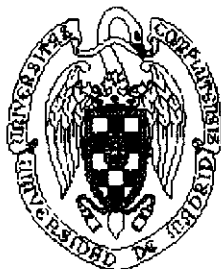


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA



SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PROPIEDADES  
CONFORMACIONALES Y ESTRUCTURAS ORDENADAS EN  
SISTEMAS POLIMÉRICOS

LUIS ALBERTO MOLINA YUBERO

Director: Dr. Juan J. Freire Gómez  
Catedrático de Química Física

MADRID, 1997

A mis abuelos



\* 5 3 0 9 8 3 9 4 9 0 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. Juan J. Freire Gómez, a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su colaboración y su estímulo a lo largo de estos años.

A mis compañeros de Grupo Ana M. Rubio y Antonio Rey por su apoyo y su ayuda durante estos años y, sobre todo, por su amistad.

A los miembros de este Departamento por las facilidades y colaboración que me han dispensado.

Y a mi familia, por su apoyo y su paciencia, sin ellos no habría podido llevar a cabo este trabajo.

## **0. Indice.**



1. Introducción.	1
2. Teoría de Polímeros Flexibles.	8
2.1 Modelos de Cadena.	9
2.1.1 Modelo de Cadena Librementemente Articulado.	11
2.1.2 Modelo de Cadena de Rotación Libre.	14
2.1.3 Cadena Gaussiana.	14
2.1.4 Sistemas Polímero-Disolvente	18
2.1.5 Modelos de Red.	20
2.1.6 Copolímeros	22
2.2 Modelos Dinámicos.	24
2.2.1 Modelo de Rouse.	24
2.2.2 Modos Normales y Tiempo de Relajación.	31
2.2.3 Predicción de los modos de Rouse en condiciones de Volumen Excluido	35
2.3 Dispersión de Radiación.	36
2.3.1 Dispersión de Radiación Estática. Factor de Forma.	39
2.3.2 Fenómenos de Segregación y Ordenamiento.	44
2.3.3 Dispersión de Radiación Dinámica.	46
2.4 Coeficiente de Difusión.	51
3. Métodos de Cálculo.	54
3.1 El Método de Monte Carlo.	56
3.1.1 El Método de Monte Carlo Dinámico.	58
3.1.2 El Criterio de Metropolis.	59
3.2 Modelo de Cadena.	62
3.3 Periodicidad.	65
3.4 Movimientos de Cadena.	67
3.5 Configuración Inicial y su Equilibrado.	72
3.6 Generación de Configuraciones.	73

3.7 Cálculo Numérico de Propiedades y sus Promedios.	75
3.8 Cálculo de Errores.	76
4. Calculo de Propiedades.	78
4.1 Tamaño y Forma.	79
4.1.1 Distancia Extremo-Extremo y Radio de Giro.	79
4.1.2 Cocientes Relacionados con el Tamaño.	84
4.1.3 Cocientes de los Momentos.	86
4.1.4 Asfericidad.	88
4.2 Propiedades Locales.	89
4.2.1 Número de Contactos Promedio.	90
4.2.2 Distancias y Correlaciones entre Vectores de Enlace.	91
4.3 Funciones de Correlación Temporal.	93
4.4 Propiedades Relacionadas con la Dispersión de Radiación.	93
4.4.1 Dispersión de Radiación Estática.	93
4.4.2 Dispersión de Radiación Dinámica.	98
4.4.3 Cálculo del Cumulante.	99
4.5 Modos Normales de Rouse.	100
4.6 Coeficiente de Difusión Traslacional.	101
5. Propiedades Conformacionales y Transiciones en Copolímeros Dibloque	
Lineales.	103
5.1 Simulaciones en Disolventes no Selectivos.	104
5.1.1 Simulaciones de sistemas Monodispersos.	104
5.1.2 Simulaciones de sistemas Polidispersos.	106
5.2 Resultados en Buen Disolvente Común.	107
5.2.1 Dimensiones, Coeficiente de Difusión y Primer Tiempo de Relajación.	
Sistemas Monodispersos en un Buen Disolvente Común.	108
5.2.2 Dimensiones, Coeficiente de Difusión y Primer Tiempo de Relajación.	
Sistemas Polidispersos en un Buen Disolvente Común.	111

5.3	Sistemas de Copolímeros Monodispersos en Disolventes no Selectivos: Dimensiones, Coeficiente de Difusión y Primer Tiempo de Relajación.	112
5.4	Separación de Fases Macroscópica. Segregación del Disolvente	116
5.5	Ordenación en Microfases en disolventes no selectivos.	119
5.6	Caracterización de Microestructuras.	127
5.6.1	Disoluciones en Disolventes no Selectivos en la Región $\Theta$ del Homopolímero.	129
5.6.2	Disoluciones en Disolventes Selectivos con Interacción media correspondiente a la Región $\Theta$ .	138
5.6.3	Otras Disoluciones en Disolventes Selectivos, con interacción media correspondiente a un mal disolvente.	142
5.6.4	Imágenes de Algunas Microestructuras.	149
6.	Dispersión de Radiación Dinámica de Copolímeros de Dibloque Lineales.	154
6.1	Sistemas de Copolímeros de Dibloque Monodispersos.	155
6.1.1	Resultados de Dispersión para Homopolímeros.	156
6.1.2	Resultados de Dispersión para Copolímeros.	160
6.1.3	Comparación entre el Tratamiento de Pecora y la descripción de los Cumulantes.	167
6.2	Sistemas de Copolímeros de Dibloque Polidispersos.	172
6.2.1	Modificaciones del Método de Cálculo.	173
6.2.2	Dispersión Estática.	175
6.2.3	Disolución Diluida. Cálculos de Rouse-Pecora.	178
6.2.4	Disoluciones no Diluidas. Posición de los Modos.	179
6.2.5	Intensidad de los Modos.	186
7.	Polímeros con Forma de Estrella.	197
7.1	Tamaño y Forma.	198
7.1.1	Dimensiones.	199
7.1.2	Leyes de Escala.	204

7.1.3 Cocientes Relacionados con el Tamaño.	209
7.1.4 Asfericidad.	213
7.1.5 Cocientes de los Momentos.	215
7.1.6 Propiedades Locales.	217
7.2 Modos Normales de Rouse.	231
7.3 Procesos de Relajación en Cadenas con Forma de Estrella.	235
7.4 Dispersión de Radiación en Cadenas con Forma de Estrella.	239
7.4.1 Dispersión Estática.	239
7.4.2 Dispersión Dinámica.	245
7.5 Coeficiente de Difusión.	255
8. Resumen y Conclusiones.	258
9. Bibliografía.	263

## **1. Introducción.**

Los métodos de síntesis de materiales poliméricos han experimentado un considerable avance en los últimos años<sup>1</sup>. Este avance ha redundado, por una parte, en la obtención de materiales con altas prestaciones prácticas. Pero, además, determinados procedimientos han dado lugar a la creación de cadenas especialmente interesantes para la investigación básica. En este sentido, el desarrollo de la polimerización por vía aniónica<sup>2,3</sup> que permite la síntesis de cadenas “vivas” que crecen uniformemente, ha llevado a la obtención de muestras de cadenas lineales de un pequeño grado de polidispersidad (es decir, con una distribución muy estrecha de pesos moleculares) y que, además, pueden ser fácilmente articuladas en estructuras poliméricas más complejas, con propiedades muy diferenciadas. En la presente memoria abordamos el estudio por simulación numérica de dos tipos de cadenas resultantes de estos procedimientos de síntesis que están siendo objeto de un especial interés: los polímeros dibloque<sup>4</sup> y las cadenas articuladas en forma de estrella<sup>5-7</sup>.

En los copolímeros dibloque (A-A...-A-A-B-B...B-B), el hecho de que coexistan dos partes manifiestamente distintas dentro de una cadena, únicamente mantenidas unidas a través de un enlace covalente, da lugar a un gran número de peculiares propiedades físicas<sup>8-10</sup>. En primer lugar pueden citarse las propiedades derivadas de la natural tendencia de los dos bloques a segregarse, dada la distinta naturaleza química de los monómeros que los componen. Esta tendencia lleva a la formación de agregados o mesofases, tanto en disolución como en estado puro, con transiciones orden-desorden que en principio pueden ser descritas a través de teorías aproximadas<sup>10,11</sup>. Sin embargo, la identificación de estos fenómenos en función de la variación de diversas propiedades físicas no está completamente establecida.

Además, las distintas propiedades físicas de las unidades dan lugar a otros tipos de fenómenos. Así, los distintos factores de dispersión de la radiación electromagnética (o de los neutrones) por las unidades A y B da lugar a factores de estructura o de forma

muy característicos, con la presencia de máximos para valores intermedios de la variable de dispersión<sup>11</sup>. (En dispersión de luz, las diferencias de factores de dispersión equivalen a diferencias entre los índices de refracción locales de los monómeros y el índice de refracción medio del sistema).

Igualmente la dispersión dinámica de radiación de estos compuestos proporciona una información sobre su dinámica que se presenta de forma manifiestamente distinta a la habitual para una cadena equivalente de homopolímero. En principio, para un copolímero dibloque en disolución, con tamaños de bloque perfectamente monodispersos y en condiciones termodinámicas de buen disolvente y alejadas de las transiciones a estados ordenados que hemos mencionado anteriormente, la teoría basada en la aproximación de fase aleatoria predice una caída biexponencial de la correspondiente función de correlación temporal<sup>12,13</sup>. Uno de estos dos modos se atribuye al movimiento colectivo del entramado de unidades poliméricas respecto al disolvente, mientras que el otro tiene un carácter interdifusivo. Sin embargo, es posible encontrar un disolvente (o una mezcla de disolventes) tal que su índice de refracción sea intermedio entre los de los dos tipos de monómero. De esta manera se elimina el modo colectivo<sup>14</sup>, con lo que el único modo resultante debe estar fundamentalmente relacionado con la relajación interna más lenta de la cadena de acuerdo al esquema de modos normales de Rouse<sup>15</sup>, aunque también incluye una contribución de tipo difusivo<sup>16</sup>. Sin embargo, experimentalmente se ha detectado un modo adicional difusivo en su totalidad, atribuible a las fluctuaciones de composición entre los dos bloques dentro de las muestras<sup>14,17</sup>. Este modo de heterogeneidad aumenta apreciablemente con la concentración, de manera no explicada satisfactoriamente por la teoría.

Las moléculas en forma de estrella tienen también características propias, fundamentalmente debidas a su particular topología con una unidad central y un cierto número de ramas o brazos, así como a la presencia de una región interna que podemos denominar

núcleo, alrededor de la unidad central, en la que la densidad de segmentos poliméricos es particularmente alta<sup>18</sup>, asemejándose, en este aspecto, a lo que ocurre en un polímero en estado fundido<sup>19</sup>.

Las diferencias fundamentales entre un polímero en forma de estrella y el correspondiente polímero lineal pueden observarse en un gran número de propiedades físicas. Así, pueden definirse razones entre una propiedad determinada (por ejemplo, el tamaño molecular, representado por el radio de giro cuadrático medio) de la cadena en forma de estrella y la misma propiedad de su homólogo lineal (polímero de la misma naturaleza química y con el mismo peso molecular) en unas determinadas condiciones termodinámicas<sup>20</sup>. Las teorías basadas en un modelo de cadena sencillo<sup>21</sup> (en el que las distancias entre eslabones siguen la función de distribución de Gauss únicamente dependiente del número de enlaces que los separan) no son capaces de reproducir adecuadamente los valores experimentales de estas razones, al no describir correctamente la distinta distribución de monómeros en la zona del núcleo de la estrella<sup>18-19</sup>. Algo semejante ocurre con las correlaciones de orientación de los vectores de enlace a lo largo de la cadena<sup>22</sup>.

Un comportamiento igualmente característico se observa para las propiedades relacionadas con la dispersión de luz de polímeros en forma de estrella. Así, la función de dispersión elástica (o factor de forma) simplemente obtenido teniendo en cuenta la topología de la estrella y suponiendo distribuciones de distancias de Gauss<sup>23</sup>, es muy distinta a la función de una molécula lineal. Este hecho se resalta particularmente mediante determinadas representaciones del factor de forma<sup>24</sup>, que muestran un máximo para el caso de estrellas, mientras que son monótonas para el caso de moléculas lineales. Estos efectos se acentúan si se tienen en cuenta las desviaciones respecto a la estadística de Gauss debidas a los efectos de volumen excluido<sup>25</sup>. Estas desviaciones son debidas a repulsiones intramoleculares efectivas entre eslabones de polímero y corresponden a la situación termodinámica de buen disolvente (aunque estas repulsiones deben perma-



necer en el núcleo de la estrella en cualquier situación termodinámica<sup>18-19</sup> y por tanto, deben considerarse en una descripción realista de estas cadenas).

También existen fuertes particularidades en el comportamiento dinámico de las cadenas en forma de estrella, relacionadas fundamentalmente con las interacciones entre las distintas ramas. De hecho se ha llegado a un esquema teórico cualitativo de movimientos propios de estos polímeros<sup>18</sup> que se aparta bastante de la descripción de modos normales tipo Rouse, aplicable al caso de cadenas lineales<sup>15,26</sup>, según argumentos aproximados, basados en leyes de escala<sup>18,27</sup>. Este esquema puede verificarse estudiando propiedades como la función de correlación temporal de la distancia entre el centro de la estrella y un extremo de rama. Dicha función se asocia a las fluctuaciones temporales del tamaño de la cadena. En el caso de estrellas, este modo depende claramente de la funcionalidad (o número de ramas) y se diferencia por ello de la función de correlación temporal del correspondiente vector, asociada al movimiento de rotación, que no varía prácticamente con la funcionalidad. En el caso de moléculas lineales, el esquema de modos normales de Rouse predice que ambas funciones deben ser coincidentes<sup>15,20</sup>. Asimismo, la teoría predice otro movimiento característico de la estrella, que corresponde al desenmarañamiento de dos o más brazos, y que tampoco se explica de acuerdo al modelo dinámico de Rouse.

Con respecto a la dispersión dinámica de radiación, la teoría predice cualitativamente la existencia de dos modos fundamentales, relacionados con la difusión traslacional y con la interdifusión de los extremos de las ramas respecto al núcleo de la estrella. Estos modos presentan conductas distintas de acuerdo a los factores de dispersión (o índices de refracción) de las distintas unidades de monómero. Todas estas características se desvían también de las predicciones a partir del modelo de modos de Rouse para polímeros lineales<sup>16,20</sup>. Prácticamente es posible etiquetar la parte interna, externa o algún brazo de la cadena para experimentos de dispersión de neutrones. Además, se han sinte-

tizado recientemente<sup>28</sup> estrellas en las que unas ramas están compuestas por unidades de tipo A y otras por unidades de tipo B (polímeros de tipo "miktoarm").

En esta Memoria describimos la investigación llevada a cabo sobre el comportamiento físico de estos dos tipos de polímeros (copolímero dibloque y polímeros en forma de estrella) a través de un método de simulación numérica en ordenador. Los métodos de simulación son particularmente adecuados para describir sistemas complejos como los sistemas poliméricos<sup>29</sup> que únicamente admiten tratamientos teóricos aproximados. En el presente caso, hemos utilizado simulaciones de Monte Carlo, mediante un modelo en el que los eslabones de la cadena se sitúan en los puntos de una red cúbica simple. El algoritmo empleado se basa en el esquema de combinación de movimientos locales y movimientos de reptación, eliminando estos últimos para obtener trayectorias (Monte Carlo dinámico). Este tipo de simulaciones ha sido ampliamente usado con anterioridad en el estudio de sistemas multicadena de homopolímeros lineales, abarcando distintas regiones de concentración<sup>29,30</sup>. También se han aplicado previamente a sistemas multicadena correspondientes a los polímeros objeto de ese trabajo (copolímeros dibloque y cadenas en forma de estrella) aunque su utilización se ha restringido únicamente a la investigación de unas pocas propiedades muy concretas, como la formación de mesofases laminares en copolímeros dibloque en estado fundido<sup>31</sup> o el cálculo de algunas funciones de correlación en polímeros en forma de estrella<sup>32</sup>. Nuestra intención ha sido el acometer una investigación general sobre la conducta de estos dos tipos de polímeros, poniendo especial énfasis tanto en las propiedades relacionadas con la dispersión de radiación como en las propiedades dinámicas, y centrándonos fundamentalmente en los problemas descritos en los párrafos anteriores. En el caso particular de los polímeros en forma de estrella, esta investigación ha llevado implícito el poner a punto un algoritmo de movimientos locales del eslabón central, adecuado para describir correctamente la dinámica en sistemas no diluidos. Para ello partimos del algoritmo puesto anteriormente a punto por nuestro grupo de investigación para cadenas lineales, que nos ha permitido

describir satisfactoriamente un gran número de propiedades dinámicas con anterioridad<sup>31</sup>.

La organización de la Memoria en los siguientes Capítulos es como sigue. En el Capítulo 2 se describen brevemente los fundamentos teóricos del modelo de cadena empujado y de las propiedades evaluadas en esta memoria. En el Capítulo 3 se explican los fundamentos del método de Monte Carlo utilizado. El Capítulo 4 recoge la descripción de las magnitudes obtenidas: tanto las expresiones que sirven para determinarlas, como sus dependencias más destacables. En el Capítulo 5 se presentan los resultados correspondientes a las propiedades conformacionales de cadenas de copolímeros de dibloque lineales. En el mismo Capítulo, se aborda también el estudio de transiciones de segregación polímero-disolvente, así como la formación de estructuras ordenadas en disolventes de distinta calidad termodinámica. En el Capítulo 6 se estudian los resultados correspondientes a propiedades relacionadas con la dispersión dinámica de radiación en cadenas de copolímeros de dibloque lineales, tanto en el caso monodisperso como en el caso polidisperso. Asimismo, se detallan las modificaciones que se han realizado en el algoritmo con el fin de simular este tipo de sistemas. En el Capítulo 7 se presentan los resultados correspondientes a sistemas de polímeros con forma de estrella, tanto las propiedades estáticas como las dinámicas de disoluciones diluidas y concentradas de cadenas con tres y cuatro brazos. El Capítulo 8 resume los contenidos de la presente Memoria y detallan las conclusiones más destacadas de la misma. Finalmente, en el Capítulo 9 se incluyen las referencias bibliográficas citadas en este trabajo.

## **2. Teoría de Polímeros Flexibles.**

## 2.1 Modelos de Cadena.

De acuerdo con la descripción de la Mecánica Clásica, para fijar la configuración de un sistema compuesto por  $N$  partículas, es necesario conocer las  $3N$  coordenadas que definen las posiciones de dichas partículas. Si el sistema considerado es una macromolécula de  $N$  átomos la descripción de su configuración es más simple, y podemos usar un número de variables inferior a  $3N$ , debido a los enlaces covalentes que unen estos átomos. En vez de emplear coordenadas cartesianas podemos definir los enlaces covalentes, entre átomos de una cadena macromolecular, mediante la longitud de enlace,  $\ell$ , el ángulo de enlace,  $\theta$ , y el ángulo de rotación interna,  $\phi$ .

Los polímeros flexibles formados por numerosos eslabones unidos por enlaces cuyo ángulo puede rotar libremente pueden adoptar una gran cantidad de configuraciones. Sin embargo, no todas las conformaciones son igualmente estables, pues la rotación de enlaces conduce a estados de diferente energía. En algunos casos una de las conformaciones posibles es mucho más estable que las demás y la macromolécula la adopta en exclusiva; esto es lo que ocurre a veces en los polímeros en estado cristalino y en los biopolímeros. Si exceptuamos esos dos casos, la macromolécula puede encontrarse en una cualquiera de la multitud de conformaciones posibles. Como regla general, las diferencias de energía entre conformaciones distintas son del orden de magnitud de la energía térmica ( $k_B T$ ). Por ello, la cadena puede pasar fácilmente de una conformación a otra recorriendo todas las demás conformaciones posibles. Este estado en el cual se alternan un gran número de conformaciones se denomina ovillo estadístico. El ovillo estadístico puede interpretarse como lo que le ocurre a una cadena individual a lo largo de un periodo de tiempo o como la situación de un colectivo de moléculas en un instante dado. Si consideramos la primera alternativa y el intervalo de tiempo es suficientemente largo la cadena pasará por todas las conformaciones posibles. Si consideramos la

segunda, y el colectivo es suficientemente grande, están representadas todas las conformaciones posibles.

Las macromoléculas que adoptan una única conformación se denominan rígidas, las que se encuentran en el estado de ovillo estadístico se dice que son flexibles. La condición para que una cadena sea flexible es que contenga enlaces en torno a los cuales pueda rotar libremente.

La conformación adoptada por un polímero flexible en disolución diluida depende en gran parte de la calidad termodinámica del disolvente, muy influida por la temperatura<sup>33</sup>. Así, en presencia de buen disolvente las unidades de polímero interactúan favorablemente con éste, situación que conduce a configuraciones expandidas que implican un máximo de interacciones polímero-disolvente. Consecuentemente, las interacciones intramoleculares entre eslabones no próximos (de largo alcance) se reducen al mínimo, apareciendo el llamado efecto de volumen excluido. Cuando se considera este efecto, la expansión del polímero se traduce en que los valores de sus magnitudes conformacionales, distancia extremo-extremo y radio de giro, son superiores a lo que correspondería en ausencia de volumen excluido, o dimensiones no perturbadas. En el caso de malos disolventes, es decir, cuando las interacciones polímero-disolvente son desfavorables respecto a las interacciones intramoleculares de polímero, la cadena tiende a replegarse sobre sí misma dando lugar a la formación de un estado globular y, si no se trata de sistemas extraordinariamente diluidos, a la separación de fases en disolución.

Es de gran interés la temperatura  $\Theta$ , ligeramente superior a la temperatura crítica de separación de fases, para la cual las interacciones entre unidades poliméricas y moléculas de disolvente se compensan con las interacciones intramoleculares de la cadena, de forma que el tamaño promedio de la macromolécula resulta ser igual al predicho por la teoría estadística conformacional para la misma cadena en ausencia de disolvente e

interacciones de largo alcance. Se dice en este caso que el polímero se encuentra en condiciones sin perturbar<sup>33</sup>.

Desde el punto de vista práctico, los polímeros flexibles se describen convenientemente utilizando modelos en los que se pierden muchos detalles de la estructura química local manteniendo, sin embargo, la situación física descrita previamente. Esto se debe a que, aunque parece lógico que la estructura química particular de cada polímero debe ser importante en la descripción de los fenómenos físico-químicos, un enfoque físico más general, basado en el desarrollo de los conceptos de leyes de escala, considera que gran parte de las propiedades básicas pueden entenderse desde una perspectiva global en la que los detalles de la cadena se omiten, estableciéndose relaciones simples y universales adecuadas para numerosos grupos de macromoléculas<sup>27</sup>.

Veamos a continuación brevemente algunos modelos comunes empleados en la descripción de cadenas poliméricas.

### 2.1.1 Modelo de Cadena Librementemente Articulada.

Se trata de un modelo muy sencillo (Figura II-1): una cadena formada por  $N$  eslabones, cada uno de longitud  $b_0$  y capaz de orientarse en cualquier dirección independientemente de los otros.

La conformación de una cadena libremente articulada se representa por un conjunto de  $N$  vectores de posición  $\{\mathbf{R}_n\} \equiv (\mathbf{R}_0 \dots \mathbf{R}_{N-1})$  correspondientes a los nudos o por el conjunto de vectores de enlace  $\{\mathbf{r}_n\} \equiv (\mathbf{r}_0 \dots \mathbf{r}_{N-1})$ , siendo

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}, \quad n=1, 2, \dots, N \quad 2.1$$

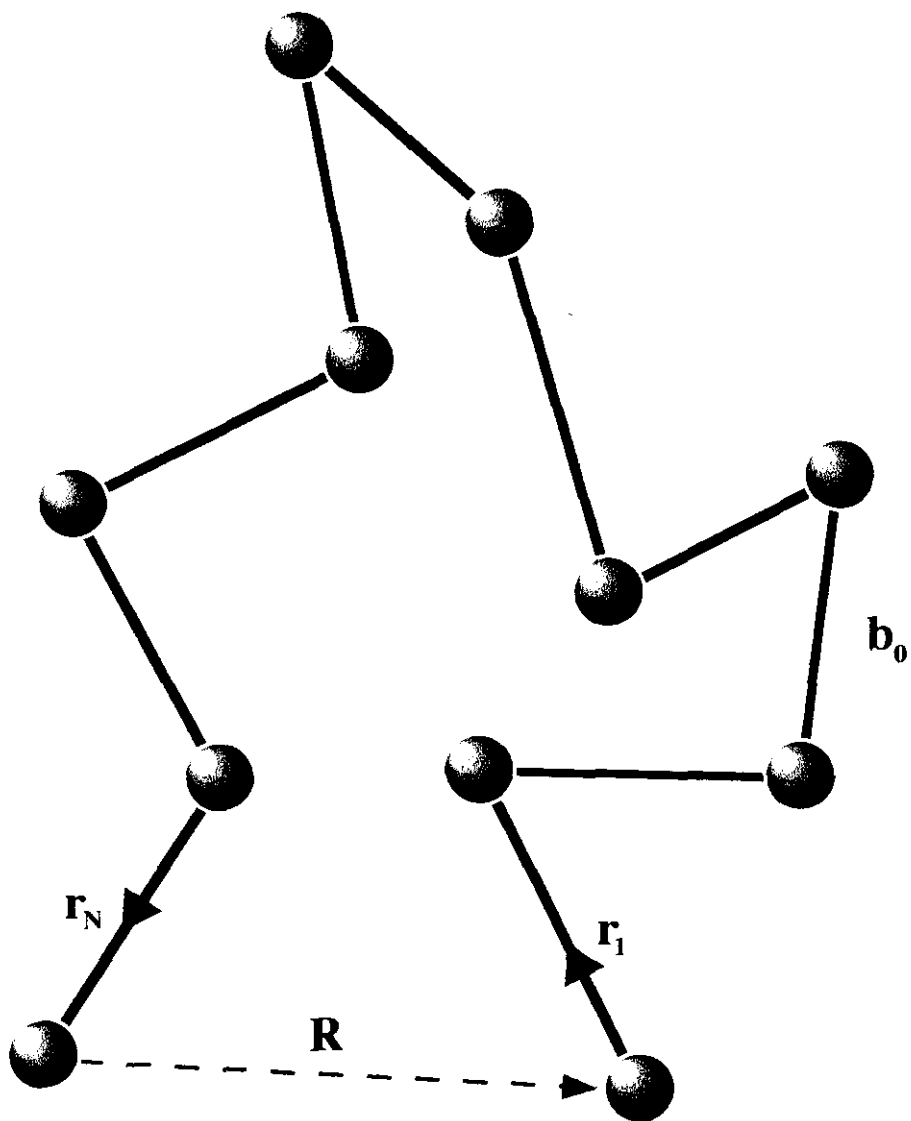


Figura II-1. Modelo de Cadena libremente articulada.



Dado que los vectores enlace  $\mathbf{r}_n$  son independientes unos de otros, la función de distribución para la conformación del polímero se escribe como

$$\Psi(\{\mathbf{r}_n\}) = \prod_{n=1}^N \psi(\mathbf{r}_n) = \prod_{n=1}^N \left( \frac{1}{4\pi b_0^2} \delta(|\mathbf{r}_n| - b_0) \right) \quad 2.2$$

las  $\psi(\mathbf{r})$  están normalizadas a  $\int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) = 1$ .

Para caracterizar su tamaño se utiliza el vector extremo-extremo  $\mathbf{R}$  de la cadena

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_1 = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n \quad 2.3$$

Como  $\langle \mathbf{r}_n \rangle = 0$ , entonces  $\langle \mathbf{R} \rangle$  es también cero. Sin embargo  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  tiene un valor finito que puede usarse como una longitud característica de la cadena, que cumple la relación

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = (N-1)b_0^2. \quad 2.4$$

Otra de las magnitudes que se emplea para caracterizar el tamaño de las cadenas es el promedio cuadrático del radio de giro, que se define como,

$$\langle S^2 \rangle = \left( \frac{1}{N} \right) \sum_{j=1}^N \langle (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{\text{cdm}})^2 \rangle \quad 2.5$$

obteniéndose para este modelo de cadena el valor siguiente,

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{6}(N-1) \left( 1 + \frac{1}{N} \right) b_0^2 \quad 2.6$$

o, si N es muy grande,

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle \quad 2.7$$

Este factor de 1/6 que aparece para una cadena en condiciones  $\Theta$ , varía ligeramente en un buen disolvente debido a los efectos de volumen excluido.

### 2.1.2 Modelo de Cadena de Rotación Libre.

Existen otros modelos algo más detallados como el de la cadena de rotación libre, en el que los eslabones consecutivos forman un ángulo fijo  $\theta$ , aunque pueden rotar libremente unos enlaces sobre otros. En este caso, la cadena sigue siendo muy flexible porque el ángulo  $\theta$  no define una posición única sino un cono de infinitas posiciones posibles<sup>15</sup>.

