi'_l(y)\zeta_l(x) - n_{rel}\psi_l(y)\zeta'_l(x)},$$

$$b_l = \frac{n_{rel}\psi'_l(y)\psi_l(x) - \psi_l(y)\psi'_l(x)}{n_{rel}\psi'_l(y)\zeta_l(x) - \psi_l(y)\zeta'_l(x)},$$

con

$$\psi_l(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} J_{j+1/2}(z)$$

$$\chi_l(z) = -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} Y_{j+1/2}(z)$$

$$\zeta_l(z) = \psi_l(z) + i\chi_l(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} H_{l+1/2}^{(2)}(z)$$

y $x = ka$, $y = n_{rel}x$.

Los campos resultantes son:

$$E_\theta = B_\phi = -i \frac{e^{(-ikr-i\omega t)}}{kr} \cos \phi S_2(\theta)$$

$$-E_\phi = B_\theta = -i \frac{e^{(-ikr-i\omega t)}}{kr} \sin \phi S_1(\theta)$$

donde se definen las funciones de amplitud

$$S_1(\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} [a_l \pi_l(\cos \theta) + b_l \tau_l(\cos \theta)]$$

$$S_2(\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} [b_l \pi_l(\cos \theta) + a_l \tau_l(\cos \theta)]$$

usando las funciones:

$$\pi_l(\cos \theta) = \frac{P_{l,1}(\cos \theta)}{\sin \theta} \quad \tau_l(\cos \theta) = \frac{d}{d\theta} P_{l,1}(\cos \theta)$$

Con estos campos, se puede escribir al vector de Poynting de la siguiente manera

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}^* = E_\theta B_\phi \hat{r} - E_\phi B_\theta \hat{r} = |E_\theta|^2 \hat{r} + |E_\phi|^2 \hat{r}.$$

Usando el vector de Poynting se puede obtener una expresión para la potencia radiada por unidad de ángulo sólido que atraviesa una superficie definida por el vector unitario \hat{r} a una distancia r del centro de la partícula

$$\frac{dP}{d\Omega} = r^2 \mathbf{S} \cdot \hat{r}$$

o integrando sobre el ángulo sólido se obtiene la sección transversal de dispersión

$$\sigma_s = \int \frac{dP}{d\Omega} d\Omega = \frac{1}{k^2} \int_{4\pi} (|S_1(\theta)|^2 \sin^2 \phi + |S_2(\theta)|^2 \cos^2 \phi) d\Omega.$$

Se define la eficacia de dispersión Q_s como la sección transversal de dispersión por unidad de área de la sombra de la partícula dispersora

$$Q_s = \frac{\sigma_s}{\pi a^2} = \frac{1}{\pi (ka)^2} \int_{4\pi} Q_{dif}(\theta, \phi) d\Omega = \frac{1}{x^2} \int_0^\pi Q_{dif}(\theta) \sin \theta d\theta.$$

Ahora, por definición

$$l^* = \frac{l}{\langle 1 - \cos \theta \rangle} = \frac{1}{\rho \sigma_{sca} \langle 1 - \cos \theta \rangle},$$

donde $P(q) = k_0^2 \frac{d\sigma_{sca}}{d\Omega}$ y se usa que $l^{-1} = \mu_s = \rho \sigma_{sca}$ (ρ es la densidad de número o número de partículas por unidad de volumen)

$$\implies \sigma_s = \frac{1}{k_0^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi P(q) \sin \theta d\theta d\phi = \frac{2\pi}{k_0^2} \int_0^\pi P(q) \sin \theta d\theta$$

pero $\sin \theta = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$ y $\sin \frac{\theta}{2} = \frac{q}{2k_0}$ por lo que $dq = k_0 \cos \frac{\theta}{2} d\theta$. Juntando estos resultados se puede reescribir la ecuación anterior como

$$\sigma_s = \frac{2\pi}{k_0^4} \int_0^{2k_0} P(q) q dq$$

Para sistemas con correlación se reemplaza $P(q)$ con $P(q)S(q)$, con $S(q)$ el factor de estructura, relacionado con la transformada de Fourier de la función de correlación de dos partículas en teoría de líquidos. Así, podemos escribir a l^* como

$$l^* = \frac{k_0^6}{\pi \rho \int_0^{2k_0} P(q) S(q) q^3 dq}.$$

La ecuación que se usó para realizar la evaluación numérica se basa en la definición original de l^* :

$$l^* = \frac{1}{\rho \pi a^2 \int_0^\pi Q_{dif}(\theta) S(2x \sin \frac{\theta}{2}) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta}.$$

Para el cálculo de $S(q)$ se usó la solución a la ecuación de Perkus-Yevick para el caso de esfera dura [56].

A continuación se muestra el código del programa en Mathematica 6.0[®].

Programa para cálculo de I^* usando teoría de dispersión de Mie y la cerradura de Percus – Yevick

■ Definiciones de parámetros x y m

- $x = ka$, k magnitud del vector de onda de la luz en el medio y a es el radio de la partícula dispersora. Longitud de onda y diámetro de la esfera en micras. n_b índice de refracción del medio

$$\begin{aligned} n_b &= 1.34; \\ d &= 0.600; \\ \lambda &= 0.514; \\ x &= N \left[\frac{2 * \text{Pi} * n_b * d}{\lambda} \right] \\ &4.91409 \end{aligned}$$

- m , índice de refracción relativo, n_s es índice de refracción de esfera

$$\begin{aligned} n_s &= 1.59; \\ m &= n_s / n_b \\ &1.18657 \end{aligned}$$

- Fracción de llenado

$$\phi = 0.01;$$

■ Definiciones y gráficas de M+PK

■ Funciones primarias

$$\begin{aligned} \psi[n, x] &:= \sqrt{\frac{\text{Pi} * x}{2}} * \text{BesselJ}[n + 1/2, x] \\ \varphi[n, x] &:= \sqrt{\frac{\text{Pi} * x}{2}} * \text{HankelH2}[n + 1/2, x] \\ \psi'[n, x] &:= \frac{\sqrt{\frac{\pi}{2}} \text{BesselJ}[\frac{1}{2} + n, x]}{2 \sqrt{x}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{x} \left(\text{BesselJ}[-\frac{1}{2} + n, x] - \text{BesselJ}[\frac{3}{2} + n, x] \right) \\ \varphi'[n, x] &:= \frac{\sqrt{\frac{\pi}{2}} \text{HankelH2}[\frac{1}{2} + n, x]}{2 \sqrt{x}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{x} \left(\text{HankelH2}[-\frac{1}{2} + n, x] - \text{HankelH2}[\frac{3}{2} + n, x] \right) \end{aligned}$$

■ Coeficientes de Mie

$$\begin{aligned} A_{mie}[n, x, m] &:= \frac{\psi[n, x] * \psi'[n, m * x] - m * \psi[n, m * x] * \psi'[n, x]}{\varphi[n, x] * \psi'[n, m * x] - m * \psi[n, m * x] * \varphi'[n, x]} \\ B_{mie}[n, x, m] &:= \frac{m * \psi[n, x] * \psi'[n, m * x] - \psi[n, m * x] * \psi'[n, x]}{m * \varphi[n, x] * \psi'[n, m * x] - \psi[n, m * x] * \varphi'[n, x]} \end{aligned}$$

■ Funciones de amplitud de Mie y sección transversal de dispersión de Mie

```

pileg[n_, θ_] := 
$$\frac{-\text{LegendreP}[n, 1, \text{Cos}[\theta]]}{\text{Sin}[\theta]}$$

tauleg[n_, θ_] := 
$$\frac{((-1 - n) \text{Cos}[\theta] \text{LegendreP}[n, 1, \text{Cos}[\theta]] + n \text{LegendreP}[1 + n, 1, \text{Cos}[\theta]]) \text{Sin}[\theta]}{-1 + \text{Cos}[\theta]^2}$$

S1j[j_, x_, m_, θ_] := 
$$\frac{2 * j + 1}{j * (j + 1)} * (\text{Amie}[j, x, m] * \text{pileg}[j, \theta] + \text{Bmie}[j, x, m] * \text{tauleg}[j, \theta])$$

S2j[j_, x_, m_, θ_] := 
$$\frac{2 * j + 1}{j * (j + 1)} * (\text{Amie}[j, x, m] * \text{tauleg}[j, \theta] + \text{Bmie}[j, x, m] * \text{pileg}[j, \theta])$$

S1[x_, m_, θ_] := Sum[S1j[i, x, m, θ], {i, 1, 20}]
S2[x_, m_, θ_] := Sum[S2j[i, x, m, θ], {i, 1, 20}]
Qdif[x_, m_, θ_] := 
$$\frac{1}{x^2} * (\text{Abs}[S1[x, m, \theta]]^2 + \text{Abs}[S2[x, m, \theta]]^2)$$


```

■ Percus - Yevick

```

SI[q_, φ_] := 
$$1 + \frac{24 * \phi}{(2 * q)^3} * \left( \frac{(1 + 2 * \phi)^2}{(1 - \phi)^4} * (\text{Sin}[2 * q] - 2 * q * \text{Cos}[2 * q]) - \right.$$


$$\left. \frac{3 * \phi * (2 + \phi)^2}{2 * (1 - \phi)^4} * \left( \left( \frac{1}{q^2} - 2 \right) * q * \text{Cos}[2 * q] + 2 * \text{Sin}[2 * q] - \frac{1}{q} \right) + \right.$$


$$\left. \frac{\phi}{2} * \frac{(1 + 2 * \phi)^2}{(1 - \phi)^4} * \left( \frac{3}{q^3} + 4 * \left( 1 - \frac{3}{2 * q^2} \right) * \text{Sin}[2 * q] - \left( 1 - \frac{3}{q^2} + \frac{3}{2 * q^4} \right) * 2 * q * \text{Cos}[2 * q] \right) \right)$$

SF[
  q_,
  φ_] := 
$$\frac{1}{SI[q, \phi]}$$


```

Verificamos el límite del factor de estructura.

Revisar Referencia [1]

```

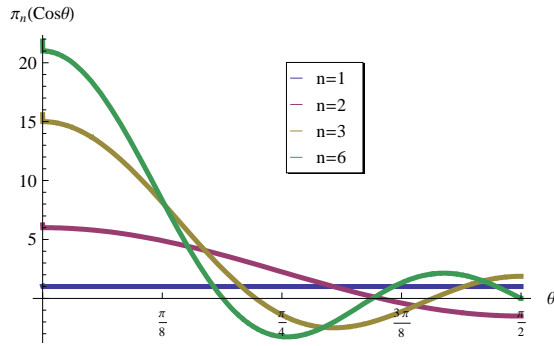
φ = 0.1;
Abs[Limit[SF[s, φ], s → 0] - 
$$\frac{1}{(1 + 2 \phi)^2 / (1 - \phi)^4}$$
]
Clear[φ]
0.