### 2.1.3 Cadena Gaussiana.

Si se pretende representar cadenas suficientemente grandes y flexibles en condiciones sin perturbar, se puede utilizar un modelo conformacional simple en el que fragmentos amplios de la cadena constituidos por una serie de unidades repetitivas reales se sustituyen por eslabones ideales unidos por segmentos de longitud variable. Esta longitud sigue una distribución gaussiana alrededor de un valor medio, siendo las orientaciones de los segmentos independientes entre sí. Este modelo de cadena gaussiana se muestra en la Figura II-2. La distribución de Gauss es consecuencia directa del elevado número de unidades químicas repetitivas que consistuyen cada eslabón ideal, así como de la flexibilidad del polímero, justificándose por medio del teorema del límite central<sup>34</sup>.

El número de enlaces reales que engloba un segmento teórico (Figura II-2) no puede ser arbitrario. En general, va a depender de la flexibilidad de la cadena. Así, para un polímero muy flexible, la rotación alrededor de los enlaces reales de la cadena no va a estar impedida por efectos estéricos o de otro tipo, bastando con tener un pequeño número de grupos químicos reales para conseguir que la distancia global entre sus extremos siga la distribución gaussiana. Por otro lado, si la cadena es muy rígida no se puede considerar que sus enlaces están distribuidos al azar si no es escogiendo zonas del polímero muy alejadas entre sí.

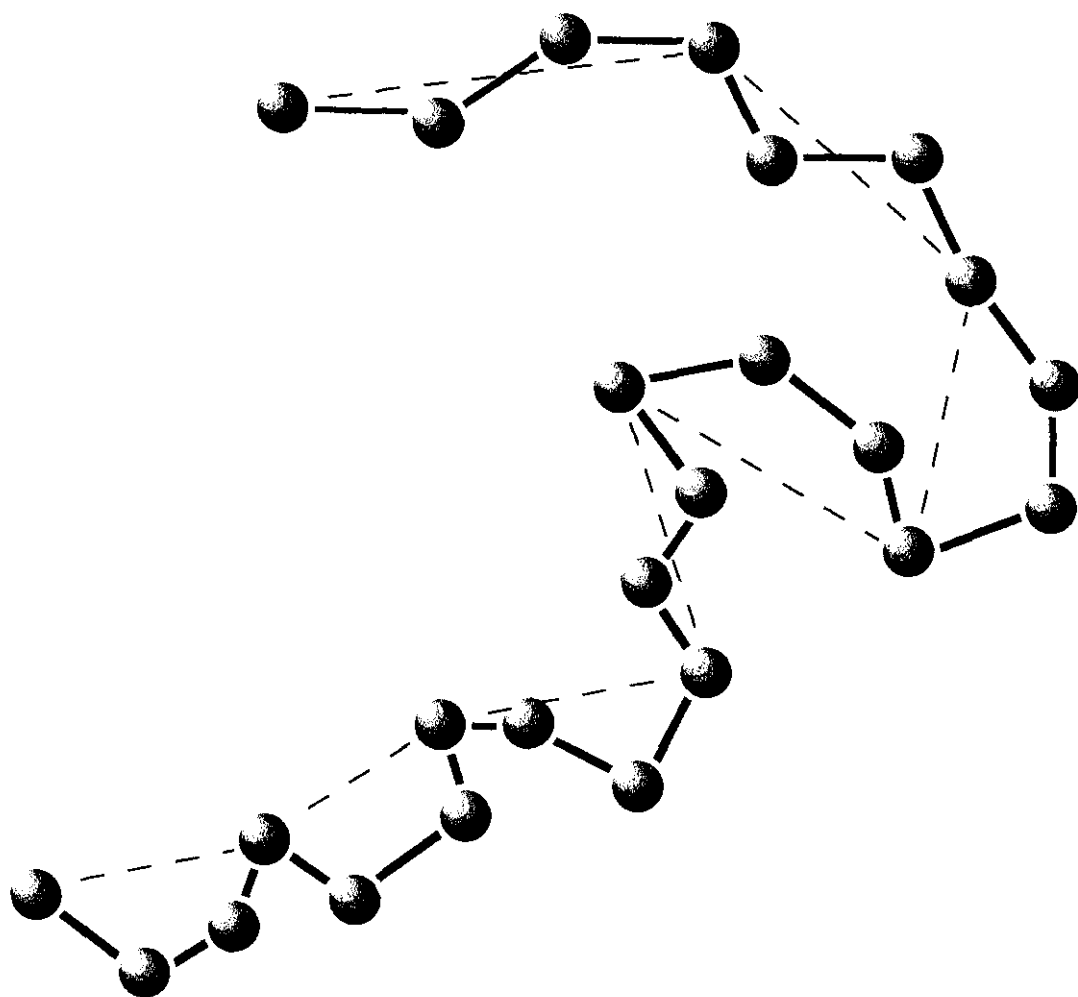


Figura II-2. Cadena Gaussiana. Puede verse que cada eslabón , de longitud variable, engloba el mismo número de eslabones de la cadena real.

Este es el modelo más sencillo en el que no se tiene en cuenta la estructura local y, como se ha descrito, la longitud de enlace sigue una distribución gaussiana

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} e^{-3r^2/2b^2} \quad 2.8$$

con lo que  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = b^2$ .

La función de distribución conformacional de esta cadena viene dada por

$$\Psi(\{\mathbf{r}_n\}) = \prod_{n=1}^N \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} e^{-3r_n^2/2b^2} = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3N/2} e^{-3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2/2b^2} \quad 2.9$$

Debido a que los eslabones gaussianos no están correlacionados orientacionalmente, se cumple que  $\langle R^2 \rangle \cong Nb^2$  ó  $\langle S^2 \rangle \cong Nb^2/6$ , de manera semejante al modelo de Cadena Libremente Articulada.

La cadena gaussiana se caracteriza porque, aunque no describe correctamente la estructura local del polímero, describe correctamente las propiedades en la escala de longitudes grandes. El modelo ofrece como ventaja adicional la facilidad de su tratamiento matemático.

El modelo mecánico equivalente mediante el que se representa normalmente la cadena gaussiana es el formado por N eslabones unidos mediante muelles armónicos (Figura II-3) de energía potencial dada por

$$U_0(\{\mathbf{R}_n\}) = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \quad 2.10$$

de manera que se cumple para cualesquiera n y m que

$$\langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle = |n - m|b^2 \quad 2.11$$

A menudo se considera el sufijo  $n/m$  como una variable continua, en ese caso  $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}$  se sustituye por  $\frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n}$  y la función de distribución conformacional queda como

$$\Psi(\mathbf{R}_n) = A \cdot e^{-\frac{3}{2b^2} \int_0^N dn \left( \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right)^2} \quad 2.12$$

conocida como distribución de Wiener, en la que  $A$  es una constante.

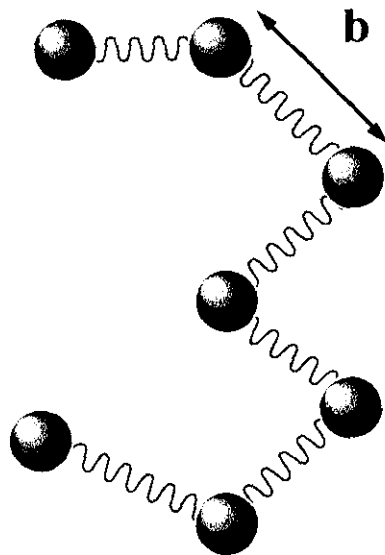


Figura II-3. Modelo de cadena gaussiana en el que los eslabones están unidos por muelles armónicos.

### 2.1.4 Sistemas Polímero-Disolvente.

El problema se complica al considerar interacciones de largo alcance (Figura II-4), que son las que tienen lugar entre unidades alejadas entre sí a lo largo de la secuencia de la cadena, o incluso pertenecientes a cadenas diferentes. Estas interacciones no dependen de los parámetros estructurales de la cadena, ya que, al crecer la longitud del segmento que hay entre eslabones que interaccionan, se pierde la correlación entre enlaces. Las interacciones de largo alcance serán importantes cuando las unidades afectadas se sitúen muy próximas en el espacio, es decir, cuando la cadena se pliegue poniendo en contacto los eslabones que interaccionan.

El efecto que estas interacciones de largo alcance produce sobre el tamaño de la cadena se denomina efecto de volumen excluido, y corresponde con el volumen efectivo que cada unidad ocupa en disolución, y del que excluye a cualquier otra unidad. Al incluir esta restricción los segmentos ya no están distribuidos de forma totalmente aleatoria, y, por tanto, su función de distribución no viene dada por una gaussiana.

El volumen excluido no tiene un valor fijo sino que depende de las condiciones termodinámicas del sistema, principalmente la temperatura y el disolvente, como ya hemos descrito anteriormente.

El potencial químico de una disolución polímero-disolvente, previsto por la teoría de Flory-Huggins, viene dado por la expresión

$$\Delta\mu_1 = -RT \left[ \frac{v_2}{\bar{r}_n} + \left( \frac{1}{2} - \chi \right) v_2^2 + \dots \right] \quad 2.13$$

donde  $v_2$  es la fracción en volumen del polímero,  $\bar{r}_n$  está relacionado con el número de eslabones del polímero y  $\chi$  es el parámetro de interacción polímero-disolvente. Este

parámetro adimensional representa el balance medio de interacción polímero-disolvente y polímero-polímero, y puede obtenerse a partir de la expresión

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi_1 \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad 2.14$$

Esta ecuación muestra la dependencia del parámetro con la temperatura,  $T$ .  $\psi_1$  es una constante adimensional, y  $\Theta$  es la temperatura theta a la que  $\chi = 1/2$ , el potencial químico es igual al de una disolución ideal y los efectos de volumen excluido se anulan.

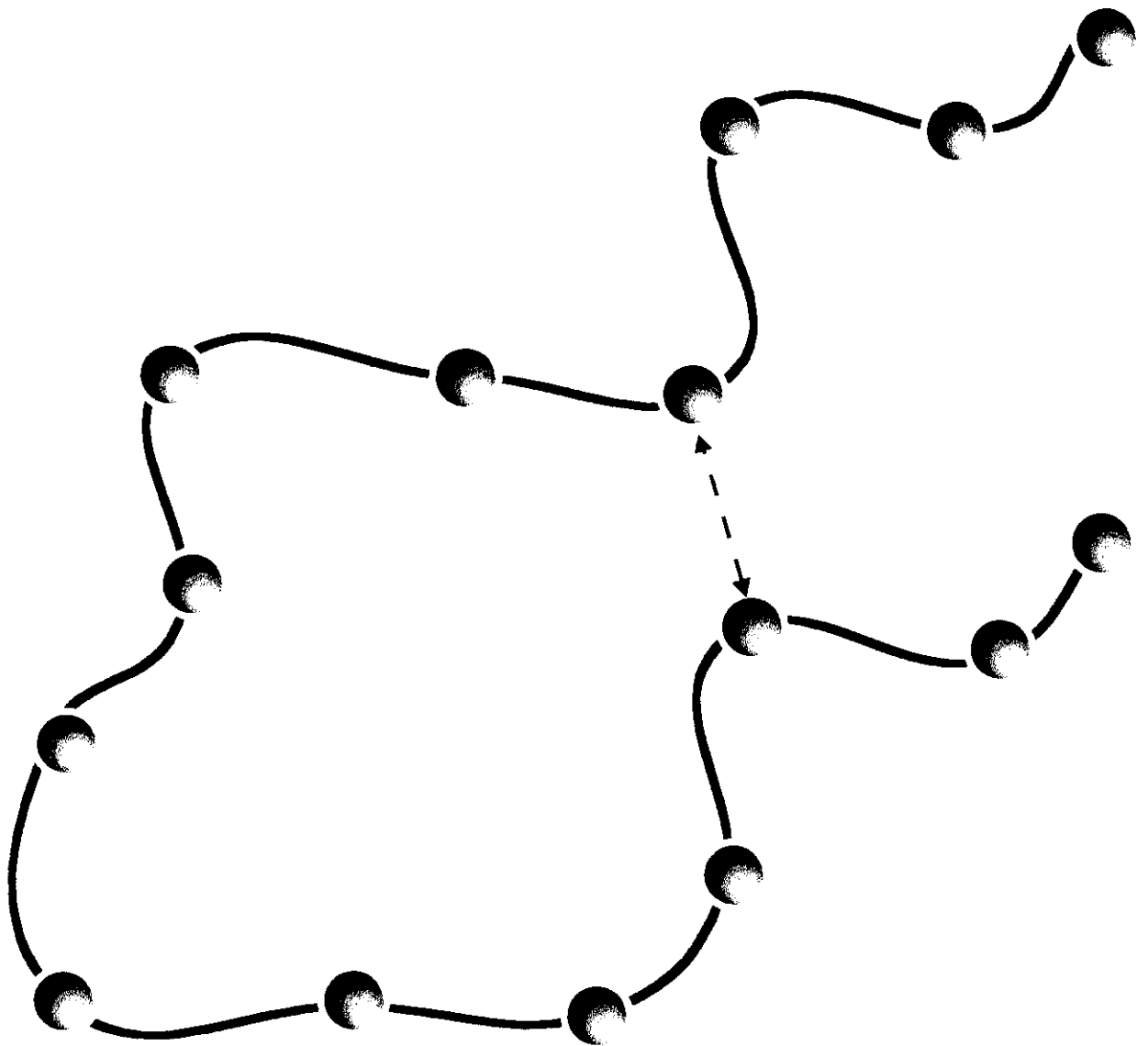


Figura II-4. Interacciones de largo alcance.

### 2.1.5 Modelos de Red.

Los modelos de cadena flexible descritos anteriormente, pueden introducirse en una estructura reticular de manera que los eslabones de la cadena se sitúan en los nudos de la red, y la distancia de enlace es igual al espaciado de la misma, que normalmente se elige como la unidad de longitud. Una de las redes más empleadas es la tetraédrica que ofrece la ventaja de describir de forma realista el ángulo de enlace en n-alcenos. La red cúbica ha sido también muy empleada y ofrece como principal ventaja una mayor sencillez en el cálculo. Un modelo común de polímeros en red, capaz de estudiar la región de buen disolvente, es el camino autoevitante de N eslabones. En este modelo, dos eslabones consecutivos de la cadena se encuentran en puntos vecinos de la red. La característica más importante del modelo de Camino Aleatorio Autoevitante es el no permitir la múltiple ocupación de ningún punto de la red (condiciones de volumen excluido). Los puntos vacíos se consideran ocupados por moléculas de disolvente. Existen otros modelos similares como el Camino Aleatorio y el Camino Aleatorio No Reversible que permiten la múltiple ocupación de posiciones de la red.

El modelo de Camino Aleatorio Autoevitante permite conocer su función de partición y sus promedios conformacionales (distancias extremo-extremo, etc) de forma analítica<sup>35</sup>. Además, por constituir una cadena flexible, reproduce adecuadamente las leyes de escala de un polímero en las condiciones de buen disolvente en el límite de cadena larga.

Es posible modificar el modelo de Camino Aleatorio Autoevitante con la adición de un potencial atractivo variable entre eslabones no vecinos de la cadena (o de las cadenas si el sistema no es diluido) que ocupan posiciones adyacentes en la red, de manera que no sólo se puede estudiar la región de buen disolvente ( $\epsilon/k_B T \cong 0.0$ ), sino que también la zona de malos disolventes (en las proximidades de la temperatura  $\Theta$ ). Distintos



valores del potencial atractivo permiten describir distintas condiciones termodinámicas del sistema polímero-disolvente. Podemos definir un potencial atractivo variable o energía de interacción entre los eslabones  $i$  y  $j$ ,  $h_{ij}$ , como,

$$h_{ij} \begin{cases} = 0 & \text{si } d_{ij} > b_0 \\ = \epsilon/k_B T & \text{si } d_{ij} = b_0 \\ = \infty & \text{si } d_{ij} < b_0 \end{cases} \quad 2.15$$

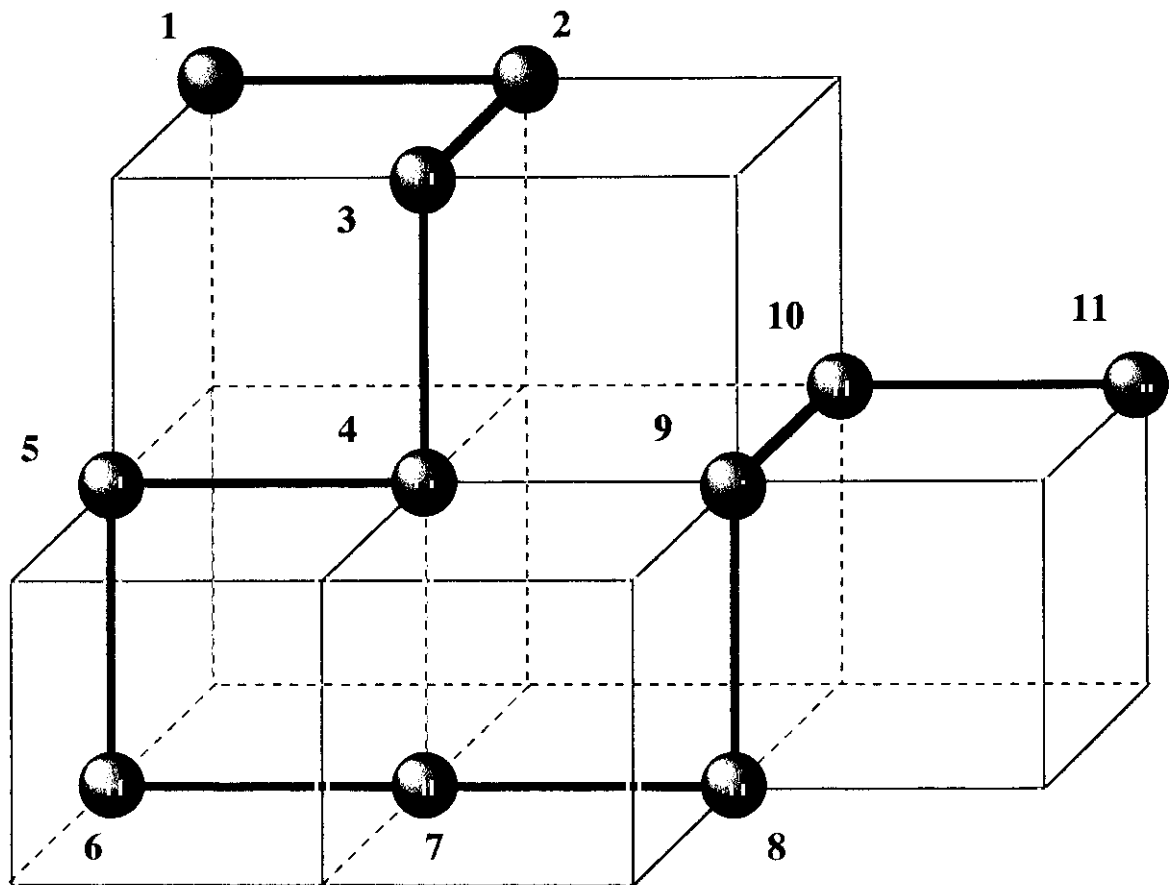


Figura II-5. Modelo de cadena Autoevitante en una red cúbica simple.

donde  $\varepsilon/k_B T$  es un parámetro energético introducido en la simulación para dar cuenta de la interacción atractiva entre dos eslabones de la cadena vecinos no enlazados y  $d_{ij}$  representa la distancia que separa los eslabones  $i$  y  $j$  de la cadena (o cadenas). Este potencial atractivo representa, en realidad, un balance neto negativo de las interacciones polímero-polímero en relación a las interacciones polímero-disolvente. Exactamente en la temperatura  $\Theta$ , la prohibición de múltiple ocupación del modelo del Camino Autoevitante y esta atracción se cancelan de forma que las cadenas cumplen las leyes de una cadena totalmente flexible sin interacciones de largo alcance (con ciertas correcciones de tipo logarítmico), por lo que  $\langle R^2 \rangle \propto N - 1$ .

### 2.1.6 Copolímeros.

La introducción del parámetro de interacción permite además el modelado de cadenas de copolímero. Estas cadenas están formadas por eslabones de, al menos, dos tipos diferentes de monómero o eslabón que pueden interaccionar de manera diferente entre ellos y con el disolvente. Así, podemos definir el parámetro de interacción como

$$\begin{aligned}
 h_{ij} &= 0 \text{ si } d_{ij} > b_0; \\
 h_{ij} &= \varepsilon_{AA}/k_B T \text{ si } d_{ij} = b_0 \text{ y si los dos eslabones son del tipo A;} \\
 h_{ij} &= \varepsilon_{BB}/k_B T \text{ si } d_{ij} = b_0 \text{ y si los dos eslabones son del tipo B;} & 2.16 \\
 h_{ij} &= \varepsilon_{AB}/k_B T \text{ si } d_{ij} = b_0 \text{ y si un eslabón es de tipo A y el otro de tipo B;} \\
 h_{ij} &= \infty \text{ si } d_{ij} < b_0.
 \end{aligned}$$

Los parámetros energéticos  $\varepsilon_{AA}/k_B T$  y  $\varepsilon_{BB}/k_B T$  describen la interacción atractiva de eslabones del mismo tipo entre sí, mientras que el parámetro  $\varepsilon_{AB}/k_B T$  describe la interacción atractiva entre dos monómeros de tipos diferentes. Los dos primeros nos dan una idea del balance que existe entre las interacciones polímero-polímero y las polímero disolvente, es decir, de la calidad del disolvente. Si asignamos valores diferentes a los

parámetros  $\varepsilon_{AA}/k_B T$  y  $\varepsilon_{BB}/k_B T$ , el modelo describe a un copolímero en un disolvente selectivo.

Definimos el parámetro de interacción efectiva  $\chi$  de Flory<sup>33</sup> en este modelo para un copolímero como,

$$\chi = \frac{z-2}{2} \left[ \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \frac{1}{k_B T} \quad 2.17$$

donde  $z$  es el número de coordinación de cada posición reticular. Restamos 2 a  $z$  ya que tal y como hemos definido el potencial de interacción, éste será nulo cuando los eslabones estén directamente enlazados dentro de una misma cadena. Aunque de esta forma no tenemos en cuenta a los eslabones de los extremos de las cadenas, esta aproximación no supone un gran error debido a la baja proporción que estos representan dentro del total de eslabones. Finalmente dividimos por dos para no tener en cuenta cada interacción dos veces.

Existen distintos tipos de cadena de copolímero, que se diferencian entre sí en la distribución y proporción de los eslabones de uno y otro tipo a lo largo de la misma. El tipo más sencillo corresponde a un fragmento lineal de eslabones de un tipo unido a otro segmento lineal de eslabones de otro tipo, este tipo de cadenas se denominan de dibloque. El número de fragmentos distintos que forman la cadena puede ser mayor, sin embargo no se suelen estudiar sistemas de cadenas lineales de más de tres bloques<sup>4</sup>. Otro tipo distinto son los copolímeros aleatorios, que están formados por secuencias aleatorias de dos o más tipos diferentes de monómeros. E incluso, se pueden formar cadenas con forma de estrella cuyos brazos son a su vez cadenas de dibloque<sup>28</sup>.

## 2.2 Modelos Dinámicos.

La dinámica de una cadena flexible en disolución aun no ha podido ser descrita de manera totalmente satisfactoria desde el punto de vista teórico. Cada uno de los eslabones de la cadena flexible puede considerarse como un punto de fricción con el disolvente. En este caso, la velocidad del fluido en la posición ocupada por cada segmento de la cadena se ve perturbada por la presencia de otros segmentos cercanos, dando lugar a la interacción hidrodinámica entre los distintos centros<sup>20</sup>. La existencia de estas interacciones hidrodinámicas es el principal problema para el estudio de la dinámica de la cadena flexible.

Oseen<sup>36</sup> propuso un método para describir estas interacciones basado en la resolución de la ecuación de Navier-Stokes, que es correcto para el caso en el que los radios de los eslabones son menores que la distancia entre ellos. Si bien, las descripciones más habituales, válidas para tiempos largos, son las dadas por las teorías de Rouse y Rouse-Zimm (que veremos en el siguiente apartado). La primera de ellas, sin embargo, no considera las interacciones hidrodinámicas y la segunda considera, como aproximación, un promedio de las mismas<sup>15</sup>. Ninguna de las dos tiene en cuenta las interacciones de volumen excluido. En cualquier caso las simulaciones numéricas basadas en estas teorías son una alternativa útil al estudio teórico, más riguroso, basado en la teoría generalizada de Kirkwood<sup>20</sup>.

### 2.2.1 Modelo de Rouse.

Uno de los modelos más sencillos que podemos proponer para describir una cadena polimérica es el formado por una serie de eslabones unidos por enlaces cuya longitud sigue una distribución gaussiana. Ya indicábamos anteriormente que la cadena gaussiana, aunque no describe correctamente la estructura local del polímero, sí describe

correctamente sus propiedades para la escala de grandes longitudes. Como ya hemos comentado, la cadena gaussiana se representa a menudo mediante un modelo consistente en una serie de eslabones conectados por muelles armónicos, cuya dinámica podemos estudiar aplicando las propiedades del movimiento browniano a sus eslabones.

Este modelo propuesto por Rouse<sup>37</sup> ha sido la base del estudio de la dinámica de disoluciones poliméricas diluidas. Supongamos que los vectores ( $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_N$ ) determinan las posiciones de los eslabones de una cadena. La ecuación de movimiento de los eslabones puede ser descrita de acuerdo con la ecuación de Smoluchowski como<sup>15</sup>

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{\zeta} \sum_n \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_n} \cdot \mathbf{H}_{nm} \cdot \left( k_B T \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_m} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_m} \Psi \right) \quad 2.18$$

o en forma matricial

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \nabla^T \left( \zeta^{-1} \mathbf{H} \right) \cdot (k_B T \nabla \Psi + \Psi \nabla U) \quad 2.19$$

donde  $\nabla^T$  es la traspuesta del operador vectorial derivada parcial con respecto al vector  $\mathbf{R}$ , y  $\mathbf{H}$  describe las interacciones hidrodinámicas entre eslabones.  $\zeta = 6\pi\eta_0\sigma$  es el coeficiente de fricción de las unidades, supuestas esféricas y de radio  $\sigma$  ( $\eta_0$  es la viscosidad del disolvente).

En el modelo de Rouse no se tienen en cuenta ni las interacciones hidrodinámicas ni la interacción de volumen excluido. Por ello  $\mathbf{H}$  se sustituye simplemente por

$$\mathbf{H} = \mathbf{I} \quad 2.20$$

El potencial de interacción viene dado por

$$U = \frac{k}{2} \sum_{n=2}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \quad 2.21$$

con

$$k = \frac{3k_B T}{b^2} \quad 2.22$$

U es un potencial armónico consistente con la distribución de distancias de equilibrio entre unidades vecinas seguida por el modelo de cadena Gaussiano. La fuerza elástica que actúa sobre cada eslabón de la cadena,  $F = -\nabla U$ , sigue la ley de Hooke

$$F = -kAR \quad 2.23$$

donde  $\mathbf{R}^T = (\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_N)$  y  $\mathbf{A}$  es la matriz de Rouse que representa la forma en que se unen los eslabones según la topología del modelo:

\* Cadenas Lineales<sup>37</sup>:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad 2.24$$

\* Cadenas con forma de estrella<sup>26</sup>:



Debe destacarse la importancia que tienen en el modelo de Rouse las interacciones a lo largo de la cadena ya que son éstas las que gobiernan la dinámica. La esencia del modelo de Rouse está en la naturaleza universal del modelado de la dinámica de un objeto conectado.

Una vez introducidas las condiciones del modelo, podemos expresar la ecuación de difusión como

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \zeta^{-1} \nabla^T (k_B T \nabla \Psi + k \Psi \mathbf{A} \mathbf{R}) \quad 2.26$$

el operador  $k\mathbf{A}$  transforma un vector posición en un vector fuerza.

La Ecuación 2.26 representa el movimiento browniano de un sistema de osciladores acoplados. Para resolver esta ecuación hay que transformar el sistema original de  $3N$  coordenadas cartesianas en otro sistema en el que las componentes de la velocidad estén desacopladas. Habitualmente este tipo de sistemas se resuelven encontrando unas coordenadas normales capaces de independizar los movimientos de la ecuación de difusión. Para ello la matriz  $\mathbf{A}$  se asocia a otra matriz diagonal  $\Lambda$  de elementos  $\lambda_p$ , mediante la transformación siguiente<sup>38</sup>

$$\mathbf{Q} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{Q} = \Lambda \quad 2.27$$

Si  $\mathbf{a}_p$  es el vector propio de  $\mathbf{A}$  correspondiente al valor propio  $\lambda_p$ , la ecuación de valores propios puede escribirse como:

$$\mathbf{A} \mathbf{a}_p = \lambda_p \mathbf{a}_p \quad , \quad p = 0, 1, \dots, N-1 \quad 2.28$$



La matriz  $\mathbf{Q}$  está formada por los  $N$  vectores columna  $\mathbf{a}_p$ . Dado que el determinante de la matriz  $\mathbf{A}$  es cero, uno de los valores propios será nulo. El vector propio  $\mathbf{a}_0$  correspondiente a ese valor propio nulo es constante y corresponde a una traslación simple de la molécula en el espacio. Esta matriz  $\mathbf{Q}$  nos permite además transformar las coordenadas cartesianas  $\mathbf{R}$  en las coordenadas normales  $\mathbf{u}$

$$\begin{aligned}\mathbf{R} &= \mathbf{Q}\mathbf{u} \\ \mathbf{u} &= \mathbf{Q}^{-1}\mathbf{R}\end{aligned}\tag{2.29}$$

con  $\mathbf{u}^T = (\mathbf{u}_1 \quad \mathbf{u}_2 \quad \dots \quad \mathbf{u}_N)$ .

De acuerdo con las reglas de transformación de derivadas parciales

$$\begin{aligned}\nabla &= (\mathbf{Q}^{-1})^T \nabla_{\mathbf{u}} \\ \nabla^T &= \nabla_{\mathbf{u}}^T \mathbf{Q}^{-1}\end{aligned}\tag{2.30}$$

( $\nabla_{\mathbf{u}}$  es el operador derivada parcial con respecto a  $\mathbf{u}$ ).

La ecuación 2.26 se transforma en la siguiente

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \zeta^{-1} \nabla_{\mathbf{u}}^T (k_B T \nabla_{\mathbf{u}} \Psi + \mathbf{K} \mathbf{A} \mathbf{u} \Psi)\tag{2.31}$$

que es ya una ecuación de movimientos independientes al igual que las fuerzas difusivas. Para resolverla necesitamos resolver previamente la Ecuación 2.28, obteniéndose los valores propios<sup>37</sup> para cadenas lineales

$$\lambda_p = 4 \text{sen}^2 \left( \frac{\pi p}{2N} \right), \quad p = 0, 1, \dots, (N-1)\tag{2.32}$$

o para el caso en que  $p \ll N$

$$\lambda_p = \left(\frac{\pi p}{N}\right)^2, \quad p = 0, 1, \dots, (N-1) \quad 2.33$$

En el caso de polímeros con forma de estrella y ramas iguales ( $f \geq 3$ ) se obtienen lógicamente resultados distintos, debido a la distinta forma de que adopta la matriz  $A$ , así se encuentra que sus valores propios de  $p$  impar son  $(f-1)$  veces degenerados.

Las funciones propias normalizadas de cadenas lineales son

$$\mathbf{a}_p = \sqrt{\frac{2 - \delta_{p0}}{N}} \sum_{i=p}^N \cos\left[\frac{(i-1/2)\pi p}{N}\right], \quad p = 0, 1, \dots, N-1 \quad 2.34$$

Mientras que las coordenadas normales se expresan como

$$\mathbf{u}_p = \sqrt{\frac{2 - \delta_{p0}}{N}} \sum_{i=p}^N \cos\left[\frac{(i-1/2)\pi p}{N}\right] \mathbf{R}_i, \quad p = 0, 1, \dots, N-1 \quad 2.35$$

Podemos referir la Ecuación 2.35 a un origen de coordenadas interno de la cadena<sup>39</sup> ya que nos interesa su movimiento interno y no su desplazamiento global, con lo que

$$\mathbf{u}_p = \sqrt{\frac{2 - \delta_{p0}}{N}} \sum_{i=p}^N \cos\left[\frac{(i-1/2)\pi p}{N}\right] (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_1) \quad p = 0, 1, \dots, N-1 \quad 2.36$$

Estas coordenadas representan el movimiento local de fragmentos de cadena de  $N/p$  eslabones. En la resolución de la ecuación 2.31 aparecen los llamados tiempos de relajación de las coordenadas normales que se definen como

$$\tau_p = \frac{\zeta}{k\lambda_p} = \frac{N^2\zeta b^2}{3\pi^2 k_B T p^2} \quad 2.37$$

El mismo esquema puede generalizarse introduciendo las interacciones hidrodinámicas entre eslabones. Siguiendo el planteamiento teórico de Zimm<sup>40</sup>, la matriz  $\underline{\mathbf{H}}$  de la Ec. 2.20 se expresa ahora como

$$\begin{aligned} H_{nm} &= 1 && \text{si } n=m \\ H_{nm} &= \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/2} h^* \langle R_{nm}^{-1} \rangle b && \text{si } n \neq m \end{aligned} \quad 2.38$$

donde  $h^*$  es el parámetro de interacción hidrodinámica,  $h^* = (\pi/3)^{1/2} \sigma/b$ . Esta expresión utiliza la aproximación del promedio previo del tensor de Oseen, implícita en el tratamiento de Zimm<sup>40</sup>. Esta aproximación puede parecer burda, pero sus resultados no son muy diferentes a los de otros cálculos más sofisticados en el caso de la mayoría de las propiedades de cadenas lineales.

### 2.2.2 Modos Normales de Rouse y Tiempos de Relajación

Como se explicó en el apartado anterior, las coordenadas de Rouse representan movimientos de fragmentos de la cadena, de manera que es posible descomponer el movimiento del polímero en modos independientes.

La función de correlación de las coordenadas normales puede ser calculada fácilmente. Para  $p > 0$

$$\rho_p = \langle \mathbf{u}_p(t) \mathbf{u}_p(0) \rangle = \langle \mathbf{u}_p(0)^2 \rangle e^{-t/\tau_p} = \frac{b^2 N^2}{\pi^2 p^2} e^{-t/\tau_p} \quad 2.39$$

siendo  $\tau_p$  el tiempo de relajación de la coordenada  $p$  de Rouse<sup>15</sup>, que cumple que

$$\tau_p = \tau_1 / p^2 \quad 2.40$$

donde

$$\tau_1 = \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad 2.41$$

La coordenada con  $p=0$  representa la posición del centro de masas. Si operamos en la Ecuación 2.36 para  $p=0$

$$\mathbf{u}_0 = \sqrt{\frac{2 - \delta_{00}}{N}} \sum_{i=0}^N \cos\left[\frac{(i-1/2)\pi 0}{N}\right] (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_1) = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{i=0}^N (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_1) \equiv \mathbf{R}_{\text{cdm}}, \quad 2.42$$

podemos obtener el desplazamiento cuadrático medio del  $\mathbf{R}_{\text{cdm}}$  como

$$\left\langle [\mathbf{R}_{\text{cdm}}(t) - \mathbf{R}_{\text{cdm}}(0)]^2 \right\rangle = \left\langle [\mathbf{u}_0(t) - \mathbf{u}_0(0)]^2 \right\rangle = 6 \frac{k_B T}{N\zeta} t \quad 2.43$$

A partir de esta última ecuación se puede calcular el coeficiente de difusión traslacional de una cadena,  $D_t$ , a través de la aplicación de la ecuación de Einstein

$$D_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle [\mathbf{R}_{\text{cdm}}(t) - \mathbf{R}_{\text{cdm}}(0)]^2 \right\rangle \quad 2.44$$

lo que, teniendo en cuenta la Ecuación 2.43, nos conduce a la expresión siguiente, válida en ausencia de interacciones hidrodinámicas

$$D_t = \frac{k_B T}{N\zeta} \quad 2.45$$

Las coordenadas normales con  $p > 0$  representan la conformación interna del polímero; así, el tiempo de relajación más largo de los movimientos internos de la cadena debería asociarse con  $\mathbf{u}_1$ , que puede considerarse como una distancia extremo-extremo generalizada. Podemos expresar el vector extremo-extremo  $\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}_N(t) - \mathbf{R}_0(t)$  en función de  $\mathbf{u}_p$  como

$$\mathbf{R}(t) = -4 \sum_{p:\text{impar}} \mathbf{u}_p(t) \quad 2.46$$

La función de correlación  $\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle$  se calcula como

$$\begin{aligned} \rho_R = \langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle &= 16 \sum_{p:\text{impar}} \langle \mathbf{u}_p(t) \cdot \mathbf{u}_p(0) \rangle = 16 \sum_{p:\text{impar}} \frac{3k_B T}{k_p} e^{-t/\tau_p} \\ &= Nb^2 \sum_{p=1,3,\dots} \frac{16}{p^2 \pi^2} e^{-tp^2/\tau_1} \end{aligned} \quad 2.47$$

Esta expresión nos indica que el movimiento del vector extremo-extremo está gobernada principalmente por el primer modo  $\mathbf{u}_1$ . En general, el modo  $\mathbf{u}_p$  representa el movimiento local de la cadena que incluye  $N/p$  segmentos y corresponde al movimiento con la longitud de escala de orden  $(Nb^2/p)^{1/2}$ . Podemos suponer que el tiempo de relajación,  $\tau_R$ , de un polímero puede ser definido por el mayor tiempo de relajación de la función de correlación  $\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle$ :

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle \propto e^{-t/\tau_R} \quad \text{para } t \geq \tau_R \quad 2.48$$

De la ecuación 2.47 se deduce que

$$\tau_R \cong \tau_1 = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} = \frac{2N\zeta \langle S^2 \rangle}{\pi^2 k_B T} \quad 2.49$$

Como  $N$  es proporcional al peso molecular  $M$ , las ecuaciones 2.45 y 2.49 nos indican que  $D_t$  y  $\tau_R$  dependen del peso molecular  $M$  según las leyes de escala

$$D_t \propto M^{-1}, \quad \tau_R \propto M^2 \quad 2.50$$

La predicción no es consistente con los resultados experimentales, que, en condiciones  $\Theta$  se resumen en las siguientes leyes de escala

$$D_t \propto M^{-1/2}, \quad \tau_R \propto M^{3/2} \quad 2.51$$

La diferencia se debe a que en la Ecuación 2.50 se ha despreciado la interacción hidrodinámica. El modelo de Rouse es, por tanto, inadecuado para describir disoluciones diluidas. Además presenta dificultades en el caso de disolventes  $\Theta$  ya que ignora la presencia de nudos. Este último problema, sin embargo, no influye en el caso de buenos disolventes.

Los métodos de leyes de escala permiten encontrar la dependencia cuantitativa de estas propiedades en cualquier condición de disolvente. Así, se encuentra que de manera general en ausencia de interacciones hidrodinámicas se cumple que

$$D_t \propto M^{-1}, \quad \tau_R \propto M^{1+2\nu} \quad 2.52$$

siendo  $\nu$  un exponente universal del cual hablaremos más adelante<sup>15</sup>.

### 2.2.3 Predicción de los Modos de Rouse en condiciones de Volumen Excluido.

En el caso de cadenas con interacciones de volumen excluido, la estadística gaussiana se ve modificada. Sin embargo, las coordenadas normales definidas por la matriz de transformación  $\mathbf{Q}$  para cadenas gaussianas ideales proporcionan buenos resultados incluso en condiciones de volumen excluido.

En cadenas con Volumen Excluido, la matriz  $\mathbf{A}$  de Rouse no describe las interacciones intramoleculares, por ello debemos emplear un tratamiento diferente en la diagonalización de  $\mathbf{HA}$ , o de la matriz  $\mathbf{A}$  si no hay interacción hidrodinámica. Consideremos una matriz  $\mathbf{B}$  cuyos elementos son los productos escalares promediados de los vectores posición de los eslabones,  $B_{ij} = \langle \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j \rangle$ . La matriz de transformación de  $\mathbf{B}$  es, en general, una matriz  $\mathbf{P}$  que no debe diferir mucho de la matriz  $\mathbf{Q}$  para obtener las coordenadas normales de Rouse como<sup>41</sup>

$$\mathbf{u}_p = \sum_i^N (P^{-1})_{pi} \mathbf{R}_i \quad 2.53$$

con

$$\langle \mathbf{u}_p^2 \rangle = \sum_i^N \sum_j^N (P^{-1})_{pi} \langle \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j \rangle (P^{-1})_{pj} \quad 2.54$$

Esta última expresión es equivalente a la de la definición de las coordenadas normales de la teoría de Rouse-Zimm, aunque emplea la matriz  $\mathbf{P}$ .

Si consideramos, de acuerdo con la Ecuación 2.39, que la relajación de los modos normales tiene una dependencia exponencial con el tiempo, aunque existan interacciones intramoleculares, podemos establecer la siguiente relación<sup>41</sup>

$$\tau_p = v_p^{-1} \langle \mathbf{u}_p^2 \rangle \quad 2.55$$

que corresponde al modelo de Rouse modificado, con la siguiente energía potencial<sup>15</sup>

$$U = \frac{1}{2} k_B T \sum_p \frac{3u_p^2}{\langle \mathbf{u}_p^2 \rangle} \quad 2.56$$

En la Ecuación 2.55, los  $v_p^{-1}$  son los valores propios de la matriz  $\mathbf{H}^{-1}$ , que solo dependen de la topología de la cadena a través de los promedios recíprocos de distancias intramoleculares, según la Ec. 2.38. En ausencia de interacciones hidrodinámicas se cumple que  $v_p = 1$ .

### 2.3 Dispersión de Radiación.

La técnica de dispersión de luz constituye uno de los métodos físico-químicos más interesantes en el estudio de disoluciones poliméricas<sup>42</sup>, ya que es capaz de proporcionar el conocimiento del estado conformacional de las cadenas, además del peso molecular y parámetros termodinámicos. Una molécula de polímero en disolución dispersa la radiación luminosa en todas las direcciones espaciales, cuando su índice de refracción (o constante dieléctrica) es distinta a la del medio. En los experimentos de dispersión estática de luz existe un volumen considerable de disolución que interacciona con la radiación y se emplea un tiempo de registro prolongado. De esta manera, las fluctuaciones resultantes del movimiento de las cadenas quedan promediadas<sup>43</sup>.

Las fluctuaciones debidas a los cambios conformacionales por la agitación térmica en disoluciones macromoleculares son de gran interés. Cuando las dimensiones de la partícula dispersora son del orden de la longitud de onda de la luz incidente,  $\lambda$ , se pueden dar interferencias entre los rayos procedentes de las diferentes partes de la molé-



cula. Estas interferencias intramoleculares, despreciables en la dispersión de moléculas pequeñas, adquieren gran importancia para cadenas largas de polímeros, ofreciendo información relativa a la forma y rotación moleculares.

En la Figura II-6 se muestra la geometría de dispersión, con un rayo de luz incidendo en dos partes de la cadena, O y P, separadas por una distancia  $r_0$ . Debido a los distintos caminos ópticos recorridos por la luz dispersada, aparece una diferencia de fase de valor

$$\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda}(AP + PB) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}_i = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i \quad 2.57$$

El vector de dispersión  $\mathbf{q}$  es la diferencia entre los vectores de la onda incidente  $\mathbf{k}$  y la dispersada  $\mathbf{k}_d$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_d \quad 2.58$$

Como la longitud de onda de la luz incidente prácticamente no sufre cambios en la dispersión, un simple cálculo geométrico lleva a

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen}\left(\frac{\theta_d}{2}\right) \quad 2.59$$

siendo  $\theta_d$  el ángulo de dispersión al que se realiza la medida. El vector de dispersión es el parámetro que permite determinar la diferencia de fase de la luz dispersada entre dos puntos dispersores a la distancia  $r_i$ . Así, si  $|\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i| \ll 1$  las partículas dispersan la radiación en fase, lo que no ocurre si  $|\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i| \gg 1$ . Cuando trabajamos en dispersión de polímeros conviene considerar como elemento básico de dispersión a un segmento<sup>44</sup>. Si el

tamaño de segmento  $\ell$  cumple que  $q\ell \ll 1$ , se asegura la no existencia de interferencias intrasegmentales. La intensidad de luz dispersada medida se corresponde con

$$I(q) \approx \left\langle \sum_k \sum_m \sum_i \sum_j \alpha_i^k \alpha_j^m e^{iq \cdot (r_i^k - r_j^m)} \right\rangle \quad 2.60$$

donde  $\alpha_i^k$  es la polarizabilidad del segmento  $i$  de la cadena  $k$ , y  $r_i^k$  el vector posición de ese segmento.

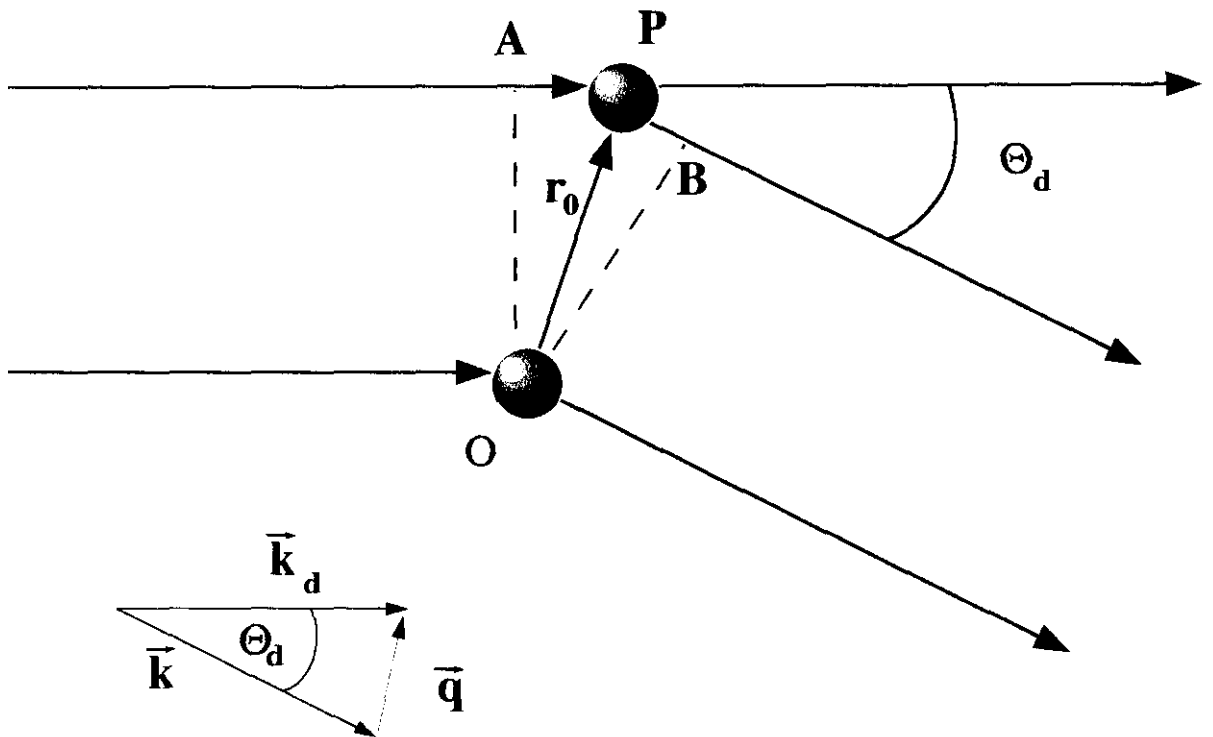


Figura II-6. Geometría de la dispersión de luz en una disolución de polímero.

### 2.3.1 Dispersión de Radiación Estática. Factor de Forma.

Si la disolución es suficientemente diluida, los segmentos de diferentes cadenas no están correlacionadas y las contribuciones correspondientes a diferentes moléculas se anulan. Así, en una disolución diluida de segmentos y cadenas iguales

$$I(\mathbf{q}) \approx \langle n \rangle \alpha_{\mu}^2 P(\mathbf{q}) \quad 2.61$$

siendo  $\alpha_{\mu}$  la polarizabilidad molecular y  $P(\mathbf{q})$  el llamado factor de forma o factor de estructura.

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_j f_i f_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \quad 2.62$$

Las sumas se extienden sobre los segmentos de la cadena. En dispersión de luz, los factores de contraste de los eslabones,  $f_i$  y  $f_j$ , describen la fluctuación del índice de refracción del punto respecto al valor medio de la disolución, a partir de ahora nos referiremos a ellos como los factores de contraste de los eslabones  $i$  y  $j$ . En el caso de cadenas de copolímero de dibloque, un caso particularmente interesante es aquel en el que el disolvente tiene un factor de contraste intermedio entre el de los dos tipos de eslabón, lo que podemos representar asignando a los eslabones de tipo A un valor de  $f_i=1$  y a los de tipo B un valor de  $f_i=-1$ .

El factor de forma,  $P(\mathbf{q})$ , depende de la conformación de la cadena, por tanto de su forma, ya que las interferencias se producen entre rayos procedentes de distintos eslabones de la cadena macromolecular. Si el soluto tiene un tamaño molecular pequeño, no hay interferencias y  $P(\mathbf{q})=1$ . Por tanto, para un homopolímero, en el que todos los facto-

res contraste son iguales, el factor de forma disminuye al aumentar el ángulo de dispersión, y es máximo si el ángulo es nulo,  $P(0)=1$ .

Analíticamente la ecuación 2.62 se evalúa como

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_j \frac{\text{sen}[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]}{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \quad 2.63$$

Para el modelo de cadena gaussiana homopolimérica el resultado corresponde a la función de Debye<sup>27</sup>

$$P(\mathbf{q}) = \frac{2}{x^2} (x - 1 + e^{-x}) \quad 2.64$$

Para una cadena de un copolímero dibloque con factores de contraste opuestos para los dos tipos de segmentos ( $f_A=1, f_B=-1$ ) esta función tiene la forma<sup>10</sup>

$$P(\mathbf{q}) = \frac{8}{x^2} \left( e^{-x/2} - \frac{e^{-x}}{4} + \frac{x}{4} - \frac{3}{4} \right) \quad 2.65$$

Donde  $x$  es una variable que tiene en cuenta la influencia del tamaño global de la cadena de dispersión, de valor

$$x = q^2 \langle S^2 \rangle \quad 2.66$$

Para una cadena de homopolímero con forma de estrella, se encuentra que el factor de forma viene dado por la Ecuación de Benoit<sup>23</sup>

$$P(\mathbf{q}) = \frac{2}{fX^2} \left[ X - (1 - e^{-X}) + \frac{f-1}{2} (1 - e^{-X})^2 \right] \quad 2.67$$

donde  $f$  es el número de brazos y  $X = q^2 \langle S^2 \rangle (3f - 2) / f^2$ . Si sustituimos en esta expresión el valor de  $f=1$ , obtenemos la expresión 2.64 válida para una cadena homopolimérica lineal.

El factor de forma de cadenas lineales no se altera significativamente por la presencia de volumen excluido excepto para valores de  $x$  muy grandes<sup>30</sup>. Se puede introducir el volumen excluido intramolecular con la ayuda de la teoría de Grupos de Renormalización<sup>27,45</sup>. En el caso de cadenas con forma de estrella, Alessandrini y Carignano<sup>25</sup> obtuvieron una compleja expresión para  $P(q)$  que tiene en cuenta el volumen excluido, y que puede ser transformada en una expresión más simple ajustando numéricamente los resultados analíticos a una expresión del tipo

$$P^{VE}(y) = P(y) \left[ 1 + A_1 (e^{-A_2 y} - 1) + A_3 y + A_4 y^2 \right] \quad 2.68$$

donde  $P(y)$  es la Ecuación de Benoit (Ecuación 2.67) e  $y = 3f / [4(3f - 2)] q^2 \langle S^2 \rangle$ . Los coeficientes  $A_i$  son parámetros de ajuste que dependen del número de brazos de la cadena.

En disoluciones concentradas, deben considerarse las correlaciones entre eslabones de cadenas diferentes. La evaluación de la Ecuación 2.62 es muy compleja, ya que la determinación de los factores de forma intermoleculares implica un conocimiento detallado de la estructura de la disolución<sup>46</sup>. Según Van Hove, lo que realmente se mide es una función de correlación temporal de la concentración<sup>27</sup>:

$$S_{col}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \langle c(\mathbf{0}, 0) c(\mathbf{r}, t) \rangle d\mathbf{r} \quad 2.69$$

Esta ecuación, aplicada de manera sencilla a una disolución polímero-disolvente<sup>15</sup>, lleva a

$$S_{\text{col}}(\mathbf{q}) = n_s^{-1} \left\langle \sum_{i,j}^{n_s} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} f_i f_j \right\rangle \quad 2.70$$

El sumatorio se extiende aquí sobre todos los pares de posiciones en el sistema,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ . Así, para una red cúbica simple de longitud  $L$ ,  $n_s = L^3$ . Como hemos descrito antes,  $f_k$  es el factor de contraste: que para un homopolímero real o para un homopolímero óptico (definimos este último como un copolímero de monómeros A y B de factores de contraste iguales para los dos tipos de eslabón, pero con parámetros de interacción distintos) toma el valor  $f_k = 1 - \Phi$  si se trata de una unidad monomérica, y  $f_k = -\Phi$  si se trata de disolvente. Para un copolímero en el que el disolvente es isorrefractivo con el medio, los valores adecuados son  $f_k = -1, 0$  y  $1$ , para el monómero A, el disolvente y el monómero B respectivamente. Podemos representar el caso de un copolímero en el que uno de los bloques no contrasta con el disolvente (bloque isorrefractivo), en este caso los valores adecuados son  $f_k = 1 - \Phi/2$  si se trata de una unidad monomérica del bloque que contrasta y  $f_k = -\Phi/2$  en cualquier otro caso. En lo sucesivo, cuando empleemos el juego de factores de contraste correspondiente al homopolímero (o a una cadena de copolímero con los factores de contraste iguales para todos los eslabones) representaremos a  $S_{\text{col}}(\mathbf{q})$  como  $P_{\text{homo}}(\mathbf{q})$ , y llamaremos a este caso “homopolímero óptico”. Cuando empleemos el juego de factores de contraste correspondientes al copolímero lo representaremos como  $P_{\text{copo}}(\mathbf{q})$  y llamaremos a este caso “copolímero óptico”.

Cuando la fracción en volumen de polímero tiende a cero, debe cumplirse que

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{1}{S_{\text{col}}(\mathbf{q})} = \frac{1}{N\Phi P(\mathbf{q})} \quad 2.71$$

De acuerdo a Binder y col.<sup>31</sup> la función de dispersión de un copolímero de dibloque, con factores de contraste opuestos puede ajustarse a

$$P_{\text{copo}}^{-1}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N\alpha} \left[ F(q\tilde{R}_g) - \delta \right] \quad 2.72$$

$F(x)$  corresponde con la Ecuación 2.65, que se anula para  $x=0$  y presenta un máximo para  $x^* = 1.95^2$ .  $\alpha$ ,  $\delta$  y  $\tilde{R}_g$  son parámetros de ajuste, cuyos valores teóricos vienen dados por la teoría de campo medio en el límite de segregación débil como<sup>10,31</sup>

$$\alpha/\Phi = 4 \quad 2.73$$

$$\delta/\chi N\Phi = \underline{\underline{2}} \quad 2.74$$

y

$$q^* \langle S^2 \rangle^{1/2} = 1.95 \quad 2.75$$

con

$$\tilde{R}_g = \langle S^2 \rangle^{1/2} \quad 2.76$$

$\chi$  es el parámetro de interacción de Flory para una cadena de copolímero de dibloque, definido anteriormente.

### 2.3.2 Fenómenos de Segregación y Ordenamiento.

A partir de los datos de dispersión estática de luz podemos obtener la siguiente información sobre la ordenación del sistema estudiado:

#### A. Momentos de Inercia en el Espacio Recíproco.

Si consideramos la función  $P_{\text{copo}}(\mathbf{q})$  como una distribución de masas ficticia en el espacio  $\mathbf{q}$ , podemos calcular un tensor de “momentos de inercia” consistente con esta distribución para una configuración dada<sup>31</sup>. A partir de ese tensor podemos obtener información relativa a la disposición global de las moléculas tal y como se describe en el Capítulo 4.

#### B. Segregación del Disolvente.

Para un determinado polímero a una temperatura dada, unos disolventes dan lugar a una disolución (fase homogénea) mientras que otros dan sólo una disolución parcial (fase heterogénea con coexistencia de disolución y polímero en estado hinchado). De acuerdo a la teoría de campo medio de Flory-Huggins<sup>33</sup>, la energía libre por cada punto de red para una mezcla de polímero, con un número de puntos de red por cadena  $N$  y fracción en volumen  $\Phi$  puede expresarse como

$$\left( \frac{F}{k_B T} \right)_{\text{punto}} = \frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi(1 - \Phi) \quad 2.77$$

donde  $\chi$  es el parámetro de interacción polímero-disolvente ya descrito anteriormente.



La separación de fases puede discutirse desde el punto de vista de la energía libre. Para  $\chi = 0$ , esto es en condiciones de buen disolvente, la representación de la energía libre es siempre convexa, ya que los efectos entrópicos son dominantes y se favorece la mezcla. Cuando el valor del parámetro de interacción mayor que un determinado valor crítico,  $\chi > \chi_c$ , aparece una región de curvatura negativa y se produce la separación de fases.