```

■ Graficas de $\pi_n(\text{Cos}[\theta])$ y $\tau_n(\text{Cos}[\theta])$ a comparar con van de Hulst (Ref [2])

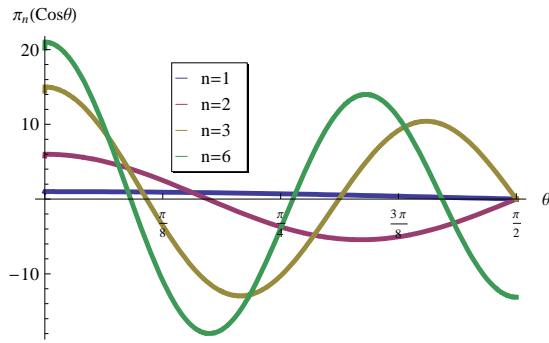
Needs["PlotLegends`"]

```
Plot[{pileg[1, \theta], pileg[3, \theta], pileg[5, \theta], pileg[6, \theta]}, {\theta, 0, \frac{\text{Pi}}{2}},
PlotRange -> Full, PlotStyle -> Thickness[0.01], AxesLabel -> {"\theta", "\pi_n(\text{Cos}\theta)"},
PlotLegend -> {"n=1", "n=2", "n=3", "n=6"}, LegendPosition -> {0, 0}, LegendSize -> 0.4,
LegendShadow -> {0.005, -0.005}, Ticks -> {{0, \frac{\text{Pi}}{8}, \frac{\text{Pi}}{4}, 3 \frac{\text{Pi}}{8}, \frac{\text{Pi}}{2}}, Automatic}}
```



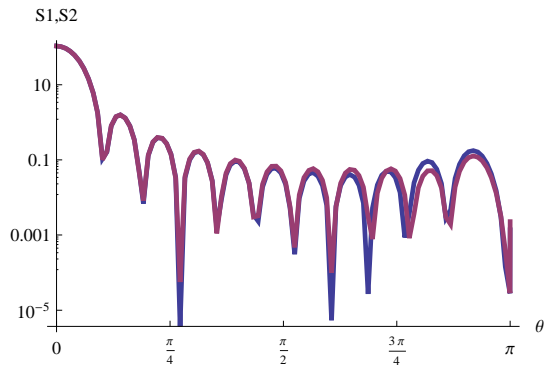
Needs["PlotLegends`"]

```
Plot[{tauleg[1, \theta], tauleg[3, \theta], tauleg[5, \theta], tauleg[6, \theta]}, {\theta, 0, \frac{\text{Pi}}{2}},
PlotRange -> Full, PlotStyle -> Thickness[0.01], AxesLabel -> {"\theta", "\pi_n(\text{Cos}\theta)"},
PlotLegend -> {"n=1", "n=2", "n=3", "n=6"}, LegendPosition -> {-0.4, 0}, LegendSize -> 0.4,
LegendShadow -> {0.005, -0.005}, Ticks -> {{0, \frac{\text{Pi}}{8}, \frac{\text{Pi}}{4}, 3 \frac{\text{Pi}}{8}, \frac{\text{Pi}}{2}}, Automatic}}
```



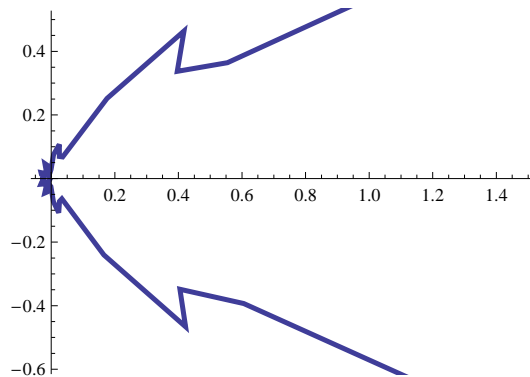
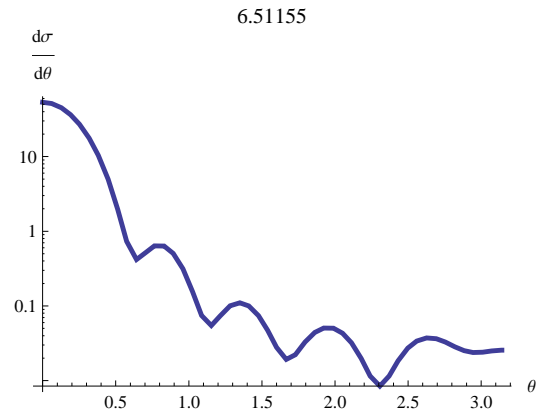
■ Gráficas de funciones de amplitud de Mie

```
Needs["PlotLegends`"]
LogPlot[{Abs[S1[20, 1.004,  $\theta$ ]]2, Abs[S2[20, 1.004,  $\theta$ ]]2},
{ $\theta$ , 0, Pi}, PlotPoints -> 100, MaxRecursion -> 0, AxesLabel -> {" $\theta$ ", "S1,S2"},
Ticks -> {{0,  $\frac{\pi}{4}$ ,  $\frac{\pi}{2}$ ,  $\frac{3\pi}{4}$ , Pi}, Automatic}, PlotStyle -> Thickness[0.01]
```



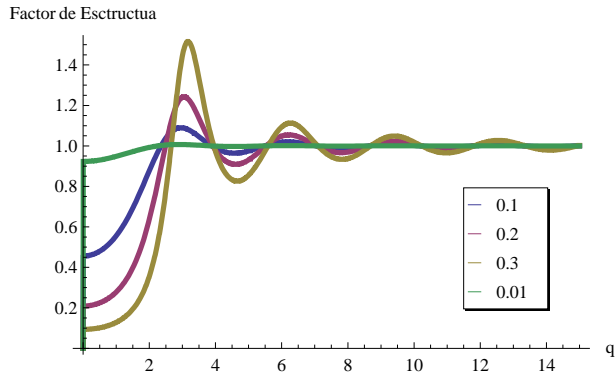
■ Gráficas de la sección transversal de dispersión diferencial de Mie

```
LogPlot[Qdif[x, m,  $\theta$ ], { $\theta$ , 0, Pi}, PlotPoints -> 50, MaxRecursion -> 0,
AxesLabel -> {" $\theta$ ", " $\frac{d\sigma}{d\theta}$ "}, PlotLabel -> x, PlotStyle -> Thickness[0.01]]
PolarPlot[Qdif[x, m,  $\theta$ ], { $\theta$ , -Pi, Pi}, PlotPoints -> 50,
MaxRecursion -> 0, PlotStyle -> Thickness[0.01]]
```



Graficas factor de estructura de Percus - Yevick

```
Needs["PlotLegends`"]
Plot[{SF[q, 0.1], SF[q, 0.2], SF[q, 0.3], SF[q, 0.01]},
  {q, 0, 15}, PlotRange -> Full, PlotStyle -> Thickness[0.01],
  AxesLabel -> {"q", "Factor de Esctructua"}, PlotLegend -> {"0.1", "0.2", "0.3", "0.01"},
  LegendPosition -> {0.5, -0.4}, LegendSize -> 0.4, LegendShadow -> {0.005, -0.005}]
```



■ Pruebas rápidas

Compare con el programa de Prahl :

http://omlc.org.edu/calc/mie_calc.html

- Hacemos $P(q) = 1$, para obtener resultados de dispersión de Mie clásica, integrando directamente

```
QsI1[x_, m_] := NIntegrate[Qdif[x, m,  $\theta$ ] * Sin[ $\theta$ ], { $\theta$ , 0, Pi}]
Re[QsI1[x, m]]
```

1.51942

```
QsI2[x_, m_] :=
  Sum[ $\left(\frac{\text{Pi} - 0.0001}{500}\right) * \text{Qdif}[x, m, \frac{\text{Pi} - 0.0001}{500} * i] * \text{Sin}\left[\frac{\text{Pi} - 0.0001}{500} * i\right]$ , {i, 1, 500}]
```

```
QsI2[
  x,
  m]
```

1.51936

■ **Cálculo de índice de seccion dispersión, eficiencia y anisotropía para calcular I* con teoría de Mie**

```

Ssca[λ_, x_, m_] :=
  (2 * Pi)
  Sum[(2 * i + 1) (Abs[Amie[i, x, m]]^2 + Abs[Bmie[i, x, m]]^2), {i, 1, 100}]
  (2 * Pi * nb)
  λ^2

μ[λ_, x_, m_, φ_, d_] := φ
  (4/3 * Pi * (d/2)^3) * Ssca[λ, x, m]

Qs[x_, m_] := 2
  Sum[(2 * i + 1) (Abs[Amie[i, x, m]]^2 + Abs[Bmie[i, x, m]]^2), {i, 1, 100}]
  x^2

g[x_, m_] :=
  4
  Sum[(i * (i + 2)
  Re[Amie[i, x, m] * Conjugate[Amie[i + 1, x, m]] + Bmie[i, x, m]
  Conjugate[Bmie[i + 1, x, m]]] +
  2 * i + 1
  Re[Amie[i, x, m] * Conjugate[Bmie[i, x, m]]], {i, 1, 100}]
  x^2 * x^2

lMie[λ_, x_, m_, φ_, d_] := 1
  μ[λ, x, m, φ, d] * (1 - g[x, m])

Ssca[λ, x, m]
Qs[x, m]
g[x, m]
μ[λ, x, m, φ, d]
lMie[λ, x, m, φ, d]

0.429607

1.51942

0.893659

0.0379856

247.56

```

Usando P(q) = 1

```

Cdif0[x_, m_, θ_] := Qdif[x, m, θ] * (1 - Cos[θ]) * Sin[θ]
Cdisp0[φ_, x_, m_] :=
  3 * Pi * nb * φ
  Sum[(Pi - 0.001)
  Cdif0[x, m, (Pi - 0.001) * i], {i, 1, 300}]
  2 * x * λ

lestrella0[φ_, x_, m_] := 1
  Cdisp0[φ, x, m]

lestrella0[φ, x, m]

247.561

```

■ Otros coeficientes de Mie

$$\text{Sext}[\lambda, x, m] := \frac{2 * \text{Pi}}{\left(\frac{2 * \text{Pi} + \text{nb}}{\lambda}\right)^2} \text{Sum}[(2 * i + 1) (\text{Re}[\text{Amie}[i, x, m] + \text{Bmie}[i, x, m]]), \{i, 1, 30\}]$$

`Sext`[λ , x , m]

`Sabs`[λ , x , m] := `Sext`[λ , x , m] - `Ssca`[λ , x , m]

`Sabs`[λ , x , m]

0.429607

0.

Cálculo de numero de esferas por micra cuadrada, para comparar con programa de Prahl (densidad de número) (Ref [3])

$$\phi / \left(\frac{4}{3} \text{Pi} (d / 2)^3\right)$$

0.0884194

■ Definición de I estrella

$$\text{Cdif}[\phi, x, m, \theta] := \text{Qdif}[x, m, \theta] * \text{SF}\left[2 * x * \text{Sin}\left[\frac{\theta}{2}\right], \phi\right] * (1 - \text{Cos}[\theta]) * \text{Sin}[\theta]$$

$$\text{Cdisp}[\phi, x, m] := \frac{3 * \text{Pi} * \text{nb} * \phi}{2 * x * \lambda} \text{Sum}\left[\left(\frac{\text{Pi} - 0.001}{300}\right) * \text{Cdif}\left[\phi, x, m, \frac{\text{Pi} - 0.001}{300} * i\right], \{i, 1, 300\}\right]$$

$$\text{lestrella}[\phi, x, m] := \frac{1}{\text{Cdisp}[\phi, x, m]}$$

■ Calculo de I estrella, entradas a mano (se puede usar otro ϕ)

`lestrella`[0.01, x , m]

248.772

■ Comparativas de definiciones de I estrella

`lMie`[λ , x , m , ϕ , d]

247.56

`lestrella0`[ϕ , x , m]

247.561

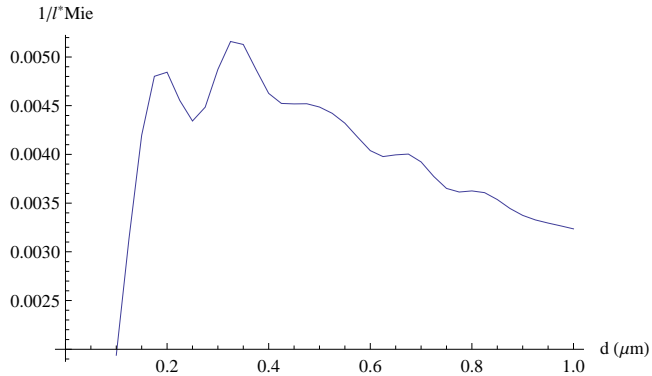
`lestrella`[ϕ , x , m]

248.772

```

TlMie = Table[{d, 1 / lMie[λ,  $\frac{2 * \text{Pi} * \text{nb}}{\lambda} \frac{d}{2}$ , m, φ, d]}, {d, 0.1, 1, 0.025}];
ListPlot[TlMie, AxesLabel → {"d (μm)", "1/l*Mie"}, Joined → True]

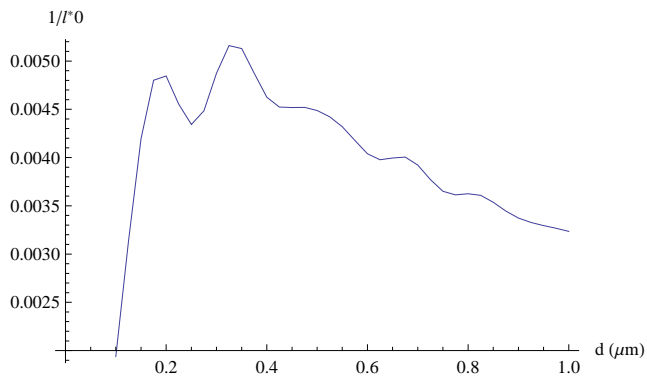
```



```

Tlestrella0 = Table[{d, 1 / lestrella0[φ,  $\frac{2 * \text{Pi} * \text{nb}}{\lambda} \frac{d}{2}$ , m]}, {d, 0.1, 1, 0.025}];
ListPlot[Tlestrella0, AxesLabel → {"d (μm)", "1/l*0"}, Joined → True]

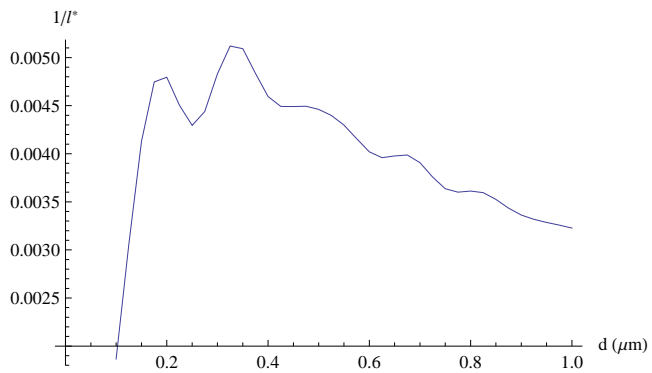
```



```

Tlestrella = Table[{d, 1 / lestrella[φ,  $\frac{2 * \text{Pi} * \text{nb}}{\lambda} \frac{d}{2}$ , m]}, {d, 0.1, 1, 0.025}];
ListPlot[Tlestrella, AxesLabel → {"d (μm)", "1/l*"}, Joined → True]

```



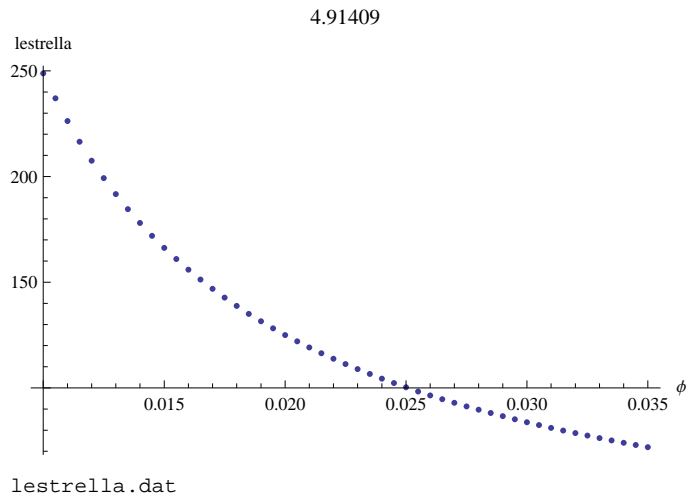
■ Cálculo de I estrella, lista a x y m definidas para diversas concentraciones

El archivo de guarda en Mis Documentos con nombre lestrella.dat, emite sonido al terminar

```

tabla1 = Table[{phi, lestellla[phi, x, m]}, {phi, 0.01, 0.035, 0.0005}];
ListPlot[tabla1, AxesLabel -> {"phi", "lestellla"}, PlotLabel -> x]
Export["lestellla.dat", tabla1]
EmitSound[Sound[SoundNote[]]]

```



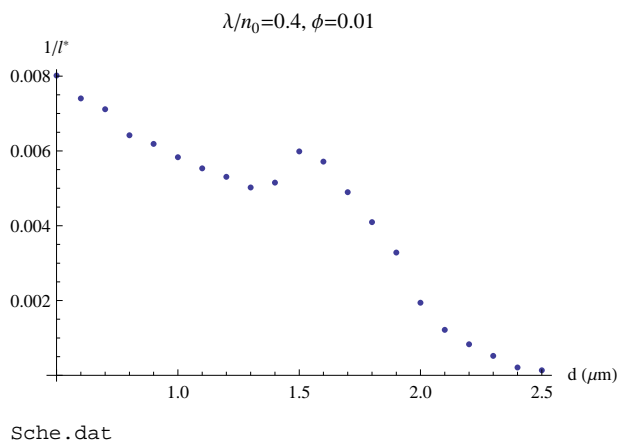
■ Pruebas generales

- Comparación de $1/I^*$ a concentración fija, cambiando d , comparar con grafica de Scheffold (Ref [4])

```

tabla = Table[{d, 1 / lestellla[0.01, (2 * Pi * d) / (0.4 * 2), m]}, {d, 0, 2, 0.1}];
ListPlot[tabla, AxesLabel -> {"d (um)", "1/I*"}]
Export["Sche.dat", tabla]
EmitSound[Sound[SoundNote[]]]

```

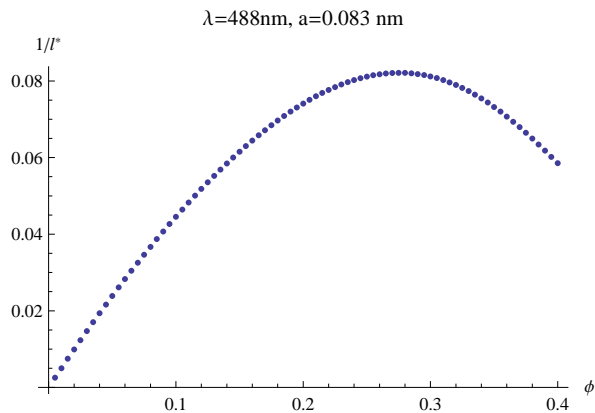


- Comparación de $1/I^*$ a x fijo, variando ϕ , comparar con gráfica de Rojas - Ochoa (Ref [5])

```

tabla2 = Table[{phi, Cdisp[phi, (2*Pi*1.33)/0.488*0.083, m]}, {phi, 0.005, 0.4, 0.005}];
ListPlot[tabla2, PlotLabel -> "lambda=488nm, a=0.083 nm", AxesLabel -> {"phi", "1/I*"}]
Export["Rojas.dat", tabla2]
EmitSound[Sound[SoundNote[]]]

```



Rojas.dat

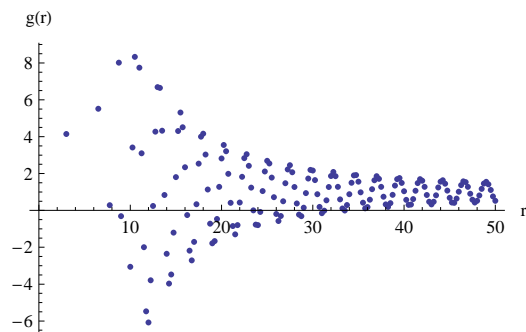
- Función de Correlación de pares

$$h[r_-, \phi_-, a_-] := \text{Sum}\left[\frac{1}{2 \text{Pi}^2 \frac{\phi}{4 \text{Pi} a^3}} \left(\text{SF}\left[\frac{\left(\frac{500}{10000}\right) * i}{2 * a}, \phi\right] - 1 \right) * \frac{\text{Sin}\left[\left(\frac{500}{10000}\right) * i * r\right]}{\left(\frac{500}{10000}\right) * i * r} \left(\left(\frac{500}{10000}\right) * i \right)^2 * \left(\frac{500}{10000}\right), \{i, 1, 10000\}\right]$$

```

tabla3 = Table[{r, h[r, 0.01, 10] + 1}, {r, 1, 50, 0.25}];
ListPlot[tabla3, AxesLabel -> {"r", "g(r)"}]
Export["correlacion.dat", tabla3]
EmitSound[Sound[SoundNote[]]]

```



correlacion.dat

■ Notas y Referencias

- [1] Narinder K. Ailawadi. Possible Generalization of the Ashcroft - Lekner Hard - Sphere Model for the Structure Factor. *Phys. Rev. A*, 7(6):2200, 1973. Ec. (6).
- [2] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, 1957
- [3] http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html.
- [4] F. Scheffold. Particle sizing with diffusing wave spectroscopy. *J. Dispersion Sci. and Technol.*, 23:591– 599, 2002.
- [5] L. F. Rojas-Ochoa, S. Romer, F. Scheffold, and P. Schurtenberger. Diffusing wave spectroscopy and small-angle neutron scattering from concentrated colloidal suspensions. *Phys. Rev. E*, 65:051403, 2002.