El estado de equilibrio sólo se alcanza lentamente en sistemas muy concentrados de polímeros con peso molecular elevado. Esto facilita ciertos experimentos de cruce en los que el sistema se lleva repentinamente desde la región de una fase a la región de dos fases. Dentro de la región de dos fases se define cierto umbral, la llamada curva espinodal, más allá de la cual el sistema de una fase se descompone espontáneamente en muchos dominios pequeños de fases separadas. Esta inestabilidad corresponde a la zona en la que la representación de la energía libre frente a la fracción en volumen del polímero es cóncava. Así, la curva espinodal se corresponde con los puntos de inflexión de esta representación, esto es, a los puntos que cumplen la condición

$$\frac{\partial^2(F/k_B T)}{\partial \Phi^2} = 0 \quad 2.78$$

De esta manera se obtiene la expresión de la curva espinodal dada por la teoría del campo medio como

$$\frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2\chi = 0 \quad 2.79$$

Podemos acceder a la curva espinodal mediante experimentos de dispersión de luz, empleando la relación

$$S_{\text{col}}^{-1}(\mathbf{0}) = \frac{\partial^2(F/k_{\text{B}}T)}{\partial\Phi^2} \quad 2.80$$

siendo  $S_{\text{col}}(\mathbf{q})$  el factor de dispersión colectivo. Esta última ecuación surge de un cálculo completo de correlación entre partículas con el método de la aproximación de fase aleatoria<sup>27</sup>, que consiste en una aplicación de métodos autoconsistentes a las propiedades de dos cuerpos, como las correlaciones pares entre las partículas. La curva espinodal vendrá dada por las concentraciones en las que se producen los puntos de inflexión en la representación de  $F$ , que según la Ecuación 2.80 coinciden con los puntos para los que  $S_{\text{col}}^{-1}(\mathbf{0})$  se anula.

### C. Ordenación de Microfases.

El estudio de  $P_{\text{copo}}(\mathbf{q})$  nos ayuda en la determinación de fases ordenadas en el caso de copolímeros de dibloque simétricos en un disolvente isorrefractivo con el disolvente, es decir, con factores de contraste  $f_k=1, 0, -1$  para los monómeros de tipo A, disolvente y monómeros de tipo B respectivamente. Esta función es cero para  $q=0$  y, por tanto, presenta un máximo<sup>10,31,47</sup> para un valor intermedio de  $q$ . Las estructuras ordenadas se caracterizan por la divergencia de este pico<sup>10</sup>.

### **2.3.3 Dispersión de Radiación Dinámica.**

Las técnicas de dispersión dinámica permiten el análisis de los movimientos que forman parte de la dinámica macromolecular<sup>43</sup>. Con relación a los experimentos de dispersión estática de luz, los de dispersión dinámica utilizan un volumen de dispersión menor y tiempos de detección más reducidos<sup>48</sup>. En los experimentos de dispersión dinámica de luz se analizan las fluctuaciones que presenta la intensidad de luz dispersada. Estas fluctuaciones no sólo se deben a la variación del número de moléculas contenidas en el volumen de dispersión, sino que también a la densidad local de eslabones pertenecientes

a una o varias moléculas. Así, las fluctuaciones contienen información sobre movimientos globales e internos de las macromoléculas.

A partir de la función de correlación temporal de la luz dispersada podemos obtener el llamado factor de estructura dinámico<sup>43</sup>

$$P(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_n \sum_m f_n f_m e^{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_n(t) - \mathbf{r}_m(0)]} \right\rangle \quad 2.81$$

donde  $P(\mathbf{q}, 0) = P(\mathbf{q})$ . Hemos escrito esta expresión en forma generalizada<sup>16</sup>, para incluir  $f_n$  y  $f_m$ , los factores de contraste de los eslabones  $n$  y  $m$ .

Para cadenas de homopolímero, con  $f_i=1$ , y de pequeño tamaño en comparación con la longitud de onda de la luz empleada en el experimento ( $q \langle S^2 \rangle^{1/2} \ll 1$ ), las macromoléculas se consideran como puntos únicos de dispersión. En este régimen sólo puede verse el movimiento traslacional promedio del polímero. Podemos expresar la Ecuación anterior como

$$P(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N^2} \sum_n \sum_m \left\langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0)) + i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n(t) - \mathbf{R}_G(0)) - i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m(t) - \mathbf{R}_G(0))} \right\rangle \quad 2.82$$

donde  $\mathbf{R}_G$  es la posición del centro de masas de la molécula. Los dos últimos sumandos del exponente pueden hacerse cero pues son del orden de  $q \langle S^2 \rangle^{1/2}$ , que es mucho menor que la unidad. Así

$$P(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0))} \right\rangle \quad 2.83$$

Para valores de  $t$  grandes, la distribución de  $\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0)$  se convierte en una gaussiana de varianza  $2D_t t$ , siendo  $D_t$  el coeficiente de difusión traslacional, de donde

$$P(\mathbf{q}, t) = N \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (4\pi D_t t)^{-3/2} e^{-r^2/4D_t t} = N e^{-D_t \mathbf{q}^2 t} = N e^{-\Gamma_q t} \quad 2.84$$

En realidad, en este régimen de  $q \langle S^2 \rangle^{1/2} \gg 1$ , la caída de  $P(\mathbf{q}, t)$  no es exactamente monoexponencial, si bien  $\Gamma_q$  representa adecuadamente esta cadena. Los distintos términos exponenciales de  $P(\mathbf{q}, t)$  en este régimen contienen información acerca de los diferentes movimientos intramoleculares del polímero.

Ya hemos visto que la dinámica de una cadena polimérica Gaussiana (sin perturbar) se describe normalmente a través de la teoría de Rouse<sup>15,20,37</sup> (en ausencia de interacciones hidrodinámicas), o la de Rouse-Zimm<sup>15,20,40</sup> (para la que se introduce la aproximación del promedio previo para el tratamiento de las interacciones hidrodinámicas en términos de un parámetro de interacción hidrodinámica,  $h^*$ ). Pecora<sup>49</sup> efectuó la evaluación de  $P(\mathbf{q}, t)$  mediante la teoría dinámica de Rouse, obteniendo la siguiente expresión:

$$P(\mathbf{q}, t) = \sum_i^N \sum_j^N f_i f_j e^{\left[ -\left( q^2 b^2 / 6 \right) \sum_k^N \mu_k^{-1} \left( Q_{ik}^2 + Q_{jk}^2 - 2 Q_{ik}^2 Q_{jk}^2 e^{-t/\tau_k} \right) \right]} \quad 2.85$$

donde  $b$  es la longitud estadística de cada unidad Gaussiana. Nosotros introducimos en esta expresión los factores de contraste  $f_i$  para poder describir también los distintos casos correspondientes a copolímeros de dibloque<sup>41</sup>. Las otras cantidades que intervienen en la Ecuación 2.85 se obtienen de la ecuación de valores propios de Rouse, Ecuación 2.28 si no se considera interacción hidrodinámica, o bien en la ecuación más general de Rouse-Zimm

$$\mathbf{H} \mathbf{A} \mathbf{u}_k = \lambda_k \mathbf{u}_k \quad 2.86$$

Para el caso del homopolímero (en el que todos los factores de contraste de la cadena se fijan a uno), Pecora obtuvo<sup>49</sup>  $P(q,t)$  como un desarrollo en serie en función del coeficiente de difusión traslacional,

$$P(q,t) = e^{-D_t q^2 t} \left[ P_0(x) + P_{21}(x)e^{-2t/\tau_1} + P_{22}(x)e^{-2t/\tau_2} + \dots \right] \quad 2.87$$

$P_0(x)$  y  $P_{21}(x)$  son dos de los factores preexponenciales que gobiernan la intensidad de los diferentes modos (o contribuciones exponenciales). Estos factores preexponenciales fueron evaluados numéricamente por Perico y col.<sup>50</sup> para una cadena en disolución con interacciones hidrodinámicas. Para valores pequeños de  $x$ , tan sólo la contribución  $P_0(x)$  es importante, de forma que la función  $P(q,t)$  es prácticamente una única exponencial. Las demás contribuciones de la Ecuación 2.87 son apreciables a valores intermedios de  $x$ , ya que la función se transforma en una multiexponencial.

Se ha demostrado que, para el caso de copolímeros de dibloque con factores de contraste opuestos, los factores preexponenciales adoptan valores que difieren considerablemente del caso del homopolímero<sup>16</sup>. Así, efectos de simetría debidos a los factores de contraste opuestos hacen que  $P_0(x)=0$ , la dispersión total es cero para  $x=0$ . Para la región de valores intermedios de  $x$ , donde la intensidad total tiene su máximo, se ha encontrado que

$$P(x,t) \cong Ae^{-\Gamma_p t} \cong P_{11}(x)e^{-t(q^2 D_t + 1/\tau_1)} \quad 2.88$$

mientras que el comportamiento multiexponencial se observa de nuevo para valores más altos de  $x$ .

Por otra parte, la variación de  $P(q,t)$  a tiempos cortos puede ser descrita a través de la expresión<sup>51</sup>

$$\Omega(\mathbf{q}) \equiv -\frac{d}{dt} \ln[P(\mathbf{q}, t)] \Big|_{t=0} = \frac{k_B T / \zeta \sum_{m,n} f_n f_m \langle \mathbf{H}_{mn} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \rangle : \mathbf{q} \mathbf{q}}{\sum_{m,n} f_n f_m \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \rangle} \quad 2.89$$

Para  $q \langle S^2 \rangle^{1/2} \ll 1$ ,  $e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)}$  puede ser sustituido por la unidad, de manera que la ecuación 2.89 se reduce a

$$\Omega(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{N^2 \zeta} \sum_{m,n} \langle \mathbf{H}_{mn} \rangle : \mathbf{q} \mathbf{q} = D_G^{(k)} \mathbf{q}^2 \quad 2.90$$

$\Omega(\mathbf{q})$  es el denominado primer cumulante<sup>51</sup> de la función de correlación temporal. A tiempos cortos podemos representar el factor de estructura dinámico mediante un único término exponencial en  $\Omega(\mathbf{q})$ .

De las Ecuaciones 2.89 y 2.90, y teniendo en cuenta las componentes de  $\mathbf{H}$ , Ecuación 2.38 es posible obtener una expresión para  $D_t^{(k)}$

$$D_t^{(k)} = \frac{k_B T}{N \zeta} \left[ 1 + \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/2} \left( \frac{h^* b}{N} \right) \sum_i \sum_j \left\langle \frac{1}{R_{ij}} \right\rangle \right] \quad 2.91$$

Como veremos en la siguiente sección, esta ecuación fue propuesta originariamente por Kirkwood<sup>52</sup>, como una expresión para el coeficiente de difusión traslacional,  $D_t$ . Aunque generalmente  $D_t^{(k)}$  no es igual a  $D_t$ , la diferencia entre ambas es muy pequeña para cadenas lineales. De hecho, experimentalmente no se observan variaciones significativas de la conducta monoexponencial en la región de  $\mathbf{q}$  pequeños en la pendiente de  $P(\mathbf{q}, t)$  aparte de las incertidumbres causadas por la distribución de pesos moleculares. En la región de  $\mathbf{q}$  grandes ( $q \langle S^2 \rangle^{1/2} \gg 1$ ), los movimientos internos pueden afectar a la distribución espectral de la luz dispersada, lo que se manifiesta por un decaimiento de  $P(\mathbf{q}, t)$  más lento.

El cumulante muestra una dependencia con  $q$  diferente según la región en la que nos encontremos y de la aproximación teórica que empleemos. Podemos considerar una dependencia general con  $q$  dada por

$$\Omega \approx q^\mu \tag{2.92}$$

el exponente  $\mu$  toma distintos valores<sup>53</sup> según el modelo que empleemos o el intervalo de valores de  $q$  considerado. Para el modelo de Rouse (sin interacción hidrodinámica) y valores de  $q$  intermedios  $\mu = 4$ , mientras que en las mismas condiciones pero introduciendo volumen excluido  $\mu = \underline{2} + 1/\nu$ . Para el modelo de Zimm (con interacción hidrodinámica) el exponente adopta el valor  $\mu = 3$  para valores intermedios de  $q$ .

## 2.4 Coeficiente de Difusión.

La difusión de un soluto es la expresión macroscópica del desplazamiento que experimentan sus moléculas a través de la disolución. Esta capacidad de traslación de las moléculas depende de diversos factores. Unos son termodinámicos (como la temperatura, concentración, disolvente,...), otros se deben a las características propias de la molécula que difunde (como el tamaño y la forma) que son a su vez función de otros como el peso molecular, la flexibilidad o las interacciones con el disolvente. La evaluación teórica del coeficiente de difusión traslacional de una cadena de polímero flexible (en condiciones diluidas) puede realizarse aproximadamente mediante la teoría hidrodinámica de Kirkwood<sup>52</sup>. A través de esta teoría se evalúan propiedades de transporte como por ejemplo la viscosidad. Kirkwood realizó el estudio hidrodinámico de disoluciones macromoleculares empleando un modelo de cadena flexible compuesto por un número elevado de elementos de fricción esféricos, unidos unos a otros a modo de rosario, hidrodinámicamente equivalentes a la subcadena o eslabones del polímero. No abordaremos en esta memoria con detalle el desarrollo de Kirkwood, tan solo indicaremos

que su procedimiento, mediante el empleo de varias aproximaciones matemáticas conduce a la expresión 2.91, dependiente del parámetro de interacción hidrodinámica  $h^*$

Un valor de  $h^*=0$  supone despreciar las interacciones hidrodinámicas y conduce a una predicción para  $D_t$  consistente con el modelo de Rouse<sup>37</sup>, esto es, con la Ecuación 2.45, es decir,  $D_t \approx N^{-1}$ .

En el caso de que existan interacciones hidrodinámicas (Ecuación 2.91) la teoría de Zimm<sup>40</sup> predice que  $D_t \approx N^{-0.5}$ . Un valor de  $h^*=0.25$  es el más adecuado para describir el comportamiento hidrodinámico de subcadenas gaussianas<sup>54-56</sup>. En condiciones de disolvente  $\Theta$ , el resultado teórico predice una variación con el número de eslabones de la cadena según  $D_t \approx N^{-1/2}$ , ha sido verificado experimentalmente. En el caso de buenos disolventes las medidas experimentales indican que  $D_t \approx N^{-\delta}$ , con  $\delta > 1/2$  y cercano<sup>57</sup> a 0.6.

Al hablar de los coeficientes de difusión hay que distinguir varios tipos de experimentos, entre los que destacamos los siguientes:

\* Cadenas marcadas diluidas: una pequeña fracción de los ovillos está marcada isotópicamente, podemos observar como se difunden con un cierto coeficiente de autodifusión (traslacional),

\* Movimientos Cooperativos: en los que todos los ovillos participan e interaccionan. El coeficiente de Difusión,  $D_{coop}$ , que se obtiene en este caso es diferente del coeficiente de difusión traslacional,  $D_t$ .

Estos dos coeficientes de difusión tienen además comportamientos diferentes con la concentración, así el coeficiente de Difusión cooperativo aumenta al hacerlo ésta,



mientras que el traslacional disminuye. La diferencia se encuentra en que con unas pocas cadenas marcadas, éstas deben abrirse paso entre el resto de cadenas, mientras que en el movimiento cooperativo todos los ovillos se mueven juntos, por lo que no necesitan desenmarañarse.

### **3. Métodos de Cálculo.**

Aunque la experimentación es muy importante en el estudio de las propiedades y comportamiento de los sistemas poliméricos, el origen microscópico de muchas propiedades macroscópicas no está muy claro. Para este tipo de estudios son ideales las simulaciones, que vienen a cubrir el vacío existente entre las investigaciones analíticas y experimentales, asimismo proporcionan una conexión directa entre el modelo microscópico y las magnitudes observables experimentalmente.

Las cadenas poliméricas, formadas por numerosos enlaces químicos con múltiples rotaciones posibles que dan lugar a una gran cantidad de configuraciones, pueden ser estudiadas mediante aproximaciones estadísticas. Se trata de un complejo problema de muchos cuerpos, de difícil tratamiento desde el punto de vista teórico y de simulación que, como ya se ha descrito anteriormente, requiere de modelos simplificados para su comparación<sup>58</sup>.

Dado que una cadena polimérica se comporta como un sistema de muchas partículas con muchos grados de libertad, en las simulaciones se genera gran número de configuraciones de un sistema constituido por muchas partículas. Estas configuraciones son generadas una a una de manera secuencial, bien mediante cambios esencialmente aleatorios en las posiciones de las partículas (como en las simulaciones de Monte Carlo), o bien mediante la resolución de la ecuación que describe el movimiento del sistema (en el caso de la Dinámica Molecular y en el de la Dinámica Browniana). Las propiedades del sistema que se desea estudiar son obtenidas como valores promedio sobre todas las configuraciones obtenidas. Los algoritmos de tipo Monte Carlo no representan el comportamiento dinámico del sistema real directamente, pero se pueden establecer relaciones entre el sistema simulado por este método y el sistema real.

### 3.1 El Método de Monte Carlo.

Las técnicas de Monte Carlo son métodos de estimación de los valores de integrales multidimensionales mediante muestreo del espacio de integración con la ayuda de números aleatorios. Esto les hace ser métodos ideales para el estudio de propiedades de equilibrio mecano-estadísticas<sup>59-61</sup>. Por su parte los algoritmos dinámicos de Monte Carlo, a pesar de no poder reproducir los efectos de interacción hidrodinámica entre segmentos de la cadena, han demostrado ser consistentes con el comportamiento de Rouse que se espera para el coeficiente de difusión traslacional y con los primeros modos de relajación de cadenas homopoliméricas<sup>30</sup>. Hay que tener en cuenta, además, que las interacciones hidrodinámicas se apantallan en sistemas con muchas cadenas, de manera que el algoritmo proporciona resultados más realistas para sistemas de concentración más alta<sup>15</sup>.

Supongamos un sistema formado por  $n$  partículas en un volumen  $V$  a una temperatura  $T$  y de coordenadas conocidas,  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ , que definen el estado microscópico del sistema, podemos definir una configuración o punto  $\mathbf{r}^n$  del espacio de fases. Si nos fijamos en un observable cualquiera de dicha configuración  $A(\mathbf{r}^n)$ , su promedio viene dado por<sup>59</sup>

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega_f} A(\mathbf{r}^n) f(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n \quad 3.1$$

siendo  $f(\mathbf{r}^n)$  la función de densidad de probabilidad del colectivo en el espacio de las variables  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ :

$$f(\mathbf{r}^n) = \frac{e^{-U(\mathbf{r}^n)/kT}}{Q} \quad 3.2$$

donde  $Q$  es la integral de la configuración:

$$Q = \int_{\Omega_f} e^{-H(\mathbf{r}^n)/kT} d\mathbf{r}^n \quad 3.3$$

y las interacciones entre partículas vienen contabilizadas en el Hamiltoniano  $H(\mathbf{r}^n)$ .

De esta manera, el promedio termodinámico del observable  $A(\mathbf{r}^n)$  dado por la Ecuación 3.1 puede escribirse como:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega_f} A(\mathbf{r}^n) e^{-H(\mathbf{r}^n)/kT} d\mathbf{r}^n}{\int_{\Omega_f} e^{-H(\mathbf{r}^n)/kT} d\mathbf{r}^n} \quad 3.4$$

La resolución de esta ecuación implica obtener numéricamente el valor de las integrales del espacio físico,  $\Omega_f$ , lo que es posible gracias a las técnicas de Monte Carlo (las rutinas estándar de integración numérica no pueden ser usadas cuando la dimensión del espacio de integración es muy alta). Así, para resolver estas integrales se elige al azar un juego de puntos  $\{\mathbf{r}_i^n\}$ , o configuración, en el espacio de fases. Un cálculo con este simple muestreo aleatorio de los puntos, constituye un método de Monte Carlo y permite resolver la ecuación 3.4 en el sentido más general.

Desgraciadamente, este cálculo es imposible por dos razones situadas dentro del más estricto marco mecano-estadístico:

a) En primer lugar, el factor  $e^{-H(\mathbf{r}^n)/kT}$  tiene una rápida variación con  $H(\mathbf{r}^n)$ , lo que da lugar a un cambio brusco de muchos órdenes de magnitud sobre las temperaturas de interés (en las que  $H(\mathbf{r}^n) \approx kT$ ). Por eso, sólo una pequeña parte del espacio de confi-

guración es realmente importante al evaluar el promedio. La solución al problema es concentrar el muestreo en la región del espacio que contribuye al promedio con más peso, es decir, en la región importante. De esta manera se llega al establecimiento del llamado muestreo de importancia, en el que no se elige un muestreo de configuraciones de forma uniformemente aleatoria, sino de acuerdo a una cierta probabilidad  $P(\mathbf{r}^n)$  que hace que una gran cantidad de las configuraciones muestreadas tengan una configuración significativa al promedio deseado.

b) El segundo problema consiste en la imposibilidad de evaluar la función densidad de probabilidad  $f(\mathbf{r}^n)$ , ya que no se conoce el valor de la integral de configuración. Sin embargo, este problema se evita si el muestreo sucesivo de configuraciones del sistema se lleva a cabo con la forma de una cadena de Markov.

### 3.1.1 El Método de Monte Carlo Dinámico.

Los métodos dinámicos consisten en la generación de configuraciones por medio de un proceso estocástico de Markov, a partir de un estado inicial dado. En cada paso del algoritmo se intenta realizar un movimiento de un eslabón o grupo de eslabones que lleve de un estado  $\mathbf{r}_v^n$  a otro  $\mathbf{r}_s^n$ . El paso de un estado a otro se realiza siguiendo una serie de reglas para el movimiento de eslabones, previamente establecidas. Si se trabaja con el modelo realista del Camino Aleatorio Autoevitante con potencial atractivo, la probabilidad de transición de un estado a otro viene dada por las ecuaciones:

\* si no hay múltiple ocupación

$$W(\mathbf{r}_v^n \rightarrow \mathbf{r}_s^n) \begin{cases} = e^{-\Delta H/kT} & \text{si } \Delta H > 0 \\ = 1 & \text{si } \Delta H < 0 \end{cases} \quad 3.5$$

\* si hay múltiple ocupación

$$W(\mathbf{r}_v^n \rightarrow \mathbf{r}_s^n) \approx 0 \quad 3.6$$

donde  $\Delta H$  es la diferencia energética entre los estados nuevo y antiguo de la cadena de Markov. Únicamente se lleva a cabo el movimiento si el punto de llegada del eslabón (o de los eslabones) está vacío (es decir, ocupado por una unidad de disolvente) y además es aceptado según el criterio de Metrópolis (que veremos en el Apartado 3.1.2). El intercambio entre unidades de polímero y disolvente es posible siempre y cuando ambas tengan un tamaño similar<sup>33</sup>. En este trabajo se estudian sistemas de polímeros en red en los que se presentan vacantes, que se suponen ocupadas por disolvente, para poder llevar a cabo los movimientos que dan lugar a los distintos estados de la cadena de Markov, frente a otro tipo de simulaciones de polímeros en redes totalmente ocupadas por cadenas de polímero que se basan en las ideas de ruptura de enlaces<sup>63</sup> y de movimientos cooperativos<sup>64</sup>.

La variable temporal se asocia con el número de pasos de Monte Carlo. Definimos un paso de Monte Carlo como el número de cambios locales intentados necesario para que todos los eslabones tengan la oportunidad de moverse una vez. El tiempo después de  $k$  movimientos locales es  $\tau = k/nN$ .

### 3.1.2 Criterio de Metropolis.

El método de Monte Carlo introducido por Metropolis y col.<sup>65</sup> está basado en la idea del muestreo de importancia. En éste los puntos del espacio de fase ( $\mathbf{r}_v^n$ ) no son elegidos totalmente al azar, sino de acuerdo a una probabilidad  $P(\mathbf{r}_v^n)$ . Así, la Ecuación 3.4 se transforma en

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega_f} A(\mathbf{r}_v^n) P(\mathbf{r}_v^n)^{-1} e^{-H(\mathbf{r}_v^n)/kT} d\mathbf{r}_v^n}{\int_{\Omega_f} P(\mathbf{r}_v^n)^{-1} e^{-H(\mathbf{r}_v^n)/kT} d\mathbf{r}_v^n} \quad 3.7$$

En el caso en que las variables  $\mathbf{r}_i$  pueden tomar sólo valores discretos (como ocurre en una red), las integrales sobre el volumen  $\Omega_f$  del espacio de fases se convierten en sus respectivas sumas

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{v=1}^M A(\mathbf{r}_v^n) P(\mathbf{r}_v^n)^{-1} e^{-H(\mathbf{r}_v^n)/kT}}{\sum_{v=1}^M P(\mathbf{r}_v^n)^{-1} e^{-H(\mathbf{r}_v^n)/kT}} \quad 3.8$$

siendo  $M$  el número de configuraciones del espacio de fases.

La elección más simple y lógica para la probabilidad  $P(\mathbf{r}_v^n)$  es

$$P(\mathbf{r}_v^n) = P_{\text{eq}}(\mathbf{r}_v^n) \approx e^{-H(\mathbf{r}_v^n)/kT} \quad 3.9$$

siendo  $P_{\text{eq}}(\mathbf{r}_v^n)$  la distribución canónica del sistema. Con esta elección, la Ecuación 3.8 se transforma en un promedio aritmético:

$$\langle A \rangle \cong \bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M A(\mathbf{r}_v^n) \quad 3.10$$

o de forma más general,

$$\langle A \rangle \cong \bar{A} = \frac{1}{M - M_0} \sum_{v=M_0+1}^M A(\mathbf{r}_v^n) \quad 3.11$$



omitiendo del promedio las primeras  $M_0$  de las  $M$  configuraciones generadas, ya que la configuración inicial generalmente no es representativa de la distribución de equilibrio y es necesario dejar, por tanto, un periodo de equilibrado del sistema. Sin embargo, se plantea un problema: debido a que  $P(\mathbf{r}_v^n)$  no se conoce explícitamente en los casos de interés, la obtención de la Ecuación 3.11 no está plenamente justificada. Metropolis y col.<sup>65</sup> construyen para ello un camino aleatorio de puntos  $\{\mathbf{r}_v^n\}$  mediante un proceso de Markov, de manera que

$$\lim_{M \rightarrow \infty} P(\{\mathbf{r}_v^n\}) = P_{eq}(\{\mathbf{r}_v^n\}) \quad 3.12$$

Este proceso de Markov se define especificando una probabilidad de transición  $W(\mathbf{r}_v^n \rightarrow \mathbf{r}_\xi^n)$  desde un punto  $\mathbf{r}_v^n$  del espacio de fases a otro  $\mathbf{r}_\xi^n$ . Así, una vez que se tiene una configuración  $\mathbf{r}_v^n$ , se elige una partícula al azar y se intenta mover a una nueva posición. A continuación se evalúa el cambio energético del sistema debido al movimiento intentado,  $\Delta H$ , como la diferencia entre el valor de la energía para la nueva configuración  $\mathbf{r}_\xi^n$  y el valor de la energía para la antigua  $\mathbf{r}_v^n$ . Esto es

$$\Delta H = H(\mathbf{r}_\xi^n) - H(\mathbf{r}_v^n) \quad 3.13$$

Si la energía disminuye, el cambio es aceptado, y el nuevo punto del espacio de fases es  $\mathbf{r}_\xi^n$ . Si la energía aumenta, el movimiento se acepta con una probabilidad  $e^{-\Delta H/kT}$  y se rechaza con una probabilidad  $1 - e^{-\Delta H/kT}$ . Para llevar a cabo esta elección, se compara el factor  $e^{-\Delta H/kT}$  con un número aleatorio uniformemente distribuido en el intervalo (0,1). Si el factor de Boltzmann es mayor que el número aleatorio, el movimiento es aceptado y la nueva configuración es  $\mathbf{r}_\xi^n$ ; en caso contrario es rechazado, siendo contabilizado de nuevo  $\mathbf{r}_v^n$  como punto del espacio de fases. Una vez se tiene la nueva configuración, ya sea una u otra, se evalúa la propiedad de interés,  $A$ . Esto completa lo

que se llama ciclo de eslabón, tras el cual se comienza el proceso de nuevo, sorteado una partícula al azar.