Programa diseñado por Erick Sarmiento Gómez, noviembre 2008. Instituto de Física, UNAM. Correo : erick_dan@hotmail.com, erick_dan1@yahoo.com.mx.

Favor de notificar si se tiene que realizar alguna modificación al presente programa

PROGRAMAS DE CÁLCULO MICROREOLOGÍA

En este apéndice se muestran los programas de inversión de la función de correlación al desplazamiento cuadrático medio usando las ecuaciones 2.42 y 2.58 del capítulo 2. El archivo de entrada debe ser nombrado *corre.dat*, formado por dos columnas. La primera es el tiempo de correlación en segundos, y la segunda columna es el valor de la función de correlación de la intensidad en el tiempo de correlación de la primer columna. Los datos de entrada son

- L/l^* medido independientemente usando esferas integradoras
- λ longitud de onda de la luz en el vacío en nm
- n índice de refracción de la muestra
- β o contraste de la función de correlación, normalmente determinado por un ajuste lineal a la función de correlación de la intensidad - 1 a tiempos cortos

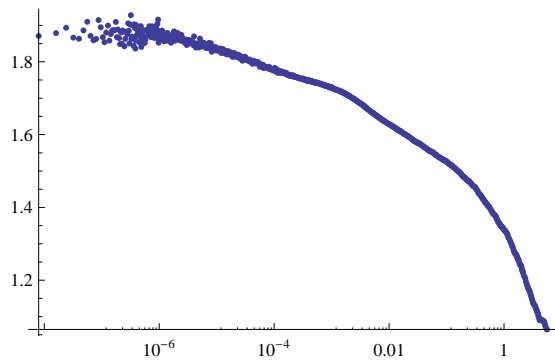
Con estos datos, el programa calcula k_0 el vector de onda de la luz en el medio. El programa además supone que $z_0/l^* \approx 1.17$

La metodología de inversión fue explicada en el capítulo 2. Al final, el programa exporta los resultados en un archivo nombrado *msdexp.dat*, donde la primer columna es el tiempo en segundos y la segunda el desplazamiento cuadrático medio en nm^2 .

Los datos de entrada son $g^{(2)}$ en seg. nombre del archivo : corre.dat

```
L1 = Input["Introduce L/l*"];
λ = Input["Longitud de onda en nm"];
n = Input["Indice de refraccion de la muestra"];
z01 = 1.17;
k0 =  $\frac{2 \pi n}{\lambda}$ ;

β = Input["Correlacion - 1 a tiempo cero"];
SetDirectory[NotebookDirectory[]];
data = ReadList["corre.dat", {Number, Number}];
graf = ListLogLinearPlot[data]
count = Length[data[[All, 0]]]
```



810

```
DCM = Table[0.0001, {i, 1, count}];
g = Table[2, {i, 1, count}];
corre = Table[{N[data[[i, 1]]], N[data[[i, 2]] - 1]}, {i, 1, count}];
```

■ Loop de calculo

```

For[i = 1, i <= count, i++,
  While[Abs[g[[i]]] > corre[[i, 2]],
    g[[i]] =
      (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
        Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
      ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] +
        4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) ^ 2 * β;
    DCM[[i]] = DCM[[i]] + 10
  ]
]
For[i = 1, i <= count, i++,
  While[Abs[g[[i]]] < corre[[i, 2]],
    g[[i]] =
      (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
        Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
      ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] +
        4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) ^ 2 * β;
    DCM[[i]] = DCM[[i]] - 1
  ]
]
incremento = 0.1;
For[i = 1, i <= count, i++,
  While[Abs[g[[i]]] > corre[[i, 2]],
    g[[i]] =
      (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
        Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
      ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] +
        4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) ^ 2 * β;
    DCM[[i]] = DCM[[i]] + incremento
  ]
]
incremento = 0.01;
For[i = 1, i <= count, i++,
  While[Abs[g[[i]]] < corre[[i, 2]],
    g[[i]] =
      (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
        Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
      ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] +
        4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) ^ 2 * β;
    DCM[[i]] = DCM[[i]] - incremento
  ]
]
incremento = 0.001;
For[i = 1, i <= count, i++,
  While[Abs[g[[i]]] > corre[[i, 2]],
    g[[i]] =
      (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
        Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
      ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]] +
        4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) ^ 2 * β;
    DCM[[i]] = DCM[[i]] + incremento
  ]
]
incremento = 0.0001;
For[i = 1, i <= count, i++,

```

```

While[Abs[g[[i]]] < corre[[i, 2]],
g[[i]] =
  (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
    Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
  ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
    4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
DCM[[i]] = DCM[[i]] - incremento
]
]
incremento = 0.00001;
For[i = 1, i <= count, i++,
While[Abs[g[[i]]] > corre[[i, 2]],
g[[i]] =
  (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
    Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
  ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
    4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
DCM[[i]] = DCM[[i]] + incremento
]
]
incremento = 0.000001;
For[i = 1, i <= count, i++,
While[Abs[g[[i]]] < corre[[i, 2]],
g[[i]] =
  (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
    Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
  ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
    4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
DCM[[i]] = DCM[[i]] - incremento
]
]
]
incremento = 0.0000001;
For[i = 1, i <= count, i++,
While[Abs[g[[i]]] > corre[[i, 2]],
g[[i]] =
  (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
    Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
  ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
    4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
DCM[[i]] = DCM[[i]] + incremento
]
]
]
incremento = 0.00000001;
For[i = 1, i <= count, i++,
While[Abs[g[[i]]] < corre[[i, 2]],
g[[i]] =
  (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
    Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
  ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
    4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
DCM[[i]] = DCM[[i]] - incremento
]
]
]
incremento = 0.000000001;
For[i = 1, i <= count, i++,
While[Abs[g[[i]]] > corre[[i, 2]],
g[[i]] =
  (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
    Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]])) /
  ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
    4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
DCM[[i]] = DCM[[i]] + incremento
]
]
]

```

```

      Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) /
      ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
      4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
      DCM[[i]] = DCM[[i]] + incremento
    ]
  ]
  incremento = 0.0000000001;
  For[i = 1, i <= count, i++,
    While[Abs[g[[i]]] < corre[[i, 2]],
      g[[i]] =
        (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
        Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) /
        ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
        4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
      DCM[[i]] = DCM[[i]] - incremento
    ]
  ]
  incremento = 0.0000000001;
  For[i = 1, i <= count, i++,
    While[Abs[g[[i]]] > corre[[i, 2]],
      g[[i]] =
        (((L1 + 4 / 3) / (z01 + 2 / 3)) * (Sinh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] + 2 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] *
        Cosh[z01 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) /
        ((1 + 4 * k0^2 * DCM[[i]] / 9) * Sinh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] +
        4 / 3 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]] * Cosh[L1 * k0 * Sqrt[DCM[[i]]]]) ^ 2 * β;
      DCM[[i]] = DCM[[i]] + incremento
    ]
  ]
]

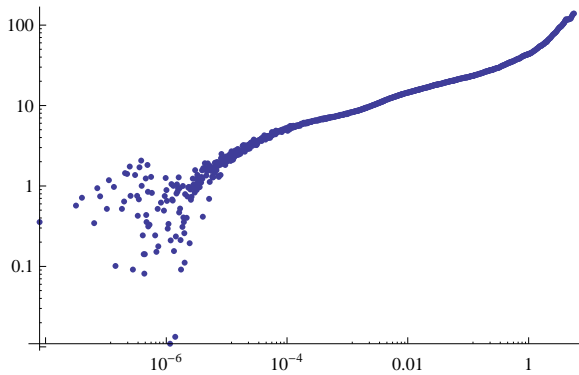
```

■ Resultados y exportacion

```

msd = Table[{corre[[i, 1]], DCM[[i]]}, {i, 1, count}];
ListLogLogPlot[msd]
Export["msdexp.DAT", msd]

```



msdexp.DAT

El programa de cálculo de $G^*(\omega)$ a partir del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ inicia con un archivo de entrada llamado `msd.dat`. Es importante notar que como indicamos en el capítulo 2, para obtener módulos libres de ruido, se requiere que los datos de entrada provengan de un ajuste al desplazamiento cuadrático medio obtenido por el programa de inversión de la función de correlación de la intensidad. Si se usan los datos directamente de dicho programa, los módulos resultan muy ruidosos. Debido a ésto, se requiere una rutina o programa intermedio que ajuste los datos experimentales y exporte los datos provenientes del ajuste en un archivo nombrado `msd.dat`. Dicha rutina o programa es libre y se adecúa al sistema en estudio.

Los datos de entrada del programa son:

- a radio de la partícula en micras
- T temperatura en Celsius

Después de introducir los datos, el programa grafica el desplazamiento cuadrático medio que se usará en el cálculo. El programa tiene dos subsecciones en el que calcula los módulos usando aproximación de derivada logarítmica a primer y segundo orden, como se indicó en el capítulo 2. En ambos casos, el cálculo de la derivada y segunda derivada logarítmica se realiza punto a punto. Los resultados son mostrados y exportados en el archivo llamado `modulos.dat`.

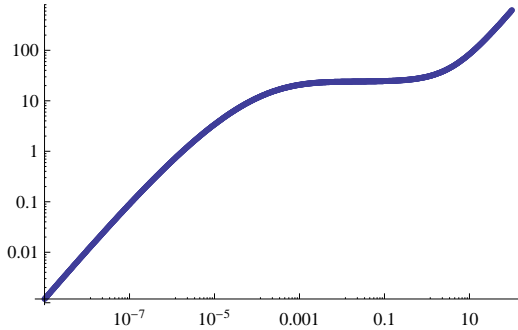
Datos de entrada en seg y nm^2, nombre de archivo: msd.dat

```

a = Input["Radio de partícula en micras"] * 1 * 10-6;
T = Input["Temperatura en Celsius"] + 273.15;

SetDirectory[NotebookDirectory[]];
datam = ReadList["msd.dat", {Number, Number}];
graf = ListLogLogPlot[datam]
count = Length[datam[[All, 0]]]