### **3.2 Modelo de Cadena.**

La simulación por el Método de Monte Carlo en red, constituye un potente y extendido procedimiento numérico en la investigación del comportamiento de cadenas de polímero<sup>58,66-68</sup>, desde que Montroll<sup>69</sup> y King<sup>70</sup> comenzaron con los primeros trabajos a principios de la década de los 50. Las ventajas de desarrollar una simulación Monte Carlo de los modelos en la red frente al continuo son numerosas<sup>71</sup>. Por un lado, los modelos en red permiten llevar a cabo los cálculos con aritmética de enteros que son al menos un orden magnitud más rápidos que los realizados en el continuo, y las interacciones entre un punto de la red y sus vecinos pueden obtenerse de manera muy sencilla. Además nos aseguramos de manera rigurosa que no se produce el cruce de enlaces en el sistema, aunque en el caso de modelos de enlaces fluctuantes, también en red, requieren de reglas especiales para lograr esto<sup>72</sup>. Una motivación más para emplear este tipo de modelos es que muchas teorías analíticas se formulan en el contexto de modelos en red, como la teoría de Flory-Huggins de mezclas de polímero<sup>33</sup>, por lo que la simulación sirve como comprobación directa de las aproximaciones teóricas<sup>73</sup>. La desventaja principal es el confinamiento a la estructura de la red, por lo que debe verificarse que los resultados son consistentes con los obtenidos en el continuo, y no corresponden a meros artificios de dicha estructura. Desde un punto de vista general, las propiedades universales de los polímeros deben responder solamente de la dimensión espacial, el tamaño de las cadenas, la naturaleza de las interacciones entre eslabones y la concentración<sup>27</sup>, por lo que la elección de la red es arbitraria, sometiéndose generalmente a conveniencias de cálculo.

El modelo de simulación en red utilizado en el presente trabajo está compuesto por  $n_C$  cadenas de polímero cada una de las cuales está constituida por  $N$  unidades o eslabones, que se sitúan en los nodos de una red cúbica simple de longitud de arista  $L$ , con condiciones periódicas que describiremos posteriormente. La distancia entre dos puntos de red vecinos,  $b$ , se adopta como unidad de longitud en los cálculos. En el caso en que se estudian cadenas copoliméricas, lineales o ramificadas, las  $N$  unidades se reparten entre  $N_A$  unidades de tipo A y  $N_B$  unidades de tipo B, de manera que  $N = N_A + N_B$ .

Los parámetros introducidos pueden combinarse para definir la fracción en volumen, fracción de ocupación o concentración:

$$\Phi = n_C N / L^3 \quad 3.14$$

siendo  $n_C N$  el número de puntos de la red ocupados por polímero y  $L^3$  el número total de puntos de la red, si, como los modelos teóricos establecidos<sup>33</sup>, se supone que los puntos de red, tanto ocupados como vacíos, representan volúmenes idénticos de polímero o de disolvente, respectivamente.

La cadena polimérica se representa en el modelo mediante un Camino Aleatorio Autoevitante de  $N-1$  pasos de longitud unidad. Por simplicidad, nos referimos a cada uno de estos pasos como un enlace. Con el fin de definir los factores de contraste en el cálculo de dispersión de luz, se asocia una variable adicional en cada punto de red como cero si está ocupado por una unidad de disolvente, o en el caso de estar ocupado por un monómero con una cierta cifra que indica el número de eslabón, a partir del cual se puede deducir fácilmente la cadena a la que pertenece. Cada eslabón de la cadena tiene asignada otra variable que permite identificar el tipo de monómero. Así, esta variable tiene el valor 1 si el monómero es del tipo A, y 2 si éste es del tipo B.

Una vez adoptado un modelo de red para la simulación de polímeros se tienen varias posibilidades de generar nuevas configuraciones de cadena. Una de estas posibilidades constituye un amplio grupo de procedimientos llamados métodos estáticos<sup>74</sup>, en las que se obtienen configuraciones de polímeros estadísticamente independientes unas de otras debido a que cada configuración se crea desde el principio en cada paso de Monte Carlo. Otro gran grupo de procedimientos llamados métodos dinámicos, consiste en la generación de configuraciones por medio de un proceso estocástico de Markov, a partir de un estado inicial dado. En la presente Memoria se utiliza este grupo de procedimientos dinámicos y que describimos en el Apartado 3.1.

El modelo de Cadena Aleatoria Autoevitante muestra las características de polímeros en buenos disolventes, pero como veíamos en los Apartados 2.1.5 y 2.1.6, si se introduce un potencial de interacción es posible modelar cadenas de homopolímero y de copolímero en condiciones distintas. En el caso de cadenas de homopolímero, introducimos en nuestro modelo el potencial dado por la Ecuación 2.15, y en el caso de cadenas de copolímero el potencial dado por la Ecuación 2.16. Hay que tener en cuenta que de acuerdo con los potenciales introducidos los eslabones separados por distancias superiores a la unidad no interaccionan, y que no está permitida la ocupación múltiple de un punto de la red en ningún caso, de acuerdo con la condición de Camino Aleatorio Autoevitante.

### 3.3 Periodicidad.

Las repulsiones y atracciones dentro de nuestro sistema termodinámico, es decir, un conjunto de moléculas de polímero en disolución dentro de una caja de simulación, deben ser homogéneas. Tienen que deberse sólo a las partículas que rodean a una dada y no a las paredes de la caja, que no han de influir en la interacción.

Sin embargo, dado que el tamaño de estas cajas de simulación es muy pequeño, el efecto de superficie sería muy grande si no se utilizaran condiciones de contorno periódicas. La forma de obviar este defecto de superficie es rodear el volumen de simulación por réplicas exactamente iguales en todas las direcciones del espacio. De esta manera, si un elemento de una cadena de polímero atraviesa una cara de la caja de simulación, otra unidad de cadena entra por la cara opuesta, de modo que el número de eslabones en cada caja sea fijo y de valor  $n_c N$  (Figura III-1). Estas condiciones de contorno fuerzan al sistema a ser periódico en las tres dimensiones espaciales con un periodo de valor  $L$ , que es la longitud de la arista del cubo de simulación o longitud de caja.

En concordancia con procedimientos previamente establecidos<sup>75-76</sup>, con el fin prevenir interacciones artificiales entre segmentos de la misma cadena a causa de la periodicidad del sistema, la longitud de caja de simulación utilizada sigue el criterio siguiente:

$$L \geq 2N^{1/2} + 5 \quad 3.15$$

Este criterio se ha mantenido tanto en el caso de cadenas lineales como en el de ramificadas. En el caso de cadenas lineales polidispersas se ha tomado  $N$  como la longitud promedio de las mismas.

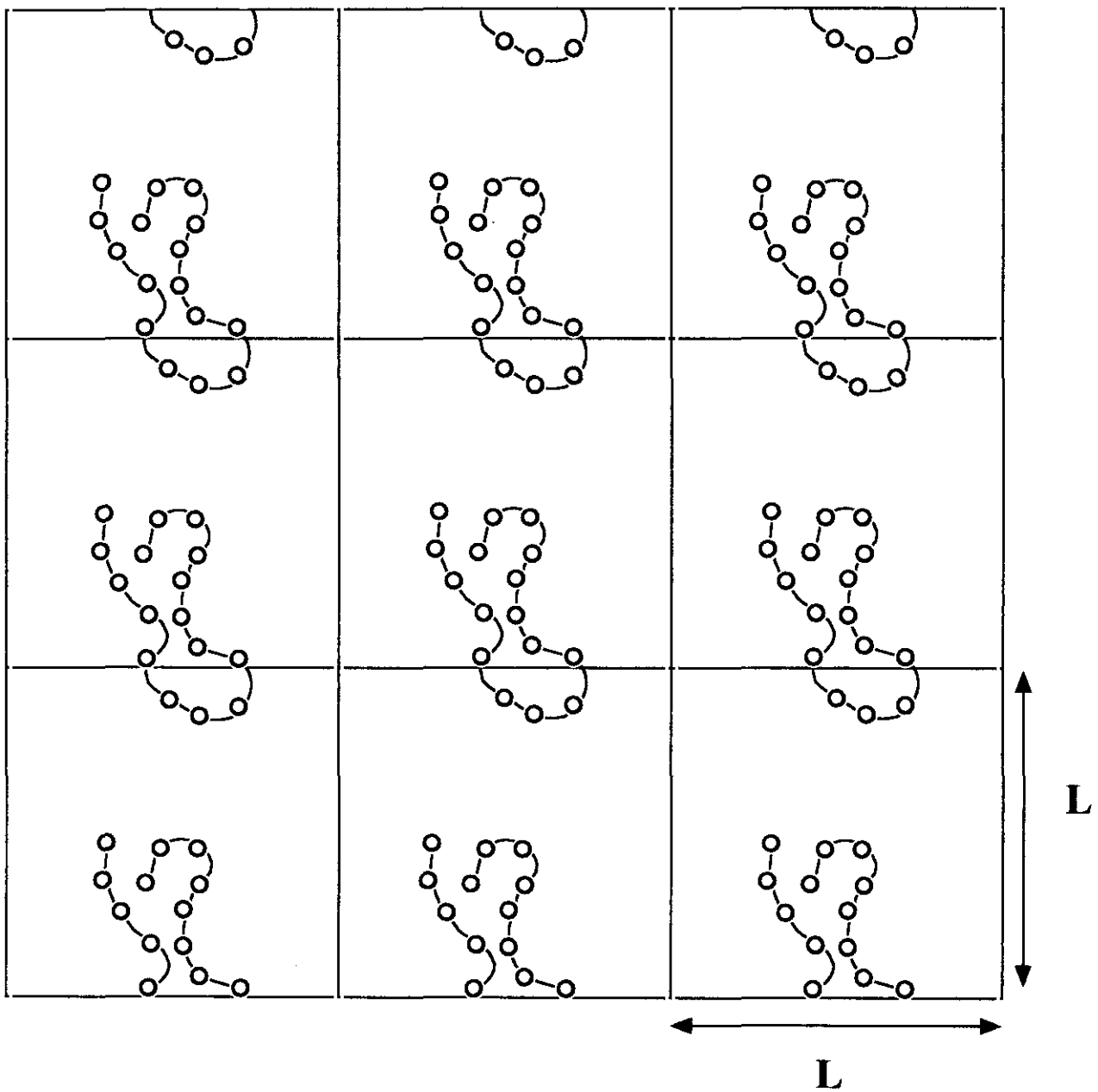


Figura III-1.- Condiciones periódicas para una cadena de polímero en una red cúbica.

### 3.4 Movimientos de Cadena.

Para determinar las propiedades físico-químicas de los sistemas de polímeros, se utiliza un algoritmo que incluye un juego de movimientos elementales de la red (procesos estocásticos). Este juego permite efectuar cambios en el sistema que conducen a nuevas configuraciones, aceptadas o no mediante un criterio de Metropolis<sup>65</sup>. Los movimientos elegidos y el criterio de aceptación de configuraciones son tales que aseguran, tras unos pasos de simulación, una distribución de las mismas próxima a la canónica, así como el Principio de Balance Detallado.

El juego de movimientos que se utiliza para las simulaciones en las que sólo se calculan propiedades estáticas es una mezcla de algoritmos del tipo de Saltos Locales (concretamente usamos el de Crabb-Kovac<sup>77</sup> y de Reptación<sup>66</sup>. La reptación se introduce para conseguir una más rápida relajación de la cadena hacia la situación de equilibrio<sup>61,78</sup>. En las simulaciones dinámicas se suprime el movimiento de reptación en la subrutina que realiza el cálculo de Monte Carlo propiamente dicho, no así en las subrutinas de generación de cadenas y equilibrado, ya que es un movimiento particularmente adecuado para lograr un rápido equilibrado del sistema. Los movimientos empleados son:

#### 1) Movimientos de eslabones extremos de la cadena.

- a) Movimientos de reptación, en los que se produce la desaparición de un eslabón en un extremo de la cadena y la aparición en el contrario, dando la idea de un movimiento colectivo de la cadena a lo largo de su contorno original (Figura III-2).

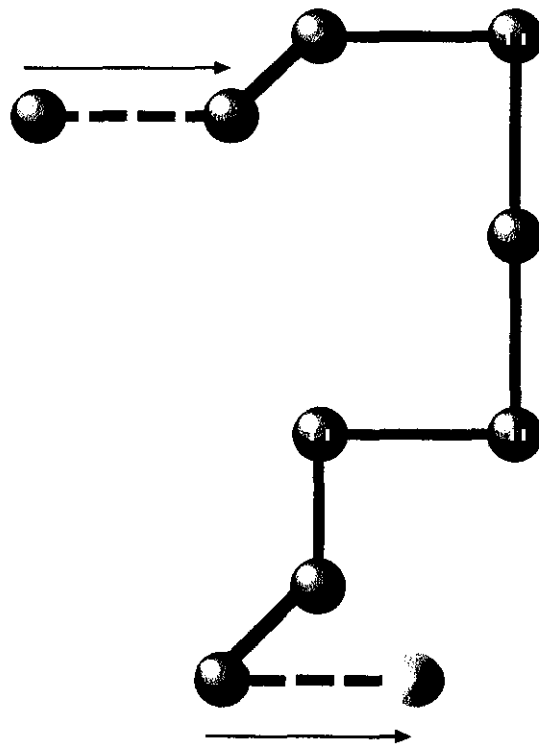


Figura III-2. Movimiento de Reptación.

b) Movimientos terminales o de final, donde sólo son posibles movimientos de  $90^\circ$  a puntos vacantes (Figura III-3 A).

c) Movimientos de manivela-final, movimiento de  $90^\circ$  de dos enlaces situados en el extremo de la cadena (Figura III-3 D).

2) Movimientos de eslabones interiores de la cadena.



a) Movimientos de flexión, en los que el eslabón seleccionado, situado entre dos enlaces que forman un ángulo de  $90^\circ$ , pasa a ocupar la posición opuesta de la diagonal del cuadrado del que forman parte ambos enlaces. (Figura III-3 B)

b) Movimientos de manivela de  $90^\circ$  de tres enlaces situados en tres lados de un cuadrado con dirección elegida con igual probabilidad, en los que se produce el movimiento de dos eslabones simultáneamente. (Figura III-3 C, para el caso en que sean eslabones terminales y Figura III-3 D para el caso en que sean eslabones internos)

El algoritmo se modifica en las simulaciones de polímeros con forma de estrella. Así se suprime totalmente el movimiento de reptación y se introduce un conjunto nuevo de movimientos correspondientes al eslabón central de la cadena.

a) Movimiento colectivo de centro de tres brazos: flexión + manivela, el centro y el primer eslabón de uno de los brazos se mueven de manera que el centro efectúa un movimiento de flexión mientras que el primer eslabón de otro brazo realiza un movimiento de manivela de  $90^\circ$ . (Figura III-4 A).

b) Movimiento colectivo de centro de tres brazos: doble manivela, el centro y el primer eslabón de dos brazos se mueven colectivamente como si se tratase de un doble movimiento de manivela. (Figura III-4 B).

c) Movimientos colectivos de centro de cuatro brazos, los dos son equivalentes a dos movimientos de manivela, en un caso paralelos (Figura III-4 C) y en otro perpendiculares entre sí (Figura III-4 D).

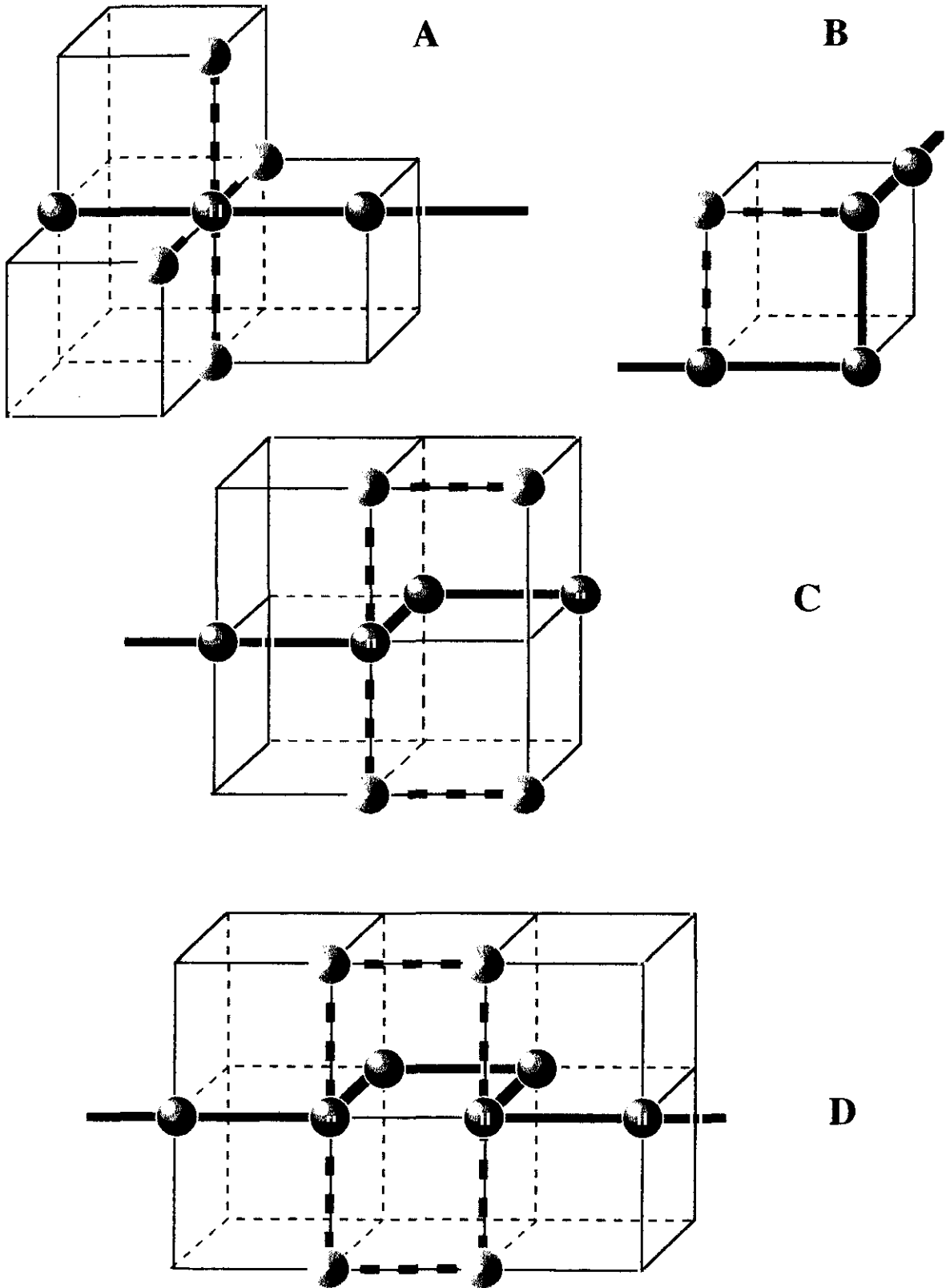


Figura III-3.- Representación de los movimientos empleados en las simulaciones de cadenas lineales.

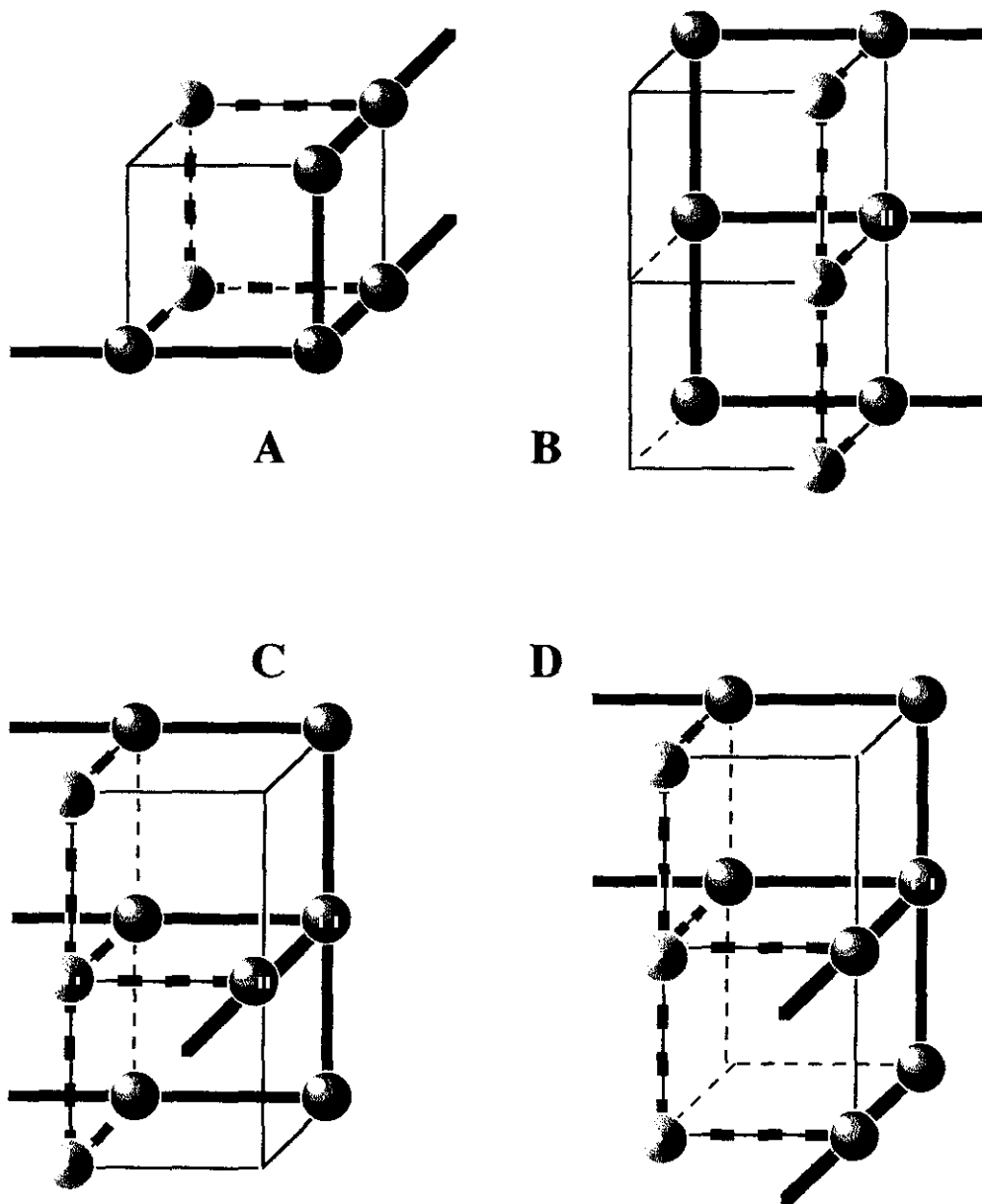


Figura III-4.- Representación de los movimientos del átomo central en cadenas con forma de estrella de tres y cuatro brazos.

En las simulaciones de cadenas con forma de estrella, al seleccionar un eslabón para moverlo se debe comprobar primero si es el centro de la estrella, y así escoger el juego de movimientos que se puede aplicar. Con el fin de favorecer el movimiento de estas estructuras, si el movimiento del centro no se puede llevar a cabo por una inadecuada disposición de los eslabones cercanos se intenta mover uno de los primeros eslabones de brazo. Este movimiento no se intenta si el movimiento de centro no se puede realizar por ocupación de la posición a la que se pretende mover. De esta manera se pretende favorecer el movimiento de centro de cadena. Este artificio no parece afectar a la dinámica del problema y mejora sensiblemente la proporción de movimientos de centro aceptados.

Todos los movimientos se llevan a cabo en un único paso de tiempo, independientemente del número de enlaces que impliquen.

### **3.5 Configuración Inicial y Equilibrado.**

La configuración inicial la obtenemos mediante un proceso similar al introducido por Skolnick y col.<sup>79</sup>. A medida que se genera la configuración inicial, se introducen cambios configuracionales en el sistema de forma que el tiempo de cálculo sea razonable. El proceso de selección de números aleatorios comienza con el llamado “número semilla” cuyo valor arbitrario introducimos como dato. En principio se seleccionan al azar en la red tantos puntos como como cadenas se van a crear, es decir,  $n_c$  puntos. Diferentes valores del número semilla conducen a distintas configuraciones iniciales, y a distinta secuencia configuracional en la simulación. A partir de esos puntos precursores comienza el crecimiento de cada una de las cadenas del sistema mediante adiciones sucesivas al azar de eslabones. Cuando la longitud de cadena descrita en el apartado anterior. Este proceso continúa hasta que todas las cadenas tienen el número de eslabones requerido,  $N$ . Hay que hacer constar que este procedimiento de creación de

$N$  y  $\Phi$ . Para estos sistemas es fácil encontrar muchas configuraciones bloqueadas durante el proceso de generación. Por este motivo, el procedimiento puede llegar a ser muy costoso en lo que a tiempo de cálculo se refiere.

Una vez conseguida la configuración inicial se introduce el llamado proceso de equilibrado o termalizado. Este proceso tiene la misión de cambiar la configuración inicial hasta conseguir, al final del mismo, una distribución próxima a la del equilibrio. Basándonos en trabajos previos de simulaciones de cadenas poliméricas con el mismo modelo<sup>61</sup> empleado en esta memoria, hemos establecido que el número de pasos de simulación o ciclos de eslabón (definidos como cada uno de los intentos realizados para mover un eslabón seleccionado en la simulación), necesarios para llevar a cabo el equilibrado del sistema en torno a  $(3 - 10) \times 10^5$  ciclos (dependiendo de las variables de  $N$ ,  $\Phi$  y los parámetros de interacción  $\varepsilon_{AA} / kT$ ,  $\varepsilon_{BB} / kT$  y  $\varepsilon_{AB} / kT$  y en el caso de cadenas ramificadas del número de brazos de la cadena), antes de comenzar una simulación propiamente dicha que incluya el cálculo de propiedades.

### 3.6 Generación de Configuraciones.

Una vez generada la configuración inicial y equilibrado el sistema, ejecutamos el algoritmo de Monte Carlo propiamente dicho, a partir de cuyas configuraciones obtenemos las propiedades del sistema. En cada uno de los ciclos de eslabón de las simulaciones estáticas primero se sorteja una cadena al azar, y a continuación se selecciona un eslabón de la cadena. En las simulaciones de propiedades estáticas, esto último se hace de acuerdo a unos intervalos de asignación que hacen que la relación de movimientos extremo a interior sea  $2 / x_p N$ , con  $x_p$  un parámetro positivo adecuado a la proporción de movimientos de extremos de cadena. Si bien este parámetro no es determinante para cadenas cortas, su influencia es grande al aumentar la longitud de la cadena. Se ha comprobado en otras simulaciones<sup>61,79</sup> que los resultados mejoran para el mismo número de

pasos de simulación a medida que el parámetro  $x_p$  disminuye, o lo que es lo mismo, a medida que aumenta la proporción de movimientos de extremos de cadena. Según esa misma bibliografía el valor más eficiente para  $x_p$  es aquel que hace  $x_p N=1$ , es decir, aquel que lleva a una relación de movimientos de extremo interior de 2:1. La mayor proporción de movimientos de extremo ayuda a introducir nuevos vectores de enlace que son propagados por los ineficaces, en este sentido, movimientos de flexión, facilitando así la relajación de la cadena. En las simulaciones dinámicas (de cadenas lineales y con forma de estrella) se mantiene la misma probabilidad para los movimientos de todos los eslabones.

Si el eslabón seleccionado es un extremo de cadena se realiza un movimiento de final de  $90^\circ$  (en las simulaciones estáticas se procede a un nuevo sorteo entre los movimientos de final de  $90^\circ$  y de reptación, tras el que se intenta el movimiento). Si el eslabón seleccionado es interior y la cadena no es ramificada, en primer lugar se verifica si pertenece a una estructura lineal, o a una angular. En caso de pertenecer a una estructura lineal no se puede dar el movimiento. Pero si forma parte de una estructura angular se intenta un movimiento de flexión. Si este movimiento se bloquea por ocupación de la nueva posición, se intenta el movimiento de manivela de  $90^\circ$ , si es posible. En el caso de cadenas con forma de estrella y si el eslabón seleccionado es el centro se comprueba si él y los eslabones que le rodean se encuentran en una conformación adecuada para moverse. Si no es así se sortea uno de los eslabones en torno al centro de la cadena en forma de estrella y se intenta un movimiento sobre este eslabón. De esta manera logramos aumentar la relación de movimientos de eslabón central realizados ligeramente, sin afectar al comportamiento de la dinámica de la simulación. Si el movimiento del centro no se puede realizar por ocupación de una de las posiciones sobre las que se pretende mover, se cuenta como movimiento rechazado por múltiple ocupación. Además tampoco se realizan aquellos movimientos que no están permitidos desde el punto de vista ener-

gético por el criterio de Metropolis<sup>65</sup>. Siempre que no se produzca el movimiento se contabiliza de nuevo la configuración antigua y se inicia un nuevo ciclo de eslabón.

### **3.7 Cálculo Numérico de Propiedades y sus Promedios.**

Debido a que tras un paso de simulación las configuraciones sucesivas se diferencian por el cambio en la posición de otros eslabones del sistema como máximo, dichas configuraciones no son independientes, mostrándose altamente correlacionadas y, por lo tanto, estadísticamente redundantes. Por este motivo, los resultados de las distintas propiedades se evalúan y almacenan sólo para una reducida fracción de los ciclos generados. En nuestras simulaciones después del proceso de equilibrado se realizan una serie de ciclos de Monte Carlo, a partir de los cuales se calculan y almacenan propiedades cada un determinado número de ciclos, que normalmente depende de la concentración del sistema y de la longitud de las cadenas.

Además para minimizar el error numérico se divide la secuencia configuracional en diferentes subsecuencias “independientes”. Aún así, en algunos casos, se producen pequeñas correlaciones. La incertidumbre asociada con una medida dada  $\langle x \rangle$  se calcula con método ideado por Bishop y Frinks<sup>80</sup>, que describimos en el siguiente apartado.

La evaluación de las propiedades relacionadas con las dimensiones (Apartado 4.1) y algunas propiedades locales se realiza, en cada paso de medida, para cada cadena y como media aritmética de todas las cadenas del sistema. De esta manera, los promedios evaluados se obtienen sobre cadenas y sobre configuraciones al final de la simulación. Las propiedades dinámicas, así como el factor de dispersión estático se calculan a partir de conjuntos de configuraciones almacenadas cada determinado número de ciclos. Las funciones de dispersión colectivas (estática y dinámica) se calculan de manera análoga,

si bien se trata de un proceso computacionalmente muy costoso ya que sus sumatorios se extienden a todos los puntos de la red ( $n_s=L^3$ ).

En el capítulo siguiente procederemos a definir las propiedades calculadas en los distintos sistemas simulados.

### 3.8 Cálculo de Errores

El cálculo de errores se realiza en base al método propuesto por Bishop y Frinks<sup>80</sup>, según el cual el valor medio de una propiedad  $X$  cualquiera, después de obtener  $M$  configuraciones de equilibrio viene dado por

$$\langle X \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M X(j) \quad 3.16$$

donde  $j$  representa la configuración en el tiempo  $j(i\Delta t)$ . El error en  $\langle X \rangle$  está dado por la varianza de la media,

$$\sigma_{\langle X \rangle}^2 = \frac{1}{M(M-1)} \sum_{j=1}^M [X(j) - \langle X \rangle]^2, \quad 3.17$$

De todos modos esta expresión sólo es aplicable si los datos no están correlacionados, lo que no siempre es cierto en simulaciones. Para evitarlo Bishop y Frinks proponen dos aproximaciones; nosotros utilizaremos la segunda, en la que las  $M$  configuraciones que se obtienen a lo largo de la simulación se dividen en  $M_p$  bloques de  $p$  configuraciones cada uno. Las medidas de los  $M_p$  subbloques se obtienen mediante la expresión



$$X_i = \frac{1}{p} \sum_{k=(i-1)p+1}^{ip} X(k), \quad i=1, \dots, M_p \quad 3.18$$

La media total  $\langle X \rangle$  es el promedio sobre todas las medias de los bloques

$$\langle X \rangle = \frac{1}{M_p} \sum_{i=1}^{M_p} X_i \quad 3.19$$

y el error de la medida es

$$\sigma_{\langle X \rangle}^2 = \frac{1}{M_p(M_p - 1)} \sum_{i=1}^{M_p} (X_i - \langle X \rangle)^2 \quad 3.20$$

Esta expresión es válida siempre que  $p$  sea suficientemente grande. Si  $p$  es muy pequeña, los bloques están correlacionados y si  $p$  es muy grande hay muy pocos bloques como para realizar una estadística precisa.

#### **4. Cálculo de Propiedades.**

El objetivo de este capítulo es el de introducir las diferentes magnitudes que estudiaremos a partir del análisis numérico de los resultados obtenidos con el algoritmo descrito en el Capítulo 3. Todas ellas se presentan en unidades reducidas, así las distancias están referidas a la mínima distancia entre posiciones reticulares y los tiempos se refieren a pasos de Monte Carlo. Entre las propiedades sometidas a estudio se encuentran por una parte propiedades de equilibrio, como las dimensiones y la dispersión estática de luz, y por otra propiedades dinámicas, como el coeficiente de dispersión traslacional, los tiempos de relajación y la dispersión dinámica de luz.

#### **4.1 Tamaño y Forma.**

Las dimensiones de una cadena polimérica en disolución dependen de características termodinámicas como la temperatura o la calidad del disolvente. Una cadena en buen disolvente se encuentra expandida, mientras que en un mal disolvente se encuentra en estado compactado (temperatura  $\Theta$ ) e incluso colapsada en forma globular (condiciones sub- $\Theta$ ).

Con el fin de obtener información acerca del tamaño y de la forma de las cadenas se han calculado una serie de magnitudes que describimos a continuación.

##### **4.1.1 Distancia Extremo-Extremo y Radio de Giro.**

Desde el punto de vista teórico y desde el experimental existen dos magnitudes fundamentales en el estudio de las dimensiones de un polímero: la distancia extremo-extremo y el radio de giro, magnitudes que ya introdujimos en el Capítulo 2. Aunque se obtienen además otras como el radio hidrodinámico, el promedio cuadrático del radio de giro de un brazo o la distancia entre los centros de masas de los bloques. En este Apartado definimos todas estas magnitudes.

### A. La Distancia Extremo-Extremo.

Como ya describimos en el Apartado 2.1.1, la distancia extremo-extremo,  $R$ , de una cadena se define como el módulo del vector que une los dos eslabones terminales de la cadena. Esta magnitud tiene un significado claro en el caso de cadenas lineales, aunque no en el caso de cadenas con forma de estrella. En este último caso calculamos una magnitud alternativa: la distancia centro-extremo.

El promedio cuadrático (sobre todas las cadenas y conformaciones de la muestra estadística) de la distancia extremo-extremo se evalúa según la expresión

$$\langle R^2 \rangle = \langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_1)^2 \rangle \quad 4.1$$

siendo  $\mathbf{R}_N$  y  $\mathbf{R}_1$  respectivamente los vectores posición del último y del primer eslabón de la cadena. En el caso de la distancia centro-extremo de cadenas ramificadas,  $\langle R_{CE}^2 \rangle$ ,  $\mathbf{R}_N$  y  $\mathbf{R}_1$  son el último y el primer eslabón de cada uno de los brazos (no se tiene en cuenta el eslabón central de la estrella), y se promedia además sobre el número total de brazos.

De acuerdo a la descripción que dimos en el Apartado 2.1.1 para una cadena gaussiana

$$\langle R^2 \rangle = (N - 1)b^2 \quad 4.2$$

donde  $b^2$  es la distancia cuadrática media entre dos unidades consecutivas de la cadena.

Si en vez de una cadena gaussiana (ideal) consideramos una cadena real, las interacciones de volumen excluido entre todos los pares de eslabones incrementan la compleji-

dad del problema enormemente. En un buen disolvente estas interacciones de largo alcance son repulsivas (efectos de volumen excluido) y el ovillo se expande<sup>27,33</sup>.

La dependencia de la distancia extremo-extremo con el peso molecular  $N$ , en el límite  $N \rightarrow \infty$ , se expresa como

$$\langle R^2 \rangle \approx N^{2\nu} \quad 4.3$$

donde  $\nu$  es un exponente universal para valores de  $N$  grandes. Como se puede apreciar en la Ecuación 4.2 el modelo de cadena gaussiano que representa una cadena de polímero en condiciones  $\Theta$  tiene un exponente  $\nu = 0.5$ . En condiciones de buen disolvente el exponente aumenta hasta  $\nu = 0.588$ , valor obtenido mediante la teoría de grupos de renormalización<sup>82</sup>. Finalmente, las condiciones de mal disolvente por encima de la temperatura  $\Theta$  conducen a un valor del exponente  $\nu = 1/3$ , ya que se forma una estructura globular debido al gran aumento de las interacciones atractivas entre eslabones<sup>83</sup>. Los sistemas muy concentrados muestran un valor de  $\nu = 0.5$ , independientemente de la calidad del disolvente o de la temperatura<sup>27</sup>.

### B. El Radio de Giro

El radio de giro cuadrático medio de una cadena polimérica da una idea clara acerca del tamaño global de la cadena de polímero<sup>20</sup>,  $\langle S^2 \rangle$ , y se define como la distancia cuadrática promedio de los segmentos de la cadena al centro de masas de la cadena. Esta magnitud caracteriza la forma y el tamaño de la cadena y puede ser obtenida mediante medidas hidrodinámicas y de dispersión de radiación (luz, neutrones, Rayos X,...). En el límite de dilución infinita y pequeños ángulos de dispersión es proporcional a la variación de la pendiente del factor de estructura.

Obtenemos el radio de giro cuadrático medio en cada configuración para cada una de las cadenas del sistema introduciendo la definición del centro de masas en la Ecuación 2.5

$$\langle S^2 \rangle = \left( \frac{1}{2N^2} \right) \sum_i^N \sum_j^N \langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle \quad 4.4$$

(siendo  $\mathbf{R}_i$  el vector posición para una unidad  $i$  de una cadena). Puede obtenerse el radio de giro de fragmentos de cadena (como por ejemplo el de un brazo en una cadena con forma de estrella). En ese caso los sumatorios no se hacen sobre todos los eslabones de la cadena sino que únicamente sobre los eslabones del fragmento.

En el modelo de cadena gaussiano, de acuerdo a lo expuesto en el Apartado 2.1.3, es posible establecer una sencilla relación entre el promedio cuadrático del radio de giro y el promedio cuadrático de la distancia extremo-extremo que presentábamos como Ecuación 2.6 (y su extrapolación a valores de  $N$  grandes dada por la Ecuación 2.7).

Una cuestión que surge inmediatamente es si existe una relación de proporcionalidad entre  $\langle S^2 \rangle$  y  $\langle R^2 \rangle$  análoga a esta última ecuación válida también para el caso no ideal. Este problema ha sido abordado mediante métodos clásicos de perturbaciones y de teoría de grupos de renormalización, nosotros no lo abordamos en este trabajo remitiéndonos a la Ref. 84. Únicamente señalemos que en el caso de buen disolvente este resultado varía sólo ligeramente debido a los efectos de volumen excluido.

### C. El Radio Hidrodinámico

El Radio Hidrodinámico describe el tamaño hidrodinámico aparente de un polímero al desplazarse por un fluido, podemos obtenerlo a partir de la expresión

$$\langle R_H \rangle^{-1} = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad 4.5$$

donde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Podemos relacionar esta expresión con la Ecuación 2.91 dada por Kirkwood en el límite de  $h^*=0$  y de cadena muy larga ( $N \rightarrow \infty$ ), de manera que

$$D_t^{(k)} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_H} \quad 4.6$$

En el caso del radio hidrodinámico se debe cumplir también la ley de escala  $R_H \approx N^\nu$ . Experimentalmente se ha comprobado este comportamiento en disolventes  $\Theta$  no así en buenos disolventes en los que no parece claro que se llegue al límite asintótico para el que se cumple dicha ley.

#### D. Otras Magnitudes.

Para describir el comportamiento de los bloques dentro del polímero se calculan otras propiedades de las cadenas, que han sido usadas anteriormente en investigaciones teóricas<sup>85-86</sup> y numéricas<sup>87</sup> de copolímeros de dibloque en sistemas diluidos y en simulaciones de copolímeros no simétricos y simétricos<sup>89</sup> en estado fundido<sup>88</sup>. Entre ellas podemos citar el promedio cuadrático del radio de giro de un bloque

$$\langle R_{g,K}^2 \rangle = \left( \frac{1}{2N_K^2} \right) \sum_i^{N_K} \sum_j^{N_K} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \quad , K=A \text{ o } B \quad 4.7$$

las sumas se extienden sobre las  $N_K$  unidades del bloque K. En el caso de cadenas con forma de estrella se puede estimar de manera análoga el radio de giro correspondiente a uno de los brazos.

Otra es la distancia cuadrática media entre los centros de masas de los bloques A y B. En el caso de cadenas simétricas ( $f=1/2$ ), podemos calcular analíticamente esta propiedad como:

$$\langle G^2 \rangle = 4\langle S^2 \rangle - 2\langle R_{g,A}^2 \rangle - 2\langle R_{g,B}^2 \rangle \quad 4.8$$

También podemos considerar la media del coseno del ángulo formado por los vectores extremo-extremo de cada uno de los bloques  $\mathbf{R}_A$  y  $\mathbf{R}_B$ :

$$\cos \gamma = \langle \cos \mathbf{R}_A \wedge \mathbf{R}_B \rangle = \langle R_A^2 + R_B^2 - (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)^2 / 2R_A R_B \rangle \quad 4.9$$

#### 4.1.2 Cocientes Relacionados con el Tamaño.

Con el fin de estudiar la dependencia de las dimensiones de las cadenas con forma de estrella con la funcionalidad (es decir, el número de brazos de la cadena),  $f$ , compararemos los resultados para un sólo brazo,  $\langle R^2 \rangle_{\text{brazo}}$ , y para una cadena lineal,  $\langle R^2 \rangle_{\text{lineal}}$ , de igual número de eslabones. Para ello empleamos una serie de cocientes que han sido definidos y estudiados con anterioridad<sup>20,22,90-92</sup>. Concretamente hemos utilizado las relaciones siguientes:

$$g = \frac{\langle S^2 \rangle_{\text{estrella}}}{\langle S^2 \rangle_{\text{lineal}}} \quad 4.10$$

$$g' = \frac{\langle R_{CF}^2 \rangle_{\text{estrella}}}{\langle R_{CE}^2 \rangle_{\text{lineal}}} \quad 4.11$$

$$h = \frac{\langle R_H \rangle_{\text{estrella}}}{\langle R_H \rangle_{\text{lineal}}} \quad 4.12$$



Para el caso del modelo de cadena gaussiana sin perturbar con un gran número de unidades monoméricas<sup>93</sup>, se obtiene que:

$$g_{CA} = \frac{\langle S^2 \rangle_{\text{estrella}}}{\langle S^2 \rangle_{\text{lineal}}} = \frac{3f-2}{f^2} \quad 4.13$$

donde  $f$  es el número de brazos.

Por otra parte, se ha propuesto<sup>94</sup> una dependencia de  $h$  con el número de brazos,  $f$ , para el caso de cadenas gaussianas según

$$h = \frac{\langle R_H \rangle_{\text{estrella}}}{\langle R_H \rangle_{\text{lineal}}} = \frac{f^{1/4}}{(2-f+2^{1/2}(f-1))^{1/2}} \quad 4.14$$

Esta expresión fue modificada por Douglas y Freed<sup>95</sup> quienes describieron una variación semiempírica de  $h$  con el volumen excluido, según la cual el coeficiente  $h$  puede expresarse como

$$h = \frac{f^{1/4}}{(2-f+2^{1/2}(f-1))^{1/2}} \frac{0.932-0.0075(f-1)}{0.932} \quad 4.15$$

Para el estudio de la variación de las dimensiones en polímeros con forma de estrella se emplea también la relación:

$$\rho = \langle S^2 \rangle^{1/2} / \langle R_H \rangle \quad 4.16$$

Este cociente ha sido estudiado por Burchard y col.<sup>91</sup>, que proponen la siguiente expresión teórica para el caso de un Camino Aleatorio:

$$\rho = \left( \frac{3f-2}{f\pi} \right)^{1/2} \frac{8[2-f+f^{1/2}(f-1)]}{3f} \quad 4.17$$

El empleo de este cociente en el estudio de cadenas ramificadas ofrece como ventaja adicional que no es necesario obtener resultados de cadenas lineales de longitud equivalente.

#### 4.1.3 Cocientes de los Momentos.

Hemos visto anteriormente que el factor de forma de una cadena viene dado por la Ecuación 2.63. Podemos desarrollar en serie dicha expresión para valores pequeños de  $q^2$  con lo que obtenemos

$$P(X) = 1 - X^2 + \zeta X^4 - \mu X^6 + \chi X^8 + O(X^{10}) \quad 4.18$$

donde  $X^2 = \langle S^2 \rangle q^2 / 3$  y los distintos coeficientes toman los valores siguientes

$$\zeta = 3R(4,2)/20 \quad 4.19$$

$$\mu = 3R(6,3)/280 \quad 4.20$$

y

$$\chi = R(8,4)/2240 \quad 4.21$$

En el caso de una cadena con forma de estrella, estas expresiones siguen siendo válidas<sup>96</sup>, aunque en este caso es necesario realizar la sustitución  $X^2 = \langle S^2 \rangle q^2 f^2 / 3(f-1)$ .

Se definen los cocientes de los momentos de la separación promedio entre monómeros que aparecen en las Ecuaciones 4.19 a 4.21 como,

$$\begin{aligned} R(4,2) &= \langle r^4 \rangle / \langle s^2 \rangle^2 \\ R(6,3) &= \langle r^6 \rangle / \langle s^2 \rangle^3 \\ R(8,4) &= \langle r^8 \rangle / \langle s^2 \rangle^4 \end{aligned} \quad 4.22$$

donde  $\langle s^2 \rangle = \langle r^2 \rangle$  y

$$\langle r^i \rangle = (2N)^{-2} \sum_{m,n}^N \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^i \rangle. \quad 4.23$$

Estos cocientes de momentos nos dan una medida de la distribución de eslabones en las cadenas. Para el caso de cadenas gaussianas lineales sin perturbar Duplantier<sup>97</sup> obtuvo los valores siguientes:

$$\begin{aligned} R(4,2) &= 3(d+2)/d \\ R(6,3) &= 54(d+2)(d+4)/5d^2 \\ R(8,4) &= 216(d+2)(d+4)(d+6)/5d^3 \end{aligned} \quad 4.24$$

donde  $d$  es la dimensionalidad del sistema.

Sin embargo, en el caso del modelo de Camino Aleatorio Autoevitante (buen disolvente) estos valores numéricos son distintos, habiéndose obtenido predicciones para ellos a través de la teoría de grupos de renormalización<sup>98</sup> y de otras aproximaciones<sup>99</sup>.

#### 4.1.4 Asfericidad.

Una manera de describir la forma de las cadenas poliméricas, así como su asimetría es la sustitución de la cadena por su elipsoide equivalente<sup>100</sup>. Este elipsoide puede ser caracterizado por las tres componentes ortogonales del radio de giro tomadas a lo largo del eje de inercia principal de las cadenas, obtenidos a partir de la representación de la cadena mediante el siguiente tensor

$$\underset{\approx}{\mathbf{A}} = \begin{vmatrix} \text{xx} & \text{xy} & \text{xz} \\ \text{yx} & \text{yy} & \text{yz} \\ \text{zx} & \text{zy} & \text{zz} \end{vmatrix} \quad 4.25$$

donde,

$$w_w = \frac{1}{N} \sum (w_i - w_i^{\text{cdm}})^2, \quad v_w = \frac{1}{N} \sum (v_i - v_i^{\text{cdm}})(w_i - w_i^{\text{cdm}}) \quad 4.26$$

De la diagonalización obtenemos los valores y vectores propios correspondientes, respectivamente, a las longitudes cuadráticas de los tres ejes del elipsoide equivalente,  $\lambda_i$  ( $i=1, 2, 3$ ), que por definición se eligen de manera que  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ , y a su orientación.

Podemos obtener la asfericidad fácilmente según el promedio siguiente:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \left\langle \frac{\sum_{i>j} (\lambda_i - \lambda_j)^2}{2 \left( \sum_{i=1}^3 \lambda_i \right)^2} \right\rangle \quad 4.27$$

que no puede ser evaluado teóricamente<sup>101</sup>.

Hay una expresión alternativa definida por Rudnick y Gaspari<sup>102</sup> que ha sido empleada con mayor frecuencia que la anterior, ya que puede ser evaluada analíticamente:

$$\bar{A} = \frac{\left\langle \sum_{i>j}^3 (\lambda_i - \lambda_j)^2 \right\rangle}{\left\langle 2 \left( \sum_{i=1}^3 \lambda_i \right)^2 \right\rangle} \quad 4.28$$

Wei y Eichinger<sup>101</sup> propusieron para este promedio la expresión analítica siguiente, válida para el caso de cadenas con forma de estrella sin volumen excluido

$$\bar{A} = \frac{2(2+d)(15-14/f)/f}{5d(3-2/f)^2 + 4(15-14/f)/f} \quad 4.29$$

donde  $d$  es la dimensionalidad del sistema y  $f$  el número de brazos de la cadena.

Si el polímero presenta una elevada simetría (forma de esfera) entonces  $\langle A \rangle \cong 0$ , mientras que si su forma media es fuertemente anisotrópica (forma de varilla) entonces  $\langle A \rangle \cong 1$ . La medida de estas magnitudes se utiliza con frecuencia en el estudio de cadenas con forma de estrella<sup>90,96,103</sup>.

## 4.2 Propiedades Locales.

Se han calculado también algunas propiedades locales que nos ayudan a determinar si se forman estructuras ordenadas en el caso de cadenas copoliméricas en disolventes selectivos, como los promedios de números de contactos. Otras nos permiten evaluar la rigidez de los brazos en cadenas con forma de estrella en la región cercana al núcleo.

### 4.2.1 Número de contactos promedio.

En el caso del estudio de cadenas copoliméricas con dos tipos de unidades distintas, A y B, en disolventes selectivos la evaluación del número promedio de algunas interacciones significativas pueden ayudarnos en la caracterización de estructuras ordenadas<sup>104</sup>. Concretamente consideramos el cálculo del número de pares de unidades no enlazadas de un tipo dado, pertenecientes a cadenas distintas, o el número de unidades de un tipo adyacentes al disolvente, en una configuración dada  $c_{AA}$ ,  $c_{AB}$ ,  $c_{BB}$ ,  $c_{AS}$  y  $c_{BS}$  (s representa el disolvente). A partir de ellos obtenemos los siguientes promedios que nos dan una idea de que interacciones resultan más favorecidas en un disolvente dado

$$r_{AB} = \langle c_{AA}/c_{BB} \rangle, \quad 4.30$$

$$d_{AB} = \langle c_{AB}/(c_{AA} + c_{BB}) \rangle, \quad 4.31$$

$$s_K = \langle c_{KS}/2n_C N(1 - \Phi) \rangle, K = A, B \quad 4.32$$

$$p_K = \langle c_{KK}/n_C N \Phi \rangle, K = A, B \quad 4.33$$

y

$$p_{AB} = \langle c_{AB}/2n_C N \Phi \rangle \quad 4.34$$

Los denominadores de las ecuaciones 4.32 a 4.34 son estimaciones de campo medio del número de interacciones del numerados, despreciando las interacciones intramoleculares y los efectos de final de cadena.

#### 4.2.2 Distancias y Correlaciones entre Vectores de Enlace.

Para el caso de cadenas con forma de estrella se calculan además algunas propiedades locales<sup>22</sup> como el promedio cuadrático de las distancias interatómicas  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  y la correlación del producto escalar de vectores de enlace  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ , así como la correlación del producto escalar de vectores de enlace consecutivos  $\langle \mathbf{l}_j \cdot \mathbf{l}_{j-1} \rangle$ . Al hacer los promedios se consideran las distancias y los productos escalares entre eslabones del mismo y diferentes brazos.

Definimos la primera de estas magnitudes como

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N^2} \sum_{j>i}^N |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 \right\rangle \quad 4.35$$

Al realizar el sumatorio fijamos  $i$  al tiempo que variamos  $j$ , de acuerdo a los siguientes tres casos:

- \*  $i$  en el extremo de un brazo,  $j$  varia de  $i+1$  al extremo de otro brazo;
- \*  $i$  en la mitad de uno de los brazos,  $j$  varía de  $i+1$  a la mitad de otro brazo;
- \*  $i$  en el centro de la estrella,  $j$  varia de  $i+1$  al extremo de otro brazo.

$\langle r_{ij}^2 \rangle$  depende de la posición de los dos átomos,  $i$  y  $j$ , sobre todo en una cadena lineal y si ambos átomos están alejados de los extremos de la cadena. Este promedio debe obedecer una ley general del tipo

$$\langle r_{ij}^2 \rangle \approx |j - i|^{2\nu_{ij}} \quad 4.36$$

En cadenas con forma de estrella no se puede buscar una ley similar si  $j$  pasa en su variación por el centro de la cadena, debido a la presencia del núcleo de la estrella. Sin embargo, se puede forzar el ajuste con el fin de obtener un  $v_{ij}$  aproximado.

La función de correlación del producto escalar de vectores de enlace se calcula como

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = \left\langle \frac{1}{N^2} \sum_{i=2}^N \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}) \right\rangle \quad 4.37$$

Para esta propiedad se adopta el criterio de una unión cabeza-cola de los vectores de enlace, de manera que los valores positivos del producto escalar indican una expansión con respecto a un camino aleatorio, mientras que valores negativos indican una contracción. Para calcular esta función de correlación no se recorren todos los eslabones de la cadena,  $i$  y  $j$  tienen valores diferentes, pero en todos los casos los valores son tales que barren segmentos de cadena cuyo punto medio sea el centro de la estrella. En la parte central de los brazos (que es la que consideramos) se espera que se cumpla la ley de escala:  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle \approx |j - i|^{-\mu}$ . En el caso de cadenas con forma de estrella se esperan valores de  $\mu$  menores que en el caso de cadenas lineales.

Finalmente calculamos la función de correlación de vectores enlace consecutivos, propiedad que no ha sido muy utilizada anteriormente pero que nos muestra claramente de la influencia del centro de la estrella.

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_{i+1} \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad 4.38$$



### 4.3 Funciones de Correlación Temporal.

Las funciones de correlación temporal normalizadas, definidas para una propiedad P como

$$C(t) = \langle P(\tau)P(\tau + t) \rangle / \langle P(\tau)^2 \rangle \quad 4.39$$

se obtienen también como medias aritméticas sobre los resultados de las trayectorias obtenidas cada paso de la trayectoria de Monte Carlo dinámico. En el caso de propiedades referidas a cadenas individuales, se realiza un último promedio sobre las diferentes cadenas del sistema.

### 4.4 Propiedades Relacionadas con la Dispersión de Radiación.

En el Capítulo 2 ya introdujimos una serie de propiedades relacionadas con la dispersión de radiación. En esta sección y las siguientes describiremos el proceso de cálculo empleado para obtenerlas en las simulaciones.

#### 4.4.1 Dispersión de Radiación Estática.

En el Apartado 2.3.1 hemos introducido las propiedades de dispersión de radiación estática, llegando a la Ecuación 2.70 para el cálculo de la función de dispersión colectiva. Pero no es esta Ecuación la empleada prácticamente para calcular la función de dispersión colectiva. Podemos desarrollar esta ecuación analíticamente, llegando a la expresión siguiente equivalente, más apropiada para el cálculo

$$S_{\text{col}}(\mathbf{q}) = \left\langle \left[ \sum_i^{n_s} f_i \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i) \right]^2 + \left[ \sum_i^{n_s} f_i \text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i) \right]^2 \right\rangle L^{-3} \quad 4.40$$

En un modelo de red como el nuestro, con condiciones de periodicidad en los límites de la caja, tanto los componentes de  $\mathbf{q}$  como su cuadrado deben ser determinados por la expresión:

$$q_{\alpha} = \frac{2\pi}{L} n_{\alpha}, \quad \alpha = x, y, z \quad 4.41$$

siendo  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  números enteros y  $L$  la longitud de la arista de la caja. Por tanto, no podemos obtener valores de la función de dispersión colectiva para valores de  $\mathbf{q}$  pequeños y muy próximos (para valores de  $L$  relativamente pequeños como los utilizados en nuestros cálculos), lo que se puede traducir en una baja resolución de los detalles de las curvas.

Como no existen direcciones preferentes de  $\mathbf{q}$  entre las permitidas, por simplicidad en los cálculos, se evalúa el factor de forma independientemente para vectores  $\mathbf{q}$  dirigidos a lo largo de los ejes cartesianos, es decir,  $\mathbf{q} = q \cdot \mathbf{e}_{\alpha}$ , siendo  $\mathbf{e}_{\alpha}$  el vector unitario de las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Con este procedimiento se simplifican mucho los cálculos, ya que el producto escalar  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i$  se reduce a un único sumando. El valor utilizado para  $S_{\text{col}}(\mathbf{q})$  es la media aritmética correspondiente a los tres vectores del mismo módulo que se dirigen a lo largo de las direcciones de los ejes cartesianos. Las restricciones impuestas a los valores de  $q = 2\pi k/L$ , y las limitaciones en el tamaño del sistema nos restringen los valores de  $q$  a los que podemos acceder, reduce la precisión con la que podemos obtener  $S_{\text{col}}^{-1}(\mathbf{q} = 0)$ .

En el Apartado 2.3.2 introducimos una serie de resultados adicionales que pueden obtenerse a partir de los datos de dispersión estática de luz,. Procedemos ahora a la descripción práctica de su cálculo en nuestros sistemas.