```



1101

■ Derivada Log a primer orden

```

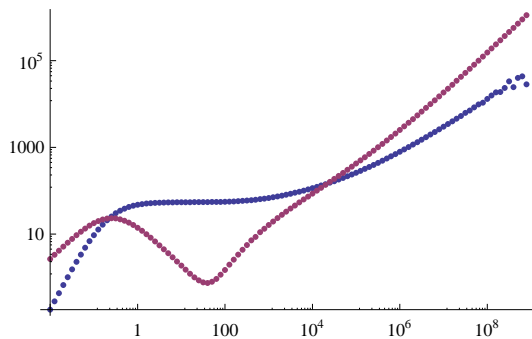
time = Table[datam[[i, 1]], {i, 1, count}];
msd = Table[datam[[i, 2]] * 1 * 10-18, {i, 1, count}];

freq = Table[N[1 / time[[i]]], {i, count, 1, -1}];
α = Table[ $\frac{\text{Log}[msd[[i + 1]]] - \text{Log}[msd[[i]]]}{\text{Log}[time[[i + 1]]] - \text{Log}[time[[i]]]}$ , {i, 1, count - 1}];

G = Table[ $\frac{1.38065 * 10^{-23} * T}{\pi * a * msd[[i]] * \text{Gamma}[1 + \alpha[[i]]]}$ , {i, 1, count - 1}];
elas = Table[G[[i]] Cos[ $\pi * \alpha[[i]] / 2$ ], {i, 1, count - 1}];
(*Estos modulos todavía no han sido invertidos en ω*)
visco = Table[G[[i]] Sin[ $\pi * \alpha[[i]] / 2$ ], {i, 1, count - 1}];

Plot1 = Table[{freq[[i]], elas[[count - i]]}, {i, 1, count - 1}];
Plot2 = Table[{freq[[i]], visco[[count - i]]}, {i, 1, count - 1}];
G1 = ListLogLogPlot[{Plot1, Plot2}]

```



```

Modulos = Table[{freq[[i]], elas[[count - i]], visco[[count - i]]}, {i, 1, count - 1}];
Export["modulos.DAT", Modulos]

```

modulos.DAT

Derivada Log a segundo orden

```

time = Table[data[[i, 1]], {i, 1, count}];
msd = Table[data[[i, 2]] * 1 * 10-18, {i, 1, count}];

freq = Table[N[1 / time[[i]]], {i, count, 1, -1}];
α = Table[ $\frac{\text{Log}[msd[[i + 1]]] - \text{Log}[msd[[i]]]}{\text{Log}[time[[i + 1]]] - \text{Log}[time[[i]]]}$ , {i, 2, count - 1}];
β = Table[ $\frac{\text{Log}[msd[[i + 1]]] - 2 * \text{Log}[msd[[i]]] + \text{Log}[msd[[i - 1]]]}{(\text{Log}[time[[i + 1]]] - \text{Log}[time[[i]])^2}$ , {i, 2, count - 1}];

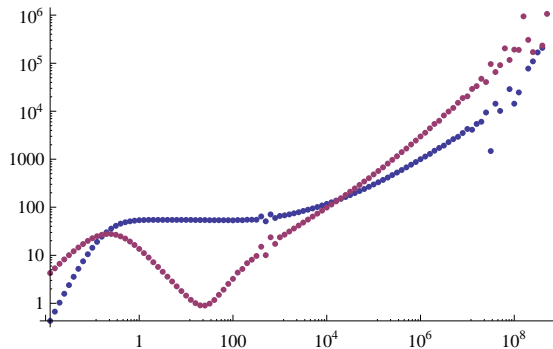
G1 = Table[ $\frac{1.38065 * 10^{-23} * T}{\pi * a * msd[[i]] * \text{Gamma}[1 + \alpha[[i]]] * (1 + \beta[[i]] / 2)}$ , {i, 1, count - 2}];
G = Table[G1[[count - i]], {i, 2, count - 1}; (*Inversión de datos en ω*)
αp = Table[ $\frac{\text{Log}[G[[i + 1]]] - \text{Log}[G[[i]]]}{\text{Log}[freq[[i + 1]]] - \text{Log}[freq[[i]]]}$ , {i, 1, count - 3}];
βp = Table[ $\frac{\text{Log}[G[[i + 1]]] - 2 * \text{Log}[G[[i]]] + \text{Log}[G[[i - 1]]]}{(\text{Log}[freq[[i + 1]]] - \text{Log}[freq[[i]])^2}$ , {i, 1, count - 3}];

elas =
  Table[G[[i]]  $\frac{1}{1 + \beta p[[i]]}$  Cos[ $\frac{\pi * \alpha p[[i]]}{2} - \beta p[[i]] * \alpha p[[i]] * \left(\frac{\pi}{2} - 1\right)$ ], {i, 1, count - 3}];

visco = Table[G[[i]]  $\frac{1}{1 + \beta p[[i]]}$  Sin[ $\frac{\pi * \alpha p[[i]]}{2} - \beta p[[i]] * (1 - \alpha p[[i]]) * \left(\frac{\pi}{2} - 1\right)$ ],
  {i, 1, count - 3}];

Plot1 = Table[{freq[[i]], elas[[i]]}, {i, 2, count - 3}];
Plot2 = Table[{freq[[i]], visco[[i]]}, {i, 2, count - 3}];
G2 = ListLogLogPlot[{Plot1, Plot2}]

```



```

Modulos = Table[{freq[[i]], elas[[i]], visco[[i]]}, {i, 2, count - 3}];
Export["modulos.DAT", Modulos]

```

modulos.DAT

TRABAJOS PUBLICADOS DERIVADOS DEL PRESENTE TRABAJO

- **A Rheological Study in the Dilute Regime of the Worm Micelle Fluid Made of Zwitterionic Surfactant (TDPS), Anionic Surfactant (SDS), and Brine**, David Lopez-Diaz, Erick Sarmiento-Gomez, Cristina Garza and Rolando Castillo, *Journal of Colloid and Interface Science*, **348** (1) 152-158 (2010).
- **Microrheology and Characteristic Lengths in Wormlike Micelles made of a zwitterionic surfactant and SDS in brine**, Erick Sarmiento-Gómez, David Lopez-Diaz, and Rolando Castillo, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 12193-12202 (2010).
- **A dynamical light scattering technique and its application in viscoelastic networks in soft matter**, E. Sarmiento-Gomez, J. M. Galvan-Miyoshi and R. Castillo, *Proc. of SPIE*, Vol. **8011**, 801178 (2011).
- **Rheology and DWS Microrheology of Concentrated Suspensions of the Semiflexible Filamentous fd-Virus**, Erick Sarmiento-Gomez, Danai Montalvan-Sorrosa, Cristina Garza, Jaime Mas-Oliva, and Rolando Castillo, enviado a *E. Phys. J. E.*
- **Brownian motion of particles when a polymer network shrinks**, Erick Sarmiento-Gomez, Ivan Santamaria-Holek and Rolando Castillo, en preparación.



A rheological study in the dilute regime of the worm-micelle fluid made of zwitterionic surfactant (TDPS), anionic surfactant (SDS), and brine

David Lopez-Diaz, Erick Sarmiento-Gomez, Cristina Garza, Rolando Castillo *

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, P. O. Box 20-364, Mexico D.F. 01000, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 January 2010

Accepted 17 March 2010

Available online 21 March 2010

Keywords:

Wormlike micelles

Shear thickening

Zwitterionic surfactant

Sulfobetaine

ABSTRACT

We present a rheological study for a system made of zwitterionic surfactant N-tetradecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate (TDPS), sodium dodecyl sulfate (SDS), and water (0.5 M NaCl). We found that this system forms wormlike micelles. This study is focused in the dilute regime below the overlap concentration, where micelles are not entangled. The overlap concentration was determined using dynamic light scattering. The behavior of the apparent viscosity and the shear stress, both as a function of the shear rate, was determined for different zwitterionic surfactant concentrations, temperatures, and two surfactant ratios ($R = [SDS]/[TDPS]$). The shear-thickening transition and its temperature dependence was also studied. Finally, we were able to observe the shear-induced structures by using the scattered light from a sheet of light perpendicular to the flow that is installed in the gap of a transparent Couette cell filled with the micellar fluid.

© 2010 Published by Elsevier Inc.

1. Introduction

Blends of zwitterionic and anionic surfactants often exhibit significant synergism (strong favorable interactions) in aqueous solutions. Therefore, it would not be peculiar that they spontaneously self-assemble into long and flexible cylindrical micelles, transforming micellar solutions into viscoelastic fluids. Typical examples of mixtures of anionic and zwitterionic surfactants, involve betaines and sulfobetaines. Betaines have shown a strong synergism when mixed with sodium dodecyl sulfate (SDS), clearly exemplified by the critical micellar concentration (CMC) dependence on composition [1]. In sulfobetaines, where charge is not sensitive to pH, one can find examples in aqueous solution where the interaction between zwitterionic surfactants and SDS is not important. However, the addition of an inert electrolyte to the solution, clearly favors the interaction [2]. This is the case of the mixture of N-tetradecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate (TDPS) and SDS, in brine. As will become clear in the present study, this interaction promotes the self-assembly of these surfactants into long and flexible cylindrical micelles, i.e., in worm-micelles (WMs), making the system made of TDPS/SDS/water (0.5 M NaCl) interesting for structural and rheological studies. As far as we know, it has not been reported the ability of this system to form WMs.

Micelles are the result of equilibrium self-assembly. Their size distribution reflects a free-energy minimum that may vary with concentration. WMs impart the micellar fluid solutions a strong non-linear response under imposed flow fields. Some reviews have

summarized several decades of intense research [3–5]. Above the overlap concentration, C^* , defining the boundary between dilute and semidilute regimes, micelles are entangled. Here, WM solutions show quite intriguing properties [6]. Just to mention the most fascinating ones [4–6]: Maxwellian behavior, non-linear rheological behavior with a plateau in the shear stress (σ) vs shear rate ($\dot{\gamma}$) flow curve, and shear banding. Below C^* , but above the critical micellar concentration, the long micelles are on average not overlapping. Notwithstanding the low surfactant concentration, the micellar fluid can present a strong non-linear response under imposed flow fields and properties like shear thickening and rheopexy. Although, many features change from one system to another, dilute WM solutions have characteristics in common. In most of them, when shear rate is imposed, curves of apparent viscosity vs shear rate present shear thickening above a critical shear rate, $\dot{\gamma}_c$. After reaching a maximum, where apparent viscosity is raised by a factor of 2–50, the system shear thins at higher shear rates; before this $\dot{\gamma}_c$ the system is Newtonian or slightly thinning [7,8]. Typically, $\dot{\gamma}_c$ increases with concentration as a power law [9,10], although this is not general [11]. After a sudden application of a constant shear rate larger than $\dot{\gamma}_c$, there is usually an induction period, τ_{ind} , where shear stress begins to increase sharply up to a steady-flow plateau; $\tau_{ind} \sim 1/\dot{\gamma}_c$ [10]. The higher the temperature, T , the longer the induction period [10]. With added salt, as concentration increases τ_{ind} and $\dot{\gamma}_c$ increases [16]. Shear thickening also decreases with temperature [9]. $\dot{\gamma}_c$ presents an Arrhenius temperature dependence [7–9,12,13], i.e., $\dot{\gamma}_c(\varphi, T) \sim \exp[-E_a/k_B T]$, where E_a is an activation energy and k_B is the Boltzmann's constant. Shear thickening is often difficult to study because it could be history dependent [14,15]. WM solutions present flow birefringence showing that the development of a highly aligned

* Corresponding author. Fax: +52 55 561 61535.

E-mail address: rolandoc@fisica.unam.mx (R. Castillo).

Microrheology and Characteristic Lengths in Wormlike Micelles made of a Zwitterionic Surfactant and SDS in Brine

Erick Sarmiento-Gomez, David Lopez-Diaz, and Rolando Castillo*

Instituto de Fisica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, P.O. Box 20-364, Mexico D. F. 01000

Received: May 31, 2010; Revised Manuscript Received: August 11, 2010

We study the Brownian motion of probe particles embedded in a wormlike micellar fluid made of a zwitterionic surfactant *N*-tetradecyl-*N,N*-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate (TDPS), sodium dodecyl sulfate (SDS), and salty water to get structural and dynamical information of the micellar network. The motion of the probe particles was tracked with diffusing wave spectroscopy, and the mean square displacement as a function of time for the particles was obtained. This allowed us to obtain the long-time diffusion coefficient for microspheres moving in the micellar network and the cage size where each particle is harmonically bound at short times in that network. The bulk mechanical susceptibility of the fluid determines the response of the probe particles excited by the thermal stochastic forces. As a consequence, the mean square displacement curves allowed us to calculate the elastic (storage) and the viscous (loss) moduli as a function of the frequency. From these curves, spanning a wide frequency range, we estimated the characteristic lengths as the mesh size, the entanglement length, the persistence length, and the contour length for micellar solutions of different zwitterionic surfactant concentration, surfactant ratio ($[SDS]/[TDPS]$), salt concentration, and temperature. Mesh size, entanglement length, and persistence length are almost insensitive to the change of these variables. In contrast, the contour length changes in an important way. The contour length becomes shorter as the temperature increases, and it presents a peak at a surfactant ratio of ~ 0.50 – 0.55 . When salt is added to the solution, the contour length presents a peak at a salt concentration of ~ 0.225 M, and in some solutions, this length can reach values of ~ 12 μm . Scission energies help us to understand why the contour length first increases and then decreases when salt is added.

1. Introduction

In solution, amphiphilic molecules self-assemble to form various supramolecular structures, the geometry of which can be spherical, cylindrical, lamellar, etc. The preferred geometry is fixed by the spontaneous curvature determined by the most effective packing of the assembled aggregates. Therefore, the organization within these supramolecular structures will depend on a complex interplay of molecular geometry, amphiphilic character, and charge of all the involved molecules in the supramolecular structures. This interplay can be modified by many factors as surfactant concentration, added cosurfactants or hydrotope salts, as well as pH, temperature, and ionic strength of the media. The preferred interfacial curvature optimizes the system energetically but does not account for the effects of entropy. At low concentration, below the critical micelle concentration (CMC), entropy favors a uniform dissolution of the amphiphile in the solvent so that self-assembly and aggregation is negligible. Above the CMC, interaction dominates, and entropy effects are reduced. Consequently, the number of aggregates, usually spherical, sharply increases.

Cylindrical micelles are formed by amphiphiles with moderate spontaneous curvature. In these aggregates, energy is optimized when the curvature is uniform everywhere, forming long, linear structures (wormlike micelles, WMs). However, the system entropy introduces a degree of randomness through bending of the cylindrical micelles, which adds conformational entropy in a manner similar to the configurational entropy of polymeric

chains and through topological defects, in the form of end caps, branch junction points, or a combination of both. These two defects are introduced by the formation of regions with differing local curvatures, but incurring in different energetic penalties. The overall entropic gain associated with end caps is greater than that of branch points. Although the appearance of topological defects introduces an entropy gain, the type of defect that dominates the system is set by the amphiphile spontaneous curvature. If the scission energy, E_{sc} , of a micelle (the energy required to create two end caps from an infinite cylinder) is large enough, then the semiflexible linear micelles can become very long and entangled at a relatively low total volume fraction of surfactant. The distance between entanglement points along a WM will be denoted by l_e . End caps increase entropy by increasing the number of micelles in a given system. Thus, lowering the scission energy shortens the total contour length, L_c , of the linear micelles. On the other hand, branch junction points increase the number of possible configurations, enabling percolation, and the formation of extended micellar networks, which leads to a multiconnected rather than an entangled network of cylindrical micelles. A review of junctions and end caps in self-assembled WMs can be found elsewhere.¹

Transitions between linear and branched micelles are unusual. For nonionic surfactants in water, as the temperature increases, branched networks are formed, whereas linear micelles appear at lower temperatures.² This anomalous behavior apparently is due to the effect of temperature on the spontaneous curvature, rather than to the energy/translational entropy balance. In ionic surfactants, when salt is added, the electrostatic repulsions between head groups are screened, inducing a linear growth.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: rolandoc@fisica.unam.mx.

A dynamical light scattering technique and its application in viscoelastic networks in soft matter

Erick Sarmiento-Gomez^a, Julian Masasue Galvan-Miyoshi^a and Rolando Castillo^a

^aInstituto de Fisica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, P.O. Box 20-364, Mexico D.F. 01000

ABSTRACT

In this paper, we present a dynamic light scattering technique using diffusing wave spectroscopy to track the dynamics of colloidal particles embedded in a complex fluid which allows us to obtain structural and dynamical information of a transparent viscoelastic material. Scattered light of a single speckle is detected by a photomultiplier tube and the time correlation function of light intensity is calculated using a temporal average. If the particles can not explore the entire phase space, temporal average and ensemble average are not the same. This is a necessary condition to relate ensemble average from the scattering by many particles to intensity temporal fluctuations. To overcome non-ergodicity for large lag times, a CCD camera is used for the acquisition of the scattered light where pixels form an array of detectors which enables us to perform thousands of simultaneous experiments. In this manner, the time correlation function is obtained directly by taking the ensemble average instead of using a temporal average. For short lag times, the non-ergodicity problem can be avoided by remixing the scattered light coming from the sample by the use of a slowly rotating diffuser disk placed before the collection optics of the photomultiplier tube. This procedure provides a true ensemble-averaged time correlation function over ~ 7 -8 decades of time. As an example of the application of this technique, the dynamics of microspheres embedded in cross-linked polymer matrix, namely, an acrylamide-bisacrylamide gel is studied. This polymer network is known to swell or shrink by changing the solvent composition. The description of the arrested dynamics of the microspheres can be obtained, as well as the viscoelastic properties of the polymer network at different cage sizes.

Keywords: Dynamic Light Scattering, Microrheology, Polymer Network

1. INTRODUCTION

Dynamic light scattering techniques had been widely used in several fields to extract dynamical and structural information in complex fluids. Initially, these techniques were constrained to transparent samples, where a single scattering event is a good approximation.¹ However, in the past fifteen years, new developments allowed to take into account multiple scattering, leading to diffusive wave spectroscopy (DWS).^{2,3} This technique extends the single scattering experiment to multiple scattering assuming that light transport in the sample can be treated as a diffusive process. Using DWS, it is possible to measure the mean square displacement, $\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle$, where $\langle \rangle$ denotes an ensemble average, of embedded colloidal particles in a fluid. These particles interact with the surrounding fluid which can be a pure viscous or a viscoelastic fluid. The rheological properties of a fluid under study can be estimated from the mean square displacement measurement.⁴

In a DWS experiment, a laser beam strikes a slab formed by a turbid suspension made of the liquid under study and probe colloidal particles, embedded for that purpose, which scatter light. The temporal autocorrelation function of a small fraction of the light that passes through the slab is measured. The transport of light through the slab is treated as a diffusive process and photons are treated as random walkers, with a random walk step length equal to the transport mean free path l^* and a resultant diffusion coefficient $D = vl^*/3$, where v is

Further author information: (Send correspondence to R. Castillo.)

R. Castillo: E-mail: rolandoc@fisica.unam.mx

J. M. Galvan-Miyoshi: E-mail: jmgalvanm@comex.com.mx

E. Sarmiento-Gomez: E-mail: esarmiento@fisica.unam.mx

J. M. Galvan-Miyoshi address address: Centro de Investigacion en Polimeros, COMEX

Rheology and DWS Microrheology of Concentrated Suspensions of the Semiflexible Filamentous fd-Virus

Erick Sarmiento-Gomez,¹ Danai Montalvan-Sorrosal,¹ Cristina Garza,¹ Jaime Mas-Oliva,²
and Rolando Castillo*¹

¹Instituto de Física, ²Instituto de Fisiología Celular, Universidad Nacional Autónoma de México. P. O. Box 20-364, México D. F. 01000

Abstract

Microrheology measurements were performed on suspensions of bacteriophage fd with diffusive wave spectroscopy in the concentrated regime, at different values of ionic strength. Viscosity vs. shear rate was also measured, and it was determined the influence of bacteriophage concentration and salt addition on shear thinning, and on the peaks in the viscosity vs. shear curves corresponding to a transition from tumbling to wagging flow. The influence of concentration and salt addition on the mean square displacement of microspheres embedded in the suspensions was determined, as well as on their viscoelastic moduli up to high angular frequencies. Our results were compared with other microrheology technique previously reported where the power spectral density of thermal fluctuations of embedded micron-sized particles was evaluated. Although, both results in general agree, the diffusive wave spectroscopy results are much less noisy and can reach larger frequencies. A comparison was made between measured and calculated shear modulus. Calculations were made employing the theory for highly-entangled isotropic solutions of semiflexible polymers using a tube model, where various ways of calculating the needed parameters were used. Although some general features are captured by the model, it is far from the experimental results mainly at high frequencies.

* To whom correspondence must be addressed.
e-mail: rolandoc@fisica.unam.mx

Bibliografía

- [1] M. Daoud and C. E. Williams. *Soft Matter Physics*. Springer, Berlin, 1999.
- [2] W. M. Gelbart and A. Ben-Shaul. The new science of complex fluids. *J. Phys. Chem.*, 100:13169–13189, 1996.
- [3] M. Kleman and O. D. Lavrentovich. *Soft Matter Physics. An Introduction*. Springer, New York, 2001.
- [4] C. W. Makosko. *Rheology, principles, measurements and applications*. Wiley-vch, New York, 1993.
- [5] R. Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, New York, 2001.
- [6] D. Lopez-Diaz and R. Castillo. Microrheology of solutions embedded with thread-like supramolecular structures. *Soft Matter*, 7:5926–5937, 2011.
- [7] T. G. Mason and D. A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 74:1250–1253, 1995.
- [8] G. Gompper, J. K. G. Dhont, and D. Richter. Editorial, a unified view of soft matter systems? *Eur. Phys. J. E*, 26:1–2, 2008.
- [9] L. Boltzmann. Zur theorie des elastischen nachwirkung. *Ann. Phys. Chem.*, 7:624–654, 1876.
- [10] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. *J. Phys. Soc. Jap.*, 12:570–586, 1957.
- [11] R. de L. Kronig. On the theory of the dispersion of x-rays. *J. Opt. Soc. Ame.*, 12:547–557, 1926.
- [12] H. A. Kramers. La difusion de la lumiere par les atomes. *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici*, 2:545–557, 1927.