### A. Momentos de Inercia.

Podemos considerar la función  $P_{\text{copo}}(\mathbf{q})$  como una distribución de masas ficticia en el espacio  $q$ . Para una conformación dada podemos calcular un tensor de “momentos de inercia”,  $\mathbf{T}$  consistente con esta distribución<sup>31</sup>. Los elementos de este tensor  $3 \times 3$  se pueden calcular como

$$\begin{aligned} T_{ii}^{\text{conf}} &= \sum_j^{n_\alpha^m} P_{\text{copo}}^{\text{conf}}(\mathbf{q}) q_j^2 \\ T_{ij}^{\text{conf}} &= \sum_j^{n_\alpha^m} P_{\text{copo}}^{\text{conf}}(\mathbf{q}) q_i q_j \quad i \neq j \\ & \quad i, j = x, y \text{ o } z \end{aligned} \tag{4.42}$$

donde las sumas se extienden sobre los distintos  $n_\alpha$  de la Ecuación 4.41. Calculamos entonces los valores y vectores propios del tensor  $\mathbf{T}^{\text{conf}}$ . Almacenamos la dirección principal normalizada (es decir, el vector propio correspondiente al menor valor propio),  $\mathbf{T}_i^{\text{conf}}$  para una configuración dada.

Una vez hemos generado todas las configuraciones, calculamos la función de correlación

$$C_q(\tau) = \left\langle \left( \mathbf{T}_i^{\text{conf}}(t) \cdot \mathbf{T}_i^{\text{conf}}(t + \tau) \right) \right\rangle - \frac{1}{2} \tag{4.43}$$

donde  $t$  indica el ciclo de Monte Carlo que corresponde a una configuración dada dentro de la muestra. Incluimos el término  $-1/2$  con el fin de que la función se anule para valores elevados de  $\tau$ . Aunque no se trata de una simulación estrictamente dinámica (ya que consideramos interacciones finitas entre eslabones y el algoritmo empleado en estos cálculos incluye, por ejemplo, el movimiento de reptación) podemos asimilar la variable  $t$

al tiempo y considerar que el conjunto de configuraciones es una trayectoria dinámica. Si asumimos un único proceso de relajación, podemos estimar un tiempo de relajación normalizado,  $\tau_q$ , para el que  $C_q(\tau_q)$  decrece de su valor inicial, 1/2, a  $1/(2e)$ . Un valor de  $\tau_q$  significativamente más elevado que el obtenido para sistemas homogéneos (es decir para valores pequeños del parámetro de interacción o de la concentración) indica que la anisotropía configuracional persiste en el tiempo. Por tanto valores elevados de  $\tau_q$  indican la presencia de estructuras ordenadas.

Al obtener los valores y vectores propios de  $\mathbf{T}$ , los primeros corresponden con los valores de los momentos de inercia  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ . Los vectores propios nos indican la dirección de los ejes principales de inercia.

A partir de ellos podemos obtener además dos magnitudes que relacionando los distintos momentos de inercia indican la forma de la molécula:  $Q_1$  y  $Q_2$ . Definidas como:

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= \frac{I_3}{I_1} + \frac{I_2}{I_1} - 2 \\
 Q_2 &= \frac{I_3}{I_1} - \frac{I_2}{I_1}
 \end{aligned}
 \tag{4.44}$$

donde los  $I_i$  son los distintos valores propios del tensor de inercia  $I_1 < I_2 < I_3$ . Valores de  $Q_1$  y  $Q_2$  cercanos a cero indican que el sistema presenta una cierta simetría esférica, valores grandes de  $Q_1$  indican que el sistema presenta una fuerte asimetría en una dirección, y valores de  $Q_2$  grandes indican que las otras dos direcciones están muy diferenciadas. Un polímero que presente una estructura laminar muestra un valor de  $Q_1 > 0$  y de  $Q_2 = 0$ .

### B. Segregación del Disolvente.

El procedimiento seguido en esta memoria para determinar la curva espinodal, ya ha sido empleado anteriormente en simulaciones similares<sup>105</sup> de sistemas de homopolímeros en disolvente. En primer lugar obtenemos  $P_{\text{homo}}^{-1}(\mathbf{q})$  y lo representamos frente a  $q^2$ . Sobre estos gráficos realizamos la extrapolación a  $q=0$ . De esta manera estimamos  $P_{\text{homo}}^{-1}(\mathbf{q}=0)$  que, como hemos visto en el Apartado 2.3.2, debe diverger para sistemas que se acercan a condiciones de curva espinodal. Por tanto, valores negativos de  $P_{\text{homo}}^{-1}(\mathbf{q}=0)$  indican separación de fases. A continuación podemos seleccionar las temperaturas para las que hay un intervalo de concentraciones intermedias en las que se manifiesta la segregación de disolvente. Finalmente si representamos  $P_{\text{homo}}^{-1}(\mathbf{q}=0)$  frente a la concentración para cada una de estas temperaturas, podemos obtener un par de valores de la concentración numéricamente interpolados que cumplen las condiciones de la curva espinodal ( $P_{\text{homo}}^{-1}(\mathbf{q}=0) = 0$ ).

### C. Ordenación de Microfases.

El estudio de  $P_{\text{copo}}(\mathbf{q})$  nos ayuda en la determinación de fases ordenadas en el caso de copolímeros de dibloque simétricos en un disolvente isorefractivo con el disolvente, es decir, empleando los factores de contraste  $f_k=1, 0, -1$  para los monómeros de tipo A, disolvente y monómeros de tipo B respectivamente en la Ecuación 2.70. En concreto hemos estudiado la divergencia del factor de forma y la posición del máximo, de acuerdo con el método de ajustes descrito por Binder<sup>31</sup> y que hemos presentado en los Apartados 2.3.1 y 2.3.2 C.

#### 4.4.2 Dispersión de Radiación Dinámica.

En el Apartado 2.3.3 introducíamos las propiedades de dispersión dinámica de radiación, mostrándose la Ecuación 2.83 que permite el cálculo de la función de dispersión dinámica. Pero no es esta la expresión que empleamos para obtener prácticamente la función de dispersión dinámica intermedia. En su lugar, empleamos un desarrollo similar al utilizado para obtener la función de dispersión estática (Ecuación 4.40) a partir de la Ecuación 2.81. De esta manera obtenemos

$$P(\mathbf{q}, \tau) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ f_i(t + \tau) f_j(t) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i(t + \tau)) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)) + f_i(t + \tau) f_j(t) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i(t + \tau)) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)) \right] \right\rangle \quad 4.45$$

Como vimos en el Apartado 2.3.3 la función de dispersión de luz dinámica nos permite el cálculo del coeficiente de difusión traslacional y los tiempos de relajación de las coordenadas normales debido a su comportamiento multiexponencial dado por la Ecuación 2.87. Para obtener los factores preexponenciales y los exponentes del desarrollo multiexponencial es necesario efectuar un ajuste de tipo no lineal<sup>106</sup>. Sin embargo, previamente se necesita determinar el número de términos que contribuyen de forma significativa al desarrollo. Esta determinación se llevó a cabo mediante un programa de cálculo como el CONTIN<sup>107-108</sup>, que realiza la transformada inversa de Laplace de la función de correlación temporal proporcionando picos caracterizados para cada una de las exponenciales. Este método no es adecuado en determinados casos en los que el error de los datos de simulación es apreciable, debido a que evita las soluciones de más de tres términos, por ello, en la mayoría de los casos, utilizamos las funciones de ajuste del paquete comercial ORIGIN que permite ajustar los datos de las simulaciones a sumas de exponenciales.

A partir de la Ecuación 4.45 podemos obtener la intensidad estática total dispersada como  $P(x)=P(x,t=0)$ . Así mismo podemos obtener una expresión análoga a la Ecuación 4.45 para la función de dispersión colectiva, y así obtener una función de dispersión colectiva dinámica. Para ello, extendemos los sumatorios, en vez de sobre los eslabones de las cadenas, sobre todas las posiciones de la red y normalizamos dividiendo por  $L^3$ , en vez de por  $N^2$ , tal y como hacíamos en la Ecuación 4.40.

#### 4.4.3 Cálculo del Cumulante.

Ya introdujimos en el Capítulo 2 el primer cumulante (Ecuación 2.89), como una magnitud que nos permite caracterizar la caída de la función de dispersión dinámica. A partir de las Ecuaciones 2.85 y 2.89 presentadas en el Capítulo 2 obtenemos<sup>109</sup>

$$\Omega(x) = \frac{q^2 k_B T}{\zeta N^2} \frac{\sum_i^N \sum_j^N f_i f_j e^{-x|i-j|N}}{P(x)} \quad 4.46$$

Introduciendo los factores de contraste para el caso de un copolímero de dibloque de  $N$  unidades en un disolvente no refractivo, podemos expresar la intensidad total como

$$P(x) = P_{N/2}(x) - P_N(x) \quad 4.47$$

donde  $P_N(x)$  y  $P_{N/2}(x)$  son los factores de forma para las cadenas homopoliméricas de  $N$  y  $N/2$  eslabones, que pueden ser calculados mediante la Ecuación 2.64 o Ecuación de Debye. A partir de las expresiones 2.45 y 4.46, podemos llegar a la expresión

$$\Omega(x) = \frac{D_t q^2}{P_{N/2}(x) - P_N(x)} \quad 4.48$$

donde  $D_t$  es el coeficiente de difusión traslacional. En el modelo de Rouse (sin interacciones hidrodinámicas)  $D_t$  viene dado por la Ecuación 2.45.

En el caso de cadenas ramificadas, hemos obtenido el cumulante aplicando directamente la Ecuación 2.89 sobre los resultados numéricos obtenidos para el factor de forma dinámico. Es decir, hemos obtenido la derivada con respecto al tiempo del logaritmo del factor de forma dinámico empleando para ello el paquete comercial de tratamiento matemático de datos ORIGIN, antes mencionado.

#### 4.5 Modos Normales de Rouse.

Obtenemos las funciones de correlación temporal de los modos de Rouse a partir de la Ecuación 2.39 que podemos reescribir como

$$\rho_p(\tau) = \langle \mathbf{u}_p(t) \cdot \mathbf{u}_p(t + \tau) \rangle \quad 4.49$$

donde  $\mathbf{u}_p$  es la coordenada  $p$ -ésima de Rouse, que podemos calcular para una cadena de  $N$  eslabones como<sup>39</sup>.

$$\mathbf{u}_p(t) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{2}{N} \right)^{1/2} \cos \left[ \frac{(j-1/2)\pi p}{(N+1)} \right] \mathbf{R}_j(t) \quad 4.50$$

donde  $\mathbf{R}_j(t)$  es el vector posición de la unidad  $j$  con respecto a unos ejes de coordenadas centradas en la primera unidad de la cadena. Si  $h^*=0$  estas coordenadas representan los modos normales de la cadena. Si hay interacciones hidrodinámicas, no hay un modo de definir exactamente los movimientos normales. La aproximación de promedio previo de las interacciones hidrodinámicas muestra que las coordenadas de Rouse pueden considerarse, en ese caso, como normales con un cierto grado de precisión.



Tal y como vimos en el Apartado 2.2.2 los modos normales,  $\mathbf{u}_p$ , muestran una dependencia con el tiempo de tipo exponencial, Ecuación 2.39. Estudiamos esta dependencia ajustando la función de correlación 4.39 a una exponencial en la que determinamos el tiempo de relajación  $\tau_p$  y la amplitud  $A_p$

$$\rho_p(t) = A_p e^{-t/\tau_p} \quad 4.51$$

Como vimos en el Apartado 2.2.3 podemos establecer una relación entre tiempos de relajación,  $\tau_p$ , y amplitudes de los modos de Rouse,  $A_p \approx \tau_p$ , Ecuación 2.55. Para las cadenas gaussianas sin volumen excluido de acuerdo con las ecuaciones 2.39, 2.40 y 2.41, podemos expresar dicha relación como

$$\tau_1/\tau_p \approx A_1/A_p \approx 1/p^2 \quad 4.52$$

Esta relación es válida para cadenas con volumen excluido (como el modelo de Cadena Aleatoria Autoevitante utilizado en estas simulaciones) únicamente de manera aproximada<sup>41</sup>. Por ello también procedemos en este trabajo a estudiar la dependencia de amplitudes y tiempos de relajación con la longitud de cadena,  $N$ .

#### 4.6 Coeficiente de Difusión Traslacional.

El coeficiente de difusión traslacional del centro de masas se obtiene a partir de nuestras trayectorias de Monte Carlo dinámico calculando el desplazamiento cuadrático medio del vector de posición del centro de masas,  $F_{CM}(\tau)$ , de acuerdo con la ecuación de Einstein 2.44, de manera que

$$F_{CM}(\tau) = \frac{1}{N^2} \left\langle \left[ \sum_i \mathbf{r}_i(t) - \sum_i \mathbf{r}_i(t+\tau) \right]^2 \right\rangle = 6D_t \tau \quad 4.53$$

Lógicamente este cálculo no tiene en cuenta interacciones hidrodinámicas, cuya presencia puede tenerse en cuenta relacionando el correspondiente coeficiente de difusión traslacional de manera aproximada con el radio hidrodinámico visto anteriormente como una magnitud de equilibrio, Ecuaciones 4.5 y 4.6, y, por tanto. Sin embargo, el cálculo riguroso de esta propiedad en presencia de interacciones hidrodinámicas fluctuantes (no promediadas) es muy complejo<sup>110-111</sup>.

A partir de las Ecuaciones 4.6 y 4.12 podemos obtener el coeficiente  $h$  como el cociente del coeficiente de difusión de una estrella con respecto al de una cadena lineal de idéntico peso molecular

$$h = D_{\text{estrella}} / D_{\text{lineal}} \quad 4.54$$

Como ya vimos en el Apartado 4.1.2 el valor de esta magnitud nos permite caracterizar el movimiento de cadenas ramificadas.

**5. Propiedades Conformacionales y Transiciones en Copolímeros  
Dibloque Lineales.**

Dedicaremos este capítulo y en los dos siguientes al análisis de los resultados obtenidos a través de simulación para las magnitudes objeto de estudio, y su comparación con las teorías introducidas en capítulos anteriores. Los problemas que se abordan en las simulaciones son de naturaleza bastante diversa, por lo que para la presentación de los resultados se ha considerado necesario agruparlos en 3 capítulos diferentes. Los dos primeros, Capítulos 5 y 6, se dedicarán a los resultados obtenidos para simulaciones de cadenas lineales de copolímeros de dibloque en disolución tanto monodispersas como polidispersas y el Capítulo 7 se dedicará a los resultados de propiedades conformacionales obtenidos para cadenas con formas de estrella en disolución.

### **5.1 Simulaciones en Disolventes no Selectivos.**

En este apartado presentamos los resultados para varias propiedades calculadas para sistemas de cadenas de copolímero monodispersas y polidispersas. Concretamente nos referiremos a las dimensiones, el coeficiente de difusión y el primer tiempo de relajación de los modos de Rouse. En primer lugar, describiremos brevemente las condiciones a las que se han realizado las simulaciones y las modificaciones del algoritmo para realizar las simulaciones de sistemas polidispersos.

#### **5.1.1 Simulaciones en Sistemas Monodispersos.**

Las simulaciones de Monte Carlo para estos sistemas monodispersos en disolventes no selectivos se han realizado según el modelo descrito en el Capítulo 3. Consideramos cadenas lineales de copolímeros de dibloque inmersas en un disolvente no selectivo de calidad termodinámica variable, con distintos valores para la concentración y para el parámetro de interacción energética, que nos indica la calidad del disolvente.

Para cada sistema se realiza un equilibrado de  $1.5 \times 10^5$  pasos de Monte Carlo. Sobre la configuración resultante se ejecuta la rutina de Monte Carlo propiamente dicha durante otros  $1.0 \times 10^5$  pasos de Monte Carlo. Cada 5 o 10 pasos de Monte Carlo se almacenan las coordenadas de los distintos vectores posición de los eslabones  $\mathbf{R}_i(\tau)$  a partir de las cuales obtenemos las distintas propiedades que presentamos en este capítulo y en el siguiente.

En una primera serie de simulaciones estudiaremos las dimensiones de cadenas de copolímero de distintas longitudes en un buen disolvente; para ello fijamos los parámetros de interacción como  $\epsilon_{AA}/k_B T = \epsilon_{BB}/k_B T = \epsilon_{AB}/k_B T = 0.0$ . Dado que los parámetros de interacción son los mismos para los dos tipos de eslabones, aunque fijemos factores de contraste distintos para ellos, todas las propiedades que no dependan de estos, como las dimensiones o el coeficiente de difusión, son idénticas a las de cadenas de homopolímero. Los resultados de estas propiedades sirven, finalmente, para comprobar el algoritmo empleado.

Realizamos una segunda serie de simulaciones en la que los parámetros de interacción se fijan como  $\epsilon_{AA}/k_B T = \epsilon_{BB}/k_B T = \epsilon/k_B T \neq 0$  y  $\epsilon_{AB}/k_B T = 0$ . De esta manera reproducimos las interacciones atractivas entre monómeros de cadenas del mismo tipo, no se incluyen las interacciones cruzadas entre eslabones de distinto tipo, de manera que  $\epsilon/k_B T$  representa simultáneamente la calidad termodinámica del disolvente y la repulsión efectiva entre unidades A y B, que tienden a segregarse. Las simulaciones se han realizado, esta vez, sólo para dos longitudes de cadena diferentes  $N=36$  y  $N=60$ , para las que obtenemos tanto dimensiones de cadena como magnitudes relacionadas con el factor de dispersión colectivo,  $S_{col}(\mathbf{q})$ . En las simulaciones se emplean  $10^4$  pasos de Monte Carlo de equilibrado y  $5 \times 10^3$  pasos de simulación de Monte Carlo, obteniéndose propiedades cada 5 pasos.

### 5.1.2 Simulaciones en Sistemas Polidispersos.

Aunque la motivación principal del estudio de sistemas de copolímeros polidispersos ha sido el estudio de la dispersión de radiación dinámica, según describimos en los Apartados 6.2 y siguientes, se estudiaron también algunas otras propiedades estáticas con el fin de comparar con los resultados de polímeros monodispersos.

Para simular muestras polidispersas necesitamos modificar el algoritmo. Las cadenas de copolímero de dibloque simuladas tienen una longitud total  $N=N_A+N_B$ , pero a diferencia de las simulaciones que describimos en el apartado anterior las longitudes de los bloques,  $N_A$  y  $N_B$ , son diferentes. De hecho la longitud total se elige de manera aleatoria a partir de una distribución Gaussiana generada con un número medio de unidades  $\langle N \rangle$ , y escogida de manera que tiene un grado de polidispersidad determinado, que podemos calcular mediante la expresión

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} \quad 5.1$$

Este parámetro se elige de manera que tenga un valor similar al de las muestras experimentales<sup>14,43,112</sup>  $\bar{x}_w/\bar{x}_n \cong 1.025$ .

La longitud del bloque A se elige para cada cadena de manera aleatoria de forma que se cumple que  $\langle N_A \rangle = \langle N \rangle / 2$ . Finalmente calculamos la longitud del bloque B como  $N_B = N - N_A$ , de manera que también cumple que  $\langle N_B \rangle = \langle N \rangle / 2$ . Entre las longitudes de los bloques existe la siguiente relación

$$\delta = \frac{\langle n^2 \rangle}{\langle N^2 \rangle} \cong 0.011 - 0.061 \quad 5.2$$

donde  $n = N_A - N_B$ . Denominamos a este parámetro coeficiente de heterogeneidad entre bloques, y nos da una idea de lo diferentes que son los bloques de las cadenas entre si.

Para cada sistema se realiza un equilibrado de  $1.5 \times 10^5$  pasos de Monte Carlo. Posteriormente, se ejecuta la rutina de Monte Carlo propiamente dicha durante otros  $0.8 \times 10^5$  a  $5 \times 10^5$  pasos de Monte Carlo (según el caso). Igual que en las simulaciones anteriores, se almacenan las coordenadas de los distintos vectores posición de los eslabones  $\mathbf{R}_i(\tau)$  cada 5 o 10 pasos de Monte Carlo y se obtienen las propiedades del sistema a partir de estas coordenadas.

## **5.2 Resultados en Buen Disolvente Común.**

En primer lugar presentamos los resultados correspondientes a magnitudes estáticas y algunas propiedades dinámicas de cadenas copoliméricas en un buen disolvente común. Esto quiere decir que los dos tipos de eslabones de que se compone la cadena se comportan como si se encontrasen en presencia de un buen disolvente, diferenciándose entre ellos únicamente por sus propiedades ópticas. Por tanto, en cuanto a sus propiedades estáticas se comportarán como cadenas de homopolímero en un buen disolvente. Estos resultados nos sirven como comprobación del algoritmo utilizado y como referencia para otros sistemas estudiados.

### 5.2.1 Dimensiones, Coeficiente de Difusión y Primer Tiempo de Relajación. Sistemas Monodispersos en un Buen Disolvente Común.

La Tabla 5.1 contiene los resultados para  $\langle S^2 \rangle$  para los distintos sistemas copoliméricos estudiados (caracterizados por su número de eslabones,  $N$ , y su concentración,  $\Phi$ ). En ella recogemos también los exponentes de los ajustes para determinar las dependencias de  $\langle S^2 \rangle$  con  $N$  y con  $\Phi$ , del tipo  $\langle S^2 \rangle \approx N^{y_1} \Phi^{y_2}$ . De acuerdo a la descripción dada en el Apartado 4.1.1  $y_1 = 2\nu$ . Puede observarse la esperada disminución de  $\nu$  desde valores similares al exponente para una cadena aislada en el régimen de volumen excluido,  $\nu = 0.588$ , obtenido para bajas concentraciones, hasta valores cercanos a  $1/2$  (exponente correspondiente a cadenas sin perturbar), obtenido a elevadas concentraciones, para los cuales los efectos de volumen excluido están apantallados<sup>27</sup>.

Resultados anteriores de este mismo modelo<sup>30</sup> muestran que el cociente de la distancia cuadrática extremo-extremo entre el radio de giro cuadrático disminuyen al aumentar la concentración, de manera que no difieren más de un 4% del valor teórico para una cadena gaussiana,  $\langle R^2 \rangle / \langle S^2 \rangle \cong 6$ , a  $\Phi = 0.75$ . La determinación de  $y_2$  para una longitud de cadena dada sólo incluye los datos para concentraciones mayores a la concentración de solapamiento, estimada como  $\Phi^* = 3N / 4\pi \langle S^2 \rangle^{3/2}$ . Los resultados obtenidos se aproximan al valor  $y_2 \approx -1.4$ , que es el que predicen las leyes de escala para el caso de cadenas suficientemente largas<sup>27</sup>. Incluimos en la Tabla 5.1 nuestros resultados para  $D_1$ , junto con el resultado del ajuste de los resultados de  $D_1$  a  $D_1 \approx N^{y_D}$ .



$\Phi$	$\langle S^2 \rangle$					
	N=18 <sup>a</sup>	N=36 <sup>a</sup>	N=60 <sup>a</sup>	$\langle N \rangle \cong 60^b$	N=84 <sup>a</sup>	$\nu^a$
0.0	5.08±0.02	11.98±0.06	22.3±0.2	-	32.8±0.5	0.606±0.007
0.1	5.003±0.015	11.58±0.05	21.12±0.14	21.46±0.08	30.2±0.3	0.611±0.010
0.2	4.907±0.012	11.06±0.04	19.69±0.09	20.11±0.06	29.1±0.3	0.577±0.003
0.3	4.808±0.013	10.81±0.03	19.38±0.06	19.47±0.05	27.6±0.4	0.569±0.008
0.5	4.611±0.010	10.11±0.05	17.52±0.05	17.75±0.04	25.0±0.2	0.549±0.007
0.75	4.431±0.005	9.38±0.05	16.35±0.04	16.22±0.04	23.5±0.2	0.538±0.015
$y_2$	-0.09±0.01 <sup>c</sup>	-0.12±0.02 <sup>c</sup>	-0.15±0.02 <sup>d</sup>	-0.16±0.01 <sup>d</sup>	-0.17±0.01 <sup>d</sup>	
	$10^2 \times D_t$					$y_d^a$
0.0	1.68	0.62	0.42	-	0.34	-1.04±0.14
0.1	1.257	0.568	0.322	0.342	0.212	-1.149±0.013
0.2	0.986	0.458	0.253	0.195	0.177	-1.120±0.010
0.3	0.755	0.329	0.163	0.150	0.090	-1.36±0.08
0.5	0.375	0.150	0.071	0.0924	0.047	-1.36±0.03
0.75	0.085	0.034	0.026	0.0241	0.009	-1.3±0.3

Tabla 5.1 Valores de  $\langle S^2 \rangle$  y  $D_t$  (en unidades reducidas) y sus exponentes de escalado. Se incluyen resultados de sistemas monodispersos y de sistemas polidispersos. En los sistemas polidispersos no se han simulado sistemas diluidos (una sola cadena), ya que no podemos tener un sistema polidisperso con una sola cadena. a) Sistemas monodispersos; b) sistemas polidispersos; c) ajuste de los últimos tres puntos; d) ajuste de los últimos cuatro puntos.

$\Phi$	$10^{-2} \times \tau_1$					$y_\tau^a$
	N=18 <sup>a</sup>	N=36 <sup>a</sup>	N=60 <sup>a</sup>	$\langle N \rangle \cong 60^b$	N=84 <sup>a</sup>	
0.0	0.801	3.97	11.16	-	29.00	2.29±0.08
0.1	0.926	4.77	16.20	16.13	30.41	2.29±0.06
0.2	1.120	5.63	17.08	22.97	44.60	2.36±0.07
0.3	1.406	7.32	28.86	34.12	53.62	2.41±0.09
0.5	2.623	13.88	48.76	62.50	118.7	2.44±0.11
0.75	11.01	50.79	172.3	147.50	471.7	2.41±0.10

Tabla 5.2. Valores de los primeros tiempos de relajación y sus exponentes de ajuste. Datos para sistemas monodispersos y polidispersos. a) Sistemas monodispersos; b) sistemas polidispersos.

Obtenemos también los primeros tiempos de relajación a partir de la inversa de la constante de decaimiento de la función de correlación del primer modo de Rouse. Datos que presentamos en la Tabla 5.2, junto con un exponente de escalado  $y_\tau$  correspondiente a la relación  $\tau_1 \approx N^{y_\tau}$ . Estos datos concuerdan con los de trabajos anteriores para sistemas similares<sup>30</sup> y están de acuerdo con el comportamiento de la dinámica de Rouse en un buen disolvente. Así, se aprecia que  $y_\tau$  aumenta a medida que lo hace  $\Phi$  (de acuerdo a la teoría del tubo de reptación<sup>15,27,13,114</sup> se debe alcanzar el valor asintótico  $y_\tau = 3$  para cadenas muy largas totalmente entrecruzadas).

Finalmente, mostramos en la Tabla 5.3 los resultados para el cociente de estas tres magnitudes,  $\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_1$ , que presenta en todos los casos un valor en torno a cuatro. No se observa una variación sistemática del mismo ni con la concentración, ni con la longitud de cadena; las variaciones obtenidas se deben a que estamos relacionando tres magnitudes no correlacionadas calculadas de manera muy distinta, con lo que el error debe

ser grande. La constancia de este cociente es coherente con las leyes de escala que deben seguir las tres magnitudes, así como con el simultáneo efecto de la fricción del medio (que aumenta con la concentración) sobre  $\tau_1$  y  $D_t$

$$\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_t$$

$\phi$	N=18 <sup>a</sup>	N=36 <sup>a</sup>	N=60 <sup>a</sup>	$\langle N \rangle \cong 60^b$	N=84 <sup>a</sup>
0.0	3.78	4.90	4.74	4.90	5.08
0.1	4.30	4.27	4.05	3.90	4.68
0.2	4.44	4.29	4.56	4.51	3.69
0.3	4.53	4.49	4.12	3.80	5.72
0.5	4.69	4.88	5.06	3.06	4.48
0.75	4.73	5.76	2.79	4.56	5.54

Tabla 5.3. Cociente  $\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_t$  para sistemas copoliméricos en buen disolvente mono y polidispersos. a) Sistemas monodispersos; b) sistemas polidispersos.

### 5.2.2 Dimensiones, Coeficiente de Difusión y Primer Tiempo de Relajación: Sistemas Polidispersos en un Buen Disolvente Común.

Las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3 contienen también los resultados obtenidos para el radio giro, el coeficiente de difusión, el primer tiempo de relajación y el cociente que relaciona estas tres magnitudes para una muestra de cadenas polidispersas en distintas concentraciones. Las muestras polidispersas tienen una longitud media de  $\langle N \rangle \cong 60$  con una polidispersidad de  $\bar{x}_w / \bar{x}_n \cong 1.025$  y un parámetro  $\langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle \cong 0.061$ . No se observan diferencias apreciables entre los resultados correspondientes a sistemas monodispersos y a sistemas polidispersos de igual longitud, tan solo la incertidumbre debida al cálculo y a que la longitud media de los sistemas polidispersos no es exactamente la

misma debido al pequeño tamaño de la muestra. Las diferencias fundamentales entre los sistemas mono y polidispersos están relacionadas con su comportamiento en experimentos de dispersión de luz dinámica, y se abordarán en el siguiente capítulo.