-
- [13] T. Pritz. Verification of local kramers-kronig relations for complex modulus by means of fractional derivative model. *J. Sound and Vib.*, 228:1145–1165, 1999.
- [14] T. Pritz. Unbounded complex modulus of viscoelastic materials and the kramers-kronig relations. *J. Sound and Vib.*, 279:687–697, 2005.
- [15] T. A. Waigh. Microrheology of complex fluids. *Rep. Prog. Phys.*, 68:685–742, 2005.
- [16] J. L. Harden and V. Viasnoff. Recent advances in dws-based micro-rheology. *Corr. Opi. Coll. Int Sci.*, 6:438–445, 2001.
- [17] D. Wirtz. Particle-tracking microrheology of living cells: Principles and applications. *Annu. Rev. Biophys.*, 38:301–326, 2009.
- [18] T. M. Squires and T. G. Mason. Fluid mechanics of microrheology. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 42:413–438, 2010.
- [19] N. Willenbacher and C. Oelschlaeger. Dynamics and structure of complex fluids from high frequency mechanical and optical rheometry. *Corr. Opi. Coll. Int Sci.*, 12:43–49, 2007.
- [20] T. Gisler and D. A. Weitz. Tracer microrheology in complex fluids. *Corr. Opi. Coll. Int Sci.*, 3:586–592, 1998.
- [21] P. Cicuta and A. M. Donald. Microrheology: a review of the method and applications. *Soft Matter*, 3:1449–1455, 2007.
- [22] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Dover, New York, 2000.
- [23] B. Chu. *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*. Academic Press Inc, New York, 1974.
- [24] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover, New York, 1981.
- [25] P. N. Pusey and R. J. A. Tough. *Dynamic Light Scattering: applications of photon correlation spectroscopy* (ed. R. Pecora), chapter 4: Particle Interactions. Plenum Press, New York, 1981.
- [26] D. A. Weitz and D. J. Pine. *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications* (ed. W. Brown), chapter 16: Diffusing Wave Spectroscopy. Oxford University Press, New York, 1993.
- [27] D. A. Weitz, J. X. Zhu, D. J. Durian, and D. J. Pine. Diffusing-wave spectroscopy: The technique and some applications. *Physica Scripta.*, T49:610–621, 1993.

- [28] A. Ishimaru. *Wave propagation and scattering in random media*. Academic Press, New York, 1978.
- [29] D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin, and E. Herbolzheimer. Diffusing-wave spectroscopy: dynamic light scattering in the multiple scattering limit. *J. Phys. (France)*, 51:2101, 1990.
- [30] S. Glasstone and M. C. Edmund. *The elements of Nuclear Reactor Theory*. D. Van Nostrand, Princeton, 1952.
- [31] H. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [32] F. Scheffold. Particle sizing with diffusing wave spectroscopy. *J. Dispersion Sci. and Technol.*, 23:591–599, 2002.
- [33] L. F. Rojas-Ochoa, D. Lacoste, R. Lenke, P. Schurtenberger, and F. Scheffold. Depolarization of backscattered linearly polarized light. *J. Opt. Soc. Am. A*, 21:1799–1804, 2004.
- [34] J. Galvan-Miyoshi and R. Castillo. Absolute values of transport mean free path of light in non-absorbing media using transmission and reflectance measurements. *Rev. Mex. Fis.*, 54:257–264, 2008.
- [35] J. Galvan-Miyoshi. *Micreología de micelas tubulares flexibles utilizando dispersión de onda difusa*. PhD thesis, Posgrado en Ciencias Físicas. UNAM, 2008.
- [36] J. Z. Xue, D. J. Pine, S. T. Miller, X. L. Wu, and P. M. Chaikin. Nonergodicity and light scattering from polymer gels. *Phys. Rev. A*, 46:6550, 1992.
- [37] F. Scheffold, S. E. Skipetrov, S. Romer, and P. Schurtenberger. Diffusing-wave spectroscopy of nonergodic media. *Phys. Rev. E*, 63:061404, 2001.
- [38] P. Zakharov, F. Cardinaux, and F. Scheffold. Mutispeckle diffusing-wave spectroscopy with a single-mode detection scheme. *Phys. Rev. E*, 73:011413, 2006.
- [39] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D. J. Pine. Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics. *Rev. Sci. Inst.*, 73:2336–2344, 2002.
- [40] A. P. Y. Wong and P. Wiltzius. Dynamic light scattering with a ccd camera. *Rev. Sci. Inst.*, 64:2547–2549, 1993.
- [41] L. Cipelleti and D. A. Weitz. Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitaup correlator. *Rev. Sci. Inst.*, 70:3214–3221, 1999.

- [42] S. Kirsch, V. Frenz, W. Schartl, E. Bartsch, and H. Sillescu. Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes. *J. Chem. Phys.*, 104:1758–1761, 1996.
- [43] T. G. Mason, Hu Gang, and D. A. Weitz. Diffusing-wave-spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids. *J. Opt. Soc. Am. A*, 14:139–149, 1997.
- [44] T. G. Mason, K. Ganesan, J. H. van Zanten, D. Wirtz, and S. C. Kuo. Particke tracking microrheology of complex fluids. *Phys. Rev. Lett*, 79:3282–3285, 1997.
- [45] T. G. Mason. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized stokes-einstein equation. *Rheol. Acta*, 39:371–378, 2000.
- [46] K. Xu, M. G. Forest, and I. Klapper. On the correspondence between creeping flows of viscous and viscoelastic fluids. *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.*, 145:150, 2007.
- [47] A. Ochab-Marcinek and R. Holyst. Scale-dependent diffusion of spheres in solutions of flexible and rigid polymers: mean square displacement and autocorrelation function for fcs and dls measurements. *Soft Matter*, 7:7366–7374, 2011.
- [48] J. Y. Huh and E. M. Furst. Colloid dynamics of semiflexible polymer solutions. *Phys. Rev. E*, 74:031802, 2006.
- [49] J. C. Crocker, M. T. Valentine, E. R. Weeks, T. Gisler, P. D. Kaplan, A. G. Yodh, and D. A. Weitz. Two-point microrheology of inhomogeneous soft materials. *Phys. Rev. Lett.*, 85:888–891, 2000.
- [50] M. L. Gardel, M.T. Valentine, J. C. Crocker, A. R. Bausch, and D. A. Weitz. Microrheology of entangled f-actin solutions. *Phys. Rev. Lett*, 91:158302, 2003.
- [51] M. Atakhorrami, K. M. Addas, M. Buchanan, G. H. Koenderink, F.C. MacKintosh, J.X. Tang, and Christoph F. Schmidt. Molecular mechanics of cytoskeletal components. In Witold Gutkowski and Tomasz A. Kowalewski, editors, *Mechanics of the 21st century*, pages 355–364. Springer, 2004.
- [52] J. Galvan-Miyoshi, J. Delgado, and R. Castillo. Diffusing wave spectroscopy in maxwellian fluids. *Eur. Phys. J. E*, 26:369–377, 2008.
- [53] P. D. Kaplan, M. H. Kao, A. G. Yodh, and D. J. Pine. Geometric constraints for the design of diffusing-wave spectroscopy experiments. *Appl. Opt.*, 32:3928–3836, 1993.
- [54] L. V. Wang and H. Wu. *Biomedical Optics: Principles and Imaging*. John Wiley and Sons, New Yersey, 2007.

- [55] L. F. Rojas-Ochoa, S. Romer, F. Scheffold, and P. Schurtenberger. Diffusing wave spectroscopy and small-angle neutron scattering from concentrated colloidal suspensions. *Phys. Rev. E*, 65:051403, 2002.
- [56] N. K. Ailawadi. Possible generalization of the ashcroft-lekner hard-sphere model for the structure factor. *Phys. Rev. A*, 7:2200–2203, 1973.
- [57] S. Prahl. Mie scattering calculator. http://omlc.orgi.edu/calc/mie_calc.html.
- [58] E. Sarmiento-Gomez, J. M. Galvan-Miyoshi, and R. Castillo. A dynamical light scattering technique and its application in viscoelastic networks in soft matter. In *Proc. of SPIE*, page 801178. SPIE, 2011.
- [59] B. R. Dasgupta, S. Tee, J. C. Crocker, B. J. Frisken, and D. A. Weitz. Microrheology of polyethylene oxide using diffusing wave spectroscopy and single scattering. *Phys. Rev. E*, 65:051505, 2002.
- [60] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [61] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Ann. Physik.*, 17:549, 1905.
- [62] A. Einstein. Zur theorie der brownschen bewegung. *Ann. Physik.*, 19:371, 1906.
- [63] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*. Reed Elsevier, Cornwall, 1972.
- [64] G. K. Batchelor. *An Introduction fo Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
- [65] P. R. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J. Chem. Phys.*, 21:1272–1289, 1953.
- [66] B. H. Zimm. Dynamics of polymers molecules of dilute solution: Viscoelasciticy, flow birrefringence and dielectric loss. *J. Chem. Phys.*, 24:269–278, 1956.
- [67] P. G. de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.*, 55:571–580, 1971.
- [68] M. E. Cates. Reptation of living polymers: Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, 20:2289–2296, 1987.
- [69] M. E. Cates and S. J. Candau. Statics and dynamics of worm-like suftactant micelles. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:6869–6892, 1990.

- [70] B. A. Schubert, E. W. Kaler, and N. J. Wagner. The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles. *Langmuir*, 19:4079–4089, 2003.
- [71] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University, Ithaca, 1979.
- [72] F. Gittes and F. C. MacKintosh. Dynamic shear modulus of a semiflexible polymer network. *Phys. Rev. E*, 58:R1241–R1244, 1998.
- [73] N. Willenbacher, C. Oelschlaeger, and M. Shopferer. Broad bandwidth optical and mechanical rheometry of wormlike micelle solutions. *Phys. Rev. Lett*, 99:068302, 2007.
- [74] R. Granek and M. E. Cates. Stress relaxation in living polymers: Results from a poisson renewal model. *J. Chem. Phys.*, 96:4758–4767, 1992.
- [75] D. C. Morse. Viscoelasticity of concentrated isotropic solutions of semiflexible polymers. 1. model and stress tensor. *Macromolecules*, 31:7030–7043, 1998.
- [76] D. C. Morse. Viscoelasticity of concentrated isotropic solutions of semiflexible polymers. 2. linear response. *Macromolecules*, 31:7044–7067, 1998.
- [77] D. C. Morse. Viscoelasticity of tightly entangled solutions of semiflexible polymers. *Phys. Rev. E*, 58:R1237–R1240, 1998.
- [78] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 51:627–659, 1949.
- [79] D. C. Morse. Tube diameter in tightly entangled solutions of semiflexible polymers. *Phys. Rev. E*, 63:031502, 2001.
- [80] M. Tassieri, R. M. L. Evans, L. Barbu-Tudoran, G. N. Khaname, J. Trinick, and T. A. Waigh. Dynamics of semiflexible polymer solutions in the highly entangled regime. *Phys. Rev. Lett*, 101:198301, 2008.
- [81] M. Bellour, M. Skouri, J. P. Munch, and P. Hebraud. Brownian motion of particles embedded in a solution of giant micelles. *Eur. Phys. J. E*, 8:431–436, 2002.
- [82] G. Nisato, P. Hebraud, J. P. Munch, and S. J. Candau. Diffusing-wave-spectroscopy investigation of latex particle motion in polymer gels. *Phys. Rev. E*, 61:2879–2887, 2000.
- [83] I. Santamaria-Holek, J. M. Rubi, and A. Gadomski. Thermodynamic approach of singles particles and clusters involving anomalous diffusion under viscoelastic response. *J. Phys. Chem. B*, 111:2293–2298, 2007.
- [84] S. R. de Groot and P. Mazur. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York, 1984.

- [85] S. A. Adelman. Fokker planck equations for simple non-markovian systems. *J. Chem. Phys.*, 64:124–130, 1976.
- [86] K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, and B. Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Wiley and sons, England, 2003.
- [87] C. A. Dreiss. Wormlike micelles: where do we stand? recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter*, 3:956–970, 2007.
- [88] D. P. Acharya and H. Kunieda. Wormlike micelles in mixed surfactant solutions. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 123-126:401, 2006.
- [89] L. M. Walker. Rheology and structure of worm-like micelles. *Corr. Opi. Coll. Int Sci.*, 6:451–456, 2001.
- [90] D. López-Díaz and M. M. Velázquez. Variation of the critical micelle concentration with surfactant structure: a simple method to analyze the role of the attractive-repulsive forces on the micellar association. *Eur. Phys. J. E*, 12:327–330, 2007.
- [91] D. Lopez-Diaz and R. Castillo. The wormlike micellar solution made of a zwitterionic surfactant (tdps), an anionic surfactant (sds), and brine in the semidilute regime. *J. Phys. Chem. B*, 114:8917–8925, 2010.
- [92] D. Lopez-Diaz, E. Sarmiento-Gomez, C. Garza, and R. Castillo. A rheological study in the dilute regime of the worm-micelle fluid made of zwitterionic surfactant (tdps), anionic surfactant (sds), and brine. *J. Coll. Int. Sci.*, 348:152–158, 2011.
- [93] E. Sarmiento-Gomez, D. Lopez-Diaz, and R. Castillo. Microrheology and characteristic lengths in wormlike micelles made of a zwitterionic surfactant and sds in brine. *J. Phys. Chem. B*, 114:12193–12202, 2010.
- [94] S. Amin, T. W. Kermis, R. M. van Zanten, S. J. Dees, and J. H. van Zanten. Concentration fluctuations in ctab/nasal solutions. *Langmuir*, 17:8055–8061, 2001.
- [95] J. Dehmoune, J. P. Decruppe, O. Greffier, and H. Xu. Rheometric investigation on the temporal shear thickening of dilute micellar solutions of c14-, c16-, and c18tab/nasal. *J. Rheol.*, 52:923–940, 2008.
- [96] J-F Berret, S. Lerouge, and J-P Decruppe. Kinetics of the shear-thickening transition observed in dilute surfactant solutions and investigated by flow birefringence. *Langmuir*, 18:7279–7286, 2002.
- [97] Y. T. Hu, P. Boltenhagen, and D. J. Pine. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. i. direct visualization of transient behavior and phase transitions. *J. Rheol.*, 42:1185–1208, 1998.

- [98] J. Delgado and R. Castillo. Shear-induced structures formed during thixotropic loops in dilute worm-micelle solutions. *J. Coll. Int. Sci.*, 312:481–488, 2007.
- [99] S. R. Raghavan, G. Fritz, and E. W. Kaler. Wormlike micelles formed by synergistic self-assembly in mixtures of anionic and cationic surfactants. *Langmuir*, 18:3797–3803, 2002.
- [100] H. Hoffmann, A. Rauscher, M. Gradzielski, and S. F. Schulz. Influence of ionic surfactants on the viscoelastic properties of zwitterionic surfactant solutions. *Langmuir*, 18:2140–2146, 1992.
- [101] T. Shikata, H. Hirata, and T. Kotaka. Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions. *Langmuir*, 3:1081–1086, 1987.
- [102] S. J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux, and F. Kern. Rheological behaviour of wormlike micelles: effect of salt content. *J. Phys. IV, C1*, 3:197–209, 1993.
- [103] J. Appel, G. Porte, A. Khatory, F. Kern, and S. J. Candau. Static and dynamic properties of network of wormlike surfactants micelles (cetylpyridium chlorate in sodium chlorate brine). *J. Phys. II (France)*, 2:1045–1052, 1992.
- [104] E. Cappelaere, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, and P. Lindner. Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system: Evidence of a shear-induced phase transition. *Phys. Rev. E*, 56:1869–1878, 1997.
- [105] S. M. Fielding. Complex dynamics of shear banded flows. *Soft Matter*, 3:1262–1279, 2007.
- [106] J. H van Zanten and K. P. Rufener. Brownian motion in a single relaxation time maxwell fluid. *Phys. Rev. E*, 62:5389–5396, 2000.
- [107] F. Scheffold F. Cardinaux, L. Cipelletti and P. Schurtenberger. Microrheology of giant-micelle solutions. *Eur. Phys. Lett.*, 57:738–744, 2002.
- [108] C. Oelschlaeger, M. Schopferer, F. Sheffold, and N. Willenbacher. Linear-to-branched micelles transition: A rheometry and diffusing wave spectroscopy (dws) study. *Langmuir*, 25:716–723, 2009.
- [109] C. Oelschlaeger, P. Suwita, and N. Willenbacher. Effect of counterion binding efficiency on structure and dynamics of wormlike micelles. *Langmuir*, 26:7045–7053, 2010.
- [110] F. Nettekheim and N. J. Wagner. Fast dynamics of wormlike micellar solutions. *Langmuir*, 23:5267–5269, 2007.

- [111] G. Porte, R. Gomati, O. E. Haitamy, J. Appell, and J. Marignan. Morphological transformations of the primary surfactant structures in brine-rich mixtures of ternary systems (surfactant/alcohol/brine). *J. Phys. Chem.*, 90:5746–5751, 1986.
- [112] S. Bulut, J. Hamit, U. Olsson, and T. Kato. On the concentration-induced growth of nonionic wormlike micelles. *Eur. Phys. J. E*, 27:261–273, 2008.
- [113] P. Schurtenberger, C. Cavaco, F. Tiberg, and O. Regev. Enormous concentration-induced growth of polymer-like micelles. *Langmuir*, 12:2894–2899, 1996.
- [114] E. Sarmiento-Gomez, D. Moltanvan-Sorrososa, C. Garza, J. Mas-Oliva, and R. Castillo. Rheology and dws microrheology of concentrated suspensions of the semiflexible filamentous fd-virus. Enviado a *E. Phys. J. E*.
- [115] D.A. Marvin, L.C. Welsha, M.F. Symmons, W.R.P. Scott, and S.K. Straus. Molecular structure of fd (f1, m13) filamentous bacteriophage refined with respect to x-ray fibre diffraction and solid-state nmr data supports specific models of phage assembly at the bacterial membrane. *J. Mol. Bio.*, 355:294–309, 2006.
- [116] S. K. Straus, W. R. P. Scott, M. F. Symmons, and D. A. Marvin. On the structures of filamentous bacteriophage ff (fd, f1, m13). *Eur. Biophys. J.*, 37:521–527, 2008.
- [117] K. Zimmermann, H. Hagedorn, C. C. Heuck, M. Hinrichsen, and H Ludwig. The ionic properties of the filamentous bacteriophages pf1 and fd. *J. Biol. Chem.*, 261:1653–1655, 1986.
- [118] Z. Dogic and S. Fraden. Smectic phase in a colloidal suspension of semiflexible virus particles. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2417–2420, 1997.
- [119] Z. Dogic and S. Fraden. Cholesteric phase in virus suspensions. *Langmuir*, 17:7820–7824, 2000.
- [120] Z. Dogic and S. Fraden. Ordered phases of filamentous viruses. *Corr. Opti. Coll. Int Sci.*, 11:47–55, 2006.
- [121] K. Kang, M. Lettinga, Z. Dogic, and J. K. G. Dhont. Vorticity banding in rodlike virus suspensions. *Phys. Rev. E*, 74:026307, 2006.
- [122] M. Ripoll, P. Holmqvist, R. G. Winkler, G. Gompper, J. K. G. Dhont, and M. P. Lettinga. Attractive colloidal rods in shear flow. *Phys. Rev. Lett.*, 101:168302, 2008.
- [123] M. P. Lettinga, Z. Dogic, H. Wang, and J. Vermant. Flow behavior of colloidal rodlike viruses in the nematic phase. *Langmuir*, 21:8048–8057, 2005.

- [124] F. G. Schmidt, B. Hinner, E. Sackmann, and J. X. Tang. Viscoelastic properties of semiflexible filamentous bacteriophage fd. *Phys. Rev. E*, 62:5509–5517, 2000.
- [125] C. Graf, H. Kramer, M. Deggelman, M. Hagenbüchle, C. Johner, C. Martin, and R. Weber. Rheological properties of suspensions of interacting rodlike fd-virus particles. *J. Chem. Phys.*, 98:4920–4928, 1993.
- [126] K. M. Addas, C. F. Schmidt, and J. X. Tang. Microrheology of solutions of semiflexible biopolymer filaments using laser tweezers interferometry. *Phys. Rev. E*, 70:021503, 2004.
- [127] S. Fraden. *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids* (ed. M. Baus, L. F. Rull, J. P. Ryckaert), chapter : Phase Transitions in Colloidal Suspensions of Virus Particles. Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [128] T. Tanaka. Gels. *Sci. Am.*, 244:110–123, 1981.
- [129] C. A. Grattoni, H. H. Al-Sharji, C. Yang, A. H. Muggeridge, and R. W. Zimmerman. Rheology and permeability of crosslinked polyacrilamide gel. *J. Coll. Int. Sci.*, 240:601–607, 2001.
- [130] L. E. Nita, A. P. Chiriac, M. Bercea, and I. Neamtu. In situ monitoring the sol-gel transition for polyacrilamide gel. *Rheol. Acta*, 46:595–600, 2007.
- [131] T. Tanaka, D. Fillmore, S-T. Sun, and I. Nishio. Phase transitions in ionic gels. *Phys. Rev. Lett*, 45:1636–1639, 1980.
- [132] D. Cadvet, JY Wong, and S. Giasson. Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: Importance of cross-link density and temperature. *Macromolecules*, 37:7762–7771, 2004.
- [133] G. David, B. C. Simionescu, and A-C. Albertsson. Rapid deswelling response of poly(n-isopropylacrylamide)/ poly(2-alkyl-2-oxazoline)/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. *Biomacromolecules*, 9:1678–1683, 2008.
- [134] E. Sarmiento-Gomez, I. Santamaria-Holek, and R. Castillo. Brownian motion of particles when a polymer network shrinks. En preparación.
- [135] T. H. Larsen and E. M. Furst. Microrheology of the liquid-solid transition during gelation. *Phys. Rev. Lett*, 100:146001, 2008.