### **5.3 Sistemas de Copolímeros Monodispersos en Disolventes no Selectivos: Dimensiones, Coeficiente de Difusión y Primer Tiempo de Relajación.**

En las Tablas 5.4 y 5.5 recogemos los resultados para el radio de giro  $\langle S^2 \rangle$  obtenidos para cadenas copoliméricas de 36 y 60 eslabones en un disolvente selectivo. Los valores más bajos de  $\Phi$  corresponden a una única cadena en el sistema. En este caso, observamos una transición del régimen de volumen excluido,  $\epsilon/(k_B T) \cong 0$  o condiciones de buen disolvente, donde las cadenas se comportan como ovillos expandidos, a una estructura más compacta (colapsada) a temperaturas más bajas. De todos modos, este colapso es más gradual que en el caso de cadenas homopoliméricas con el mismo número de unidades<sup>78</sup>, ya que se contrapone a la segregación entre los bloques A y B.

En condiciones de buen disolvente, un aumento en la concentración de las cadenas tiende a compensar las interacciones intramoleculares (es decir, los efectos de volumen excluido). Por tanto  $\langle S^2 \rangle$  disminuye para valores de  $\Phi$  mayores al intentar recuperar las cadenas las dimensiones casi ideales de sus estados sin perturbar. De acuerdo con trabajos anteriores con el mismo modelo<sup>78</sup>, una cadena homopolimérica en disolución diluida (una sola cadena) alcanza su estado no perturbado para  $\epsilon/(k_B T) = 0.275$  (temperatura  $\Theta$ ). Sin embargo, si comparamos los resultados presentados en las Tablas 5.4 y 5.5 con los obtenidos para cadenas de homopolímero mediante un método similar<sup>105</sup>, puede apreciarse que los valores de  $\langle S^2 \rangle$  del copolímero a esta temperatura son mayores que los del homopolímero sin perturbar de acuerdo con un factor  $\gamma \cong 1.10-1.15$ , donde  $\gamma = \langle S^2 \rangle_{\text{copol}} / \langle S^2 \rangle_{\text{homo}}$ . Tratamientos

recientes basados en la teoría de Grupos de Renormalización<sup>86,115</sup> predicen que, para cadenas muy largas,  $\gamma \cong 1.19$ .

$\epsilon/k_B T$	$\Phi$			
	0 <sup>a</sup>	0.036	0.11	0.22
0.1	11.48±0.06	11.46±0.04	11.23±0.05	10.53±0.05
0.2	11.01±0.06	10.88±0.07	10.74±0.05	10.53±0.05
0.275	10.63±0.06	10.55±0.04	10.45±0.05	10.45±0.06
0.3	10.45±0.05	10.45±0.05	10.47±0.05	10.40±0.04
0.4	9.87±0.06	9.90±0.04	10.11±0.06	10.41±0.06 <sup>c</sup>
0.5	9.09±0.07	9.27±0.05	9.75±0.07	10.59±0.08 <sup>b</sup>
0.6	8.55±0.06	8.93±0.08	10.23±0.09 <sup>b</sup>	11.45±0.07 <sup>b</sup>
0.8	7.32±0.07	8.91±0.15	9.69±0.11 <sup>b</sup>	10.83±0.14 <sup>b</sup>

$\epsilon/k_B T$	$\Phi$		
	0.38	0.52	0.75
0.1	10.27±0.06	9.89±0.05	9.71±0.06
0.2	10.20±0.05	10.15±0.06	10.38±0.07 <sup>c</sup>
0.275	10.32±0.07 <sup>c</sup>	10.45±0.05 <sup>c</sup>	10.47±0.07 <sup>c</sup>
0.3	10.49±0.05 <sup>c</sup>	10.72±0.05 <sup>c</sup>	11.22±0.08 <sup>c</sup>
0.4	10.70±0.05 <sup>c</sup>	11.07±0.07 <sup>c</sup>	10.90±0.08 <sup>c</sup>
0.5	11.04±0.06 <sup>b</sup>	10.98±0.07 <sup>b</sup>	10.75±0.07 <sup>c</sup>
0.6	11.53±0.06 <sup>b</sup>	11.56±0.05 <sup>b</sup>	11.22±0.06 <sup>c</sup>
0.8	11.05±0.07 <sup>b</sup>	11.16±0.04 <sup>b</sup>	10.31±0.08 <sup>c</sup>

Tabla 5.4. Resultados de  $\langle S^2 \rangle$  obtenidos para N=36. a) Una cadena; b) separación de fases (segregación de disolvente); c) separación de microfases.

Un estudio numérico más detallado de este aspecto, usando algoritmos y modelos de Monte Carlo específicamente diseñados para cadenas aisladas<sup>87</sup> da resultados para  $\gamma$  que convergen a un valor constante, próximo al valor teórico, al aumentar  $N$ , cuando se ignoran las interacciones entre unidades pertenecientes al mismo bloque (como en los modelos teóricos). Igualmente, las cadenas copoliméricas muestran un ligero efecto de expansión a la temperatura  $\Theta$  del homopolímero, cuando introducimos el efecto de las interacciones A-A y B-B (como en el modelo usado en esta memoria). Esta expansión es, sin embargo, independiente del peso molecular, como debe corresponder para un valor de  $\gamma$  constante. Los datos para sistemas no diluidos muestran también una interesante característica en la temperatura  $\Theta$  del homopolímero; hay poca variación de las dimensiones con  $\Phi$  para concentraciones bajas o moderadas, en contraste con los cambios más pronunciados encontrados para valores mayores de  $\varepsilon/(k_B T)$ .

Los resultados de las Tablas 5.4 y 5.5 revelan un incremento en las dimensiones al aumentar  $\varepsilon/(k_B T)$  cuando el sistema se encuentra lejos de los límites de sistema diluido, y al aumentar  $\Phi$ , cuando es un sistema por debajo de la temperatura  $\Theta$  del homopolímero,  $\varepsilon/k_B T > (\varepsilon/k_B T)_\Theta$ . Este incremento puede asociarse con el alargamiento de las cadenas en estructuras ordenadas cercanas a (o más allá de) la Temperatura de Separación de Microfases<sup>31,116</sup>. A concentraciones mayores, observamos que este efecto de alargamiento es menor y las dimensiones disminuyen de nuevo. Para estos sistemas concentrados, cada bloque se acerca a las dimensiones ideales dado que está rodeado por muchas unidades del mismo tipo, pertenecientes a cadenas vecinas al producirse la segregación de sistemas en fases o microfases, como discutiremos más adelante. Este efecto de campo medio compite con el alargamiento de las cadenas. Este alargamiento de las cadenas en la zona pretransicional inmediatamente anterior a la formación de microfases ha sido predicho teóricamente por Tang y Freed<sup>117</sup>.

$\varepsilon/k_B T$	$\Phi$			
	0 <sup>a</sup>	0.036	0.15	0.22
0.1	21.2±0.2	20.69±0.12	19.5±0.2	19.1±0.2
0.2	19.7±0.2	19.3±0.2	19.05±0.15	18.80±0.15
0.275	18.92±0.10	18.17±0.13	18.20±0.15	18.5±0.2
0.3	18.2±0.2	18.13±0.09	17.8±0.2	18.45±0.10
0.4	16.4±0.2	16.81±0.15	17.4±0.2	18.7±0.2 <sup>c</sup>
0.5	14.93±0.15	15.3±0.2	17.9±0.3 <sup>b</sup>	18.9±0.2 <sup>b</sup>
0.6	12.9±0.2	14.0±0.3 <sup>b</sup>	17.6±0.3 <sup>b</sup>	17.6±0.3 <sup>b</sup>

$\varepsilon/k_B T$	$\Phi$			
	0.30	0.39	0.50	0.76
0.1	18.60±0.14	18.33±0.08	17.8±0.2	16.9±0.3
0.2	18.5±0.2	18.05±0.12	18.5±0.2 <sup>c</sup>	17.9±0.2 <sup>c</sup>
0.275	18.3±0.2	18.5±0.2 <sup>c</sup>	19.1±0.2 <sup>c</sup>	17.97±0.15 <sup>c</sup>
0.3	18.5±0.2	18.4±0.3 <sup>c</sup>	18.5±0.2 <sup>c</sup>	17.3±0.2 <sup>c</sup>
0.4	18.9±0.2	19.2±0.2 <sup>c</sup>	19.3±0.3 <sup>c</sup>	17.54±0.15 <sup>c</sup>
0.5	19.2±0.5	17.9±0.4 <sup>b</sup>	18.3±0.3 <sup>b</sup>	17.36±0.09 <sup>c</sup>
0.6	18.9±0.7	17.2±0.2 <sup>b</sup>	17.9±0.2 <sup>b</sup>	16.98±0.06 <sup>c</sup>

Tabla 5.5. Resultados de  $\langle S^2 \rangle$  obtenidos para N=60. a) Una cadena; b) separación de fases (segregación de disolvente); c) separación de microfases.

Más aún, debe considerarse que algunos de los resultados de las Tablas 5.4 y 5.5 (especialmente los resultados obtenidos con los valores de  $\varepsilon/(k_B T)$  más elevados) corresponden a sistemas para los que se produce la segregación de disolventes, tal y como mostraremos más adelante. Para estos casos, las dimensiones presentadas deberían in-

interpretarse como promedios sobre los valores correspondientes a la fase diluida (unas pocas cadenas en estado colapsado) y los asociados a las cadenas en una disolución concentrada más homogénea. Esto explica la disminución de los efectos de alargamiento observados para algunos de los sistemas al disminuir las temperaturas, en el intervalo de bajas temperaturas.

#### **5.4 Separación de Fases Macroscópica. Segregación del Disolvente.**

A partir de los datos obtenidos en las simulaciones para sistemas monodispersos en disolventes de distinta calidad termodinámica hemos esbozado diagramas de transición de fases y hemos establecido correlaciones entre propiedades conformacionales de cadenas individuales y el estado macroscópico del sistema. Como en simulaciones anteriores<sup>31,116</sup> la aparición de microfases se caracteriza mediante el estudio de las funciones de dispersión para cadenas copoliméricas,  $P_{\text{copo}}(\mathbf{q})$ , obtenidas con dos factores de contraste opuestos para los centros dispersores<sup>47</sup> A y B. Por otra parte, con el fin de investigar la segregación del disolvente, hemos realizado un análisis de los resultados para la función de dispersión colectiva  $P_{\text{homo}}(\mathbf{q})$ , que, como vimos en el Apartado 2.3.1, ha sido obtenido suponiendo los mismos factores de contraste para las unidades A y B (condiciones de homopolímero óptico) y un factor adecuado para el disolvente.

Hemos analizado los resultados obtenidos con nuestro sistema de copolímeros para  $P_{\text{homo}}(\mathbf{q})$  con el fin de obtener el diagrama de separación de fases de un sistema polímero-disolvente. Hemos empleado para ello un método detallado en un trabajo anterior para sistemas homopoliméricos (puede observarse una abundante ilustración gráfica de este método en la Ref. 105). Los principales pasos de este procedimiento fueron ya enumerados en el Apartado 4.4.1 B pero los detallaremos ahora más exhaustivamente. Consideramos sistemas con cadenas de una longitud dada,  $N$ , y diferentes temperaturas



y concentraciones, para cada uno de los cuales representamos  $P_{\text{hom}}^{-1}(q)$  frente a  $q^2$ . En estas representaciones, realizamos la extrapolación a  $q=0$ . De esta manera estimamos la magnitud de  $P_{\text{hom}}^{-1}(q=0)$ , que debe diverger para sistemas que se aproximen a las condiciones de curva espinodal. Por tanto, valores negativos de  $P_{\text{hom}}^{-1}(q=0)$  indican separación de fases. Consiguientemente, podemos seleccionar las temperaturas para las cuales hay un intervalo de concentraciones intermedias donde se manifiesta la segregación del disolvente. Una representación de  $P_{\text{hom}}^{-1}(q=0)$  frente a  $\Phi$  para cada una de estas temperaturas nos suministra un par de valores interpolados de la concentración que cumplen las condiciones de la curva espinodal,  $P_{\text{hom}}^{-1}(q=0) = 0$ .

En la Figura V-1 mostramos las curvas espinodales correspondientes a los sistemas de 36 y 60 eslabones. Estas curvas tan sólo pueden ser consideradas como estimaciones semicuantitativas dadas las incertidumbres asociadas con las diferentes extrapolaciones e interpolaciones empleadas para caracterizar los puntos espinodales. Para su obtención, se emplearon técnicas estándar de interpolación de esplines. En cualquier caso, estas curvas nos dan una descripción adecuada de los efectos más relevantes concernientes a las dependencias con la composición polimérica o con la longitud de la cadena. Como comparación, hemos incluido curvas similares obtenidas anteriormente para el homopolímero<sup>105</sup>. Puede observarse una destacable disminución de la temperatura crítica (es decir, el máximo en la curva espinodal por encima del cual no hay separación de fases de ningún tipo) para los sistemas copoliméricos. Esta disminución puede explicarse por la competición existente entre las interacciones repulsivas polímero-disolvente y las interacciones A-B. La separación de fases macroscópica disminuye dichas interacciones, pero causa un empaquetamiento más denso de cadenas copoliméricas que incrementa los contactos desfavorables A-B. Por tanto, la segregación del disolvente pierde su eficiencia para disminuir la energía libre con respecto al caso de los sistemas homopoliméricos. Por supuesto, la temperatura crítica aumenta para el caso de la cadena más larga siendo la diferencia entre la temperatura crítica del homopolímero y la

del copolímero en este caso menor. No está claro si las temperaturas críticas del homopolímero y del copolímero deberían converger para cadenas de longitud infinita hacia una temperatura  $\Theta$  común.

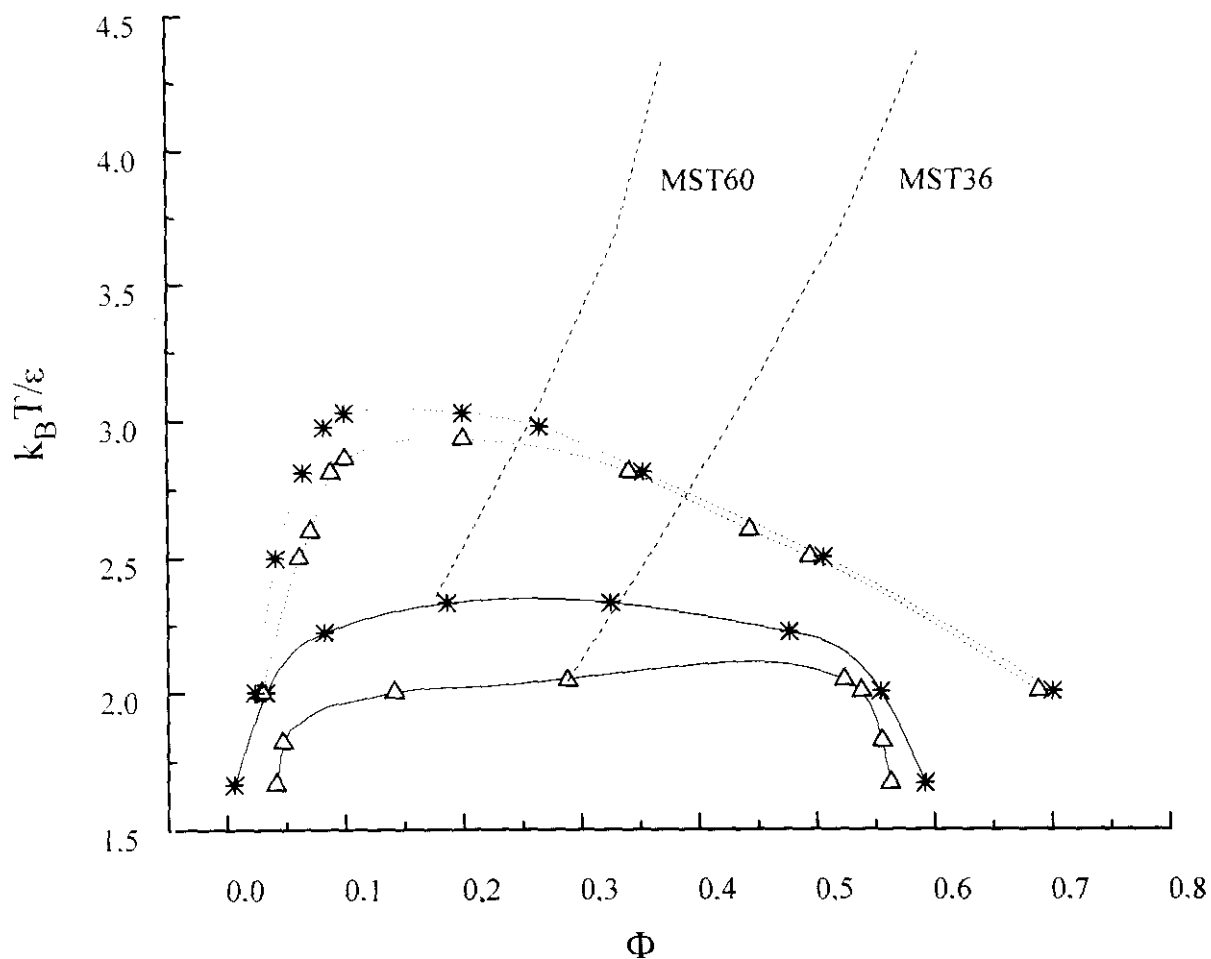


Figura V-1. Curvas de segregación del disolvente para sistemas copoliméricos (líneas continuas) de longitudes  $N=36$  ( $\Delta$ ) y  $N=60$  ( $\times$ ), comparados con curvas similares obtenidas anteriormente para cadenas homopoliméricas<sup>105</sup> (líneas a puntos e idénticos símbolos para las longitudes). Se delimitan también las regiones más allá de la Transición de Formación de Microfases para las cadenas de longitud  $N=36$  y  $N=60$  (líneas de trazo discontinuo).

Una caracterización alternativa de la temperatura  $\Theta$  tampoco sirve para clarificar este aspecto. Así, tal y como se explica en el Apartado 5.2.1, se espera que se cumpla la proporcionalidad entre  $\langle S^2 \rangle$  y  $N$  para cadenas aisladas de cadenas copoliméricas constituidas por dos bloques sin perturbar con interacciones repulsivas entre ellos<sup>86,87,115</sup>, aunque se observan efectos de expansión<sup>87</sup> a la temperatura  $\Theta$  del homopolímero para modelos de cadenas copoliméricas aisladas en los que se introducen de manera explícita las interacciones A-A y B-B. En cualquier caso, los datos que se presentan en esta Memoria para la separación de fases indican que la depresión en la temperatura crítica del copolímero puede ser importante para cadenas moderadamente largas.

La fracción en volumen crítica es menor para la cadena más larga ( $N=60$ ). Este efecto es común para para sistemas de homopolímeros y de copolímeros<sup>105</sup>. De todos modos, los sistemas de copolímeros (especialmente el de  $N=36$ ) muestran curvas menos pronunciadas que los de homopolímeros<sup>105</sup> por lo que esta concentración crítica no puede ser determinada con precisión.

### **5.5 Ordenación en Microfases.**

Nuestro estudio de ordenación de microfases se basa principalmente en los resultados obtenidos para  $P_{\text{copo}}(\mathbf{q})$  (es decir, las funciones de dispersión para copolímeros ópticos). Esta función es cero para  $q=0$  y, por tanto, exhibe un máximo<sup>47</sup> para un valor intermedio de  $q$ , que denominamos  $q^*$ . La existencia de estructuras ordenadas viene caracterizada por la divergencia de este pico<sup>10</sup>.

Para la caracterización de estas transiciones vamos a seguir los métodos establecidos en el análisis de simulaciones anteriores de Binder<sup>31</sup>, detallados en el Apartado 2.3.2.C (Ecuaciones 2.72 a 2.76).

Para algunos de los resultados de los ajustes se obtienen valores negativos de  $P_{\text{copo}}^{-1}(q^*)$  que se asocian inmediatamente con picos claramente divergentes. En las Tablas 5.6 y 5.7, presentamos un resumen de los resultados de los ajustes para los sistemas con longitudes de cadena de  $N=36$  y  $N=60$ , junto con el valor de la función de dispersión ajustada en el máximo,  $P_{\text{copo}}(q^*)$ .

Hemos analizado los datos numéricos obtenidos en nuestras simulaciones ajustándolos a la Ecuación 2.72. En las Tablas 5.6 y 5.7, presentamos los resultados obtenidos para los parámetros de ajuste  $\alpha$ ,  $\delta$  y  $q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$ . Los valores del primero de esos parámetros muestra una buena concordancia con el valor que predice la teoría de Campo Medio (Ecuación 2.73) para sistemas en los cuales no se ha producido la segregación del disolvente, es decir, en el límite de segregación débil.

La teoría de Hartree para cadenas finitas predice<sup>11,31</sup> para el segundo de los parámetros,  $\delta$ , grandes correcciones al valor de campo medio, que deberían ser negativas y proporcionales a  $N$ . Los valores obtenidos para este segundo parámetro de ajuste son sistemáticamente menores que la predicción de la teoría de Campo Medio (Ecuación 2.74). Esto confirma de manera aproximada la corrección de Hartree, aunque una verificación cuantitativa no puede ser establecida de manera precisa con los valores del ajuste que hemos obtenido. Además, se puede observar que algunos sistemas diluidos muestran resultados para  $\delta$  muy diferentes de los obtenidos para valores moderados o altos de  $\Phi$ . En cualquier caso, estimaciones previas para sistemas de buenos disolventes<sup>31</sup> de este parámetro indican que está afectado por grandes incertidumbres ( $\Delta(\delta/\Phi\chi N) = \pm 2$ ).

$\frac{\varepsilon}{k_B T}$	$\Phi$	$N\chi\Phi$	$\frac{\alpha}{\Phi}$	$\frac{\delta}{N\chi\Phi}$	$q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$	$\frac{P_{\text{copo}}(q^*)}{\Phi}$	$\tau_q$
0.1	0.036	0.52	5.2	-1.5	1.93	8.6	<10
	0.11	1.58	4.3	2.5	2.01	9.0	7
	0.22	3.16	4.0	3.1	1.87	12.8	7
	0.38	5.48	3.5	1.6	1.95	10.4	11
	0.52	7.38	4.7	1.0	1.79	12.5	17
	0.75	10.8	5.3	0.7	1.66	14.1	84
0.2	0.036	1.06	4.6	2.4	1.94	8.9	<10
	0.11	3.16	4.4	1.6	1.89	9.8	7
	0.22	6.32	4.0	1.5	1.83	12.8	9
	0.38	11.0	3.5	1.3	1.71	18.0	17
	0.51	14.8	3.4	1.1	1.72	23.5	36
	0.75	21.5	2.6	0.9	1.76	40.8	113
0.275	0.036	1.44	4.4	2.3	1.93	9.2	<10
	0.11	4.34	4.7	1.0	1.87	10.2	7
	0.22	8.70	4.7	1.0	1.71	13.8	13
	0.38	15.1	4.0	0.9	1.67	20.8	30
	0.51	20.3	4.7	0.7	1.76	40.8	113
	0.75	29.6	3.4	0.5	1.59	25	1000
0.4	0.036	2.24	4.2	2.5	1.94	9.8	<10
	0.11	6.32	3.8	1.8	1.89	14.4	15
	0.22	12.6	3.7	1.7	1.81	21.4	31
	0.38	21.9	3.8	0.8	1.68	42	114
	0.51	29.5	3.0	0.7	1.68	98.1	1000
	0.75	43.0	2.8	0.5	1.54	253	>2000

Tabla 5.6

⇒

$\frac{\varepsilon}{k_B T}$	$\Phi$	$N\chi\Phi$	$\frac{\alpha}{\Phi}$	$\frac{\delta}{N\chi\Phi}$	$q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$	$\frac{P_{\text{copo}}(q^*)}{\Phi}$	$\tau_q$
0.5	0.036	2.64	4.0	2.9	1.90	10.9	22
	0.11	7.92	3.8	1.9	1.78	22.1	41
	0.22	15.8	3.1	1.2	1.81	33.7	161
	0.38	26.6	2.6	0.8	1.67	315	>1000
	0.52	37.1	3.0	0.5	1.57	40	>3000
	0.75	53.8	1.4	0.4	1.77	D	>3000
0.6	0.036	3.16	4.7	2.8	1.85	14.2	44
	0.11	9.5	4.4	1.6	1.60	47	1000
	0.22	19.0	3.9	1.0	1.70	159	>3000
	0.38	32.9	2.1	0.7	1.81	D	>3000
	0.52	44.3	1.0	0.4	1.95	D	>3000
	0.75	64.8	1.0	0.4	1.98	D	>3000
0.8	0.038	4.22	7.6	2.5	1.74	27	>1000
	0.11	12.7	6.0	1.4	1.67	88	>3000
	0.22	25.4	2.0	0.8	1.94	163	>3000
	0.38	44	4.1	0.5	1.75	142	>3000
	0.52	59	2.2	0.3	1.76	92	>3000
	0.75	86	1.2	0.2	1.93	D	>3000

Tabla 5.6 . Resultados del ajuste de la función de dispersión para copolímeros de 36 unidades. D indica divergencia en la función de dispersión.

$\frac{\varepsilon}{k_B T}$	$\Phi$	$N\chi\Phi$	$\frac{\alpha}{\Phi}$	$\frac{\delta}{N\chi\Phi}$	$q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$	$\frac{\rho_{\text{copo}}(q^*)}{\Phi}$	$\tau_q$
0.1	0.038	0.88	4.8	0.7	1.93	14.2	7
	0.15	3.60	4.3	0.9	1.93	14.7	8
	0.22	5.40	4.3	1.1	1.88	17.3	11
	0.39	9.4	4.0	1.0	1.88	20.1	14
	0.50	11.9	4.5	0.9	1.72	26.8	43
	0.76	18.4	3.02	1.1	1.72	288	32
0.2	0.038	1.76	5.2	0.9	1.84	14.7	13
	0.15	7.20	4.6	0.9	1.79	21	13
	0.22	10.8	4.1	0.9	1.86	22	13
	0.39	18.7	4.4	0.8	1.65	42	53
	0.50	23.8	3.1	1.0	1.74	84	182
	0.76	36.7	3.1	0.5	1.76	140	>1000
0.275	0.038	2.44	3.8	3.1	2.00	16.6	13
	0.15	9.9	3.1	1.3	1.99	23.3	18
	0.22	14.9	4.4	0.8	1.74	28	26
	0.39	25.8	3.1	0.7	1.73	86	260
	0.50	32.7	3.4	1.1	1.57	D	535
	0.76	50.5	2.4	0.5	1.60	1000	>3000
0.4	0.038	3.56	3.8	2.2	1.94	18	20
	0.15	14.4	4.2	0.9	1.89	31	55
	0.22	21.6	4.0	0.8	1.71	160	250
	0.39	37.4	3.1	0.5	1.68	141	>3000
	0.50	47.6	2.8	0.9	1.67	D	>3000
	0.76	73.4	1.0	0.6	1.94	D	>3000

Tabla 5.7

⇒

$\frac{\varepsilon}{k_B T}$	$\Phi$	$N\chi\Phi$	$\frac{\alpha}{\Phi}$	$\frac{\delta}{N\chi\Phi}$	$q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$	$\frac{P_{\text{copo}}(q^*)}{\Phi}$	$\tau_q$
0.5	0.038	4.44	4.0	2.4	1.85	23.4	80
	0.15	18.0	5.0	0.9	1.77	80	422
	0.22	27.0	2.6	1.6	1.9	D	>3000
	0.39	46.8	2.6	0.5	1.8	D	>3000
	0.50	59.4	2.0	0.4	1.8	D	>3000
	0.76	91.8	1.5	0.2	2.2	D	>3000
0.6	0.038	5.32	4.0	3.2	1.83	54	1540
	0.15	21.6	6.4	1.4	1.71	56	1000
	0.22	32.4	2.6	1.1	1.47	89	>3000
	0.39	56.2	2.0	0.4	1.77	D	>3000
	0.50	97	3.3	0.0	1.35	D	>3000
	0.76	110	2.3	0.2	1.89	D	>3000

Tabla 5.7. Resultados del ajuste de la función de dispersión para copolímeros de 60 unidades. D indica divergencia en la función de dispersión.

También se puede apreciar una variación significativa de los valores obtenidos para  $q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$  con respecto al resultado de campo medio, 1.95 (Ecuación 2.75). Los valores disminuyen considerablemente para sistemas próximos a la Transición de Separación de Microfases o para sistemas con estructuras ordenadas. A pesar de las elevadas incertidumbres de estos valores, parecen variar como una función universal de  $\chi N\Phi$  (Figura V-2). Esta tendencia fue también observada en copolímeros en un buen disolvente para una cadena aislada, a elevadas concentraciones<sup>31</sup> y representa una discrepancia con respecto a las teorías de segregación débil, como las de Campo Medio o la de Hartree.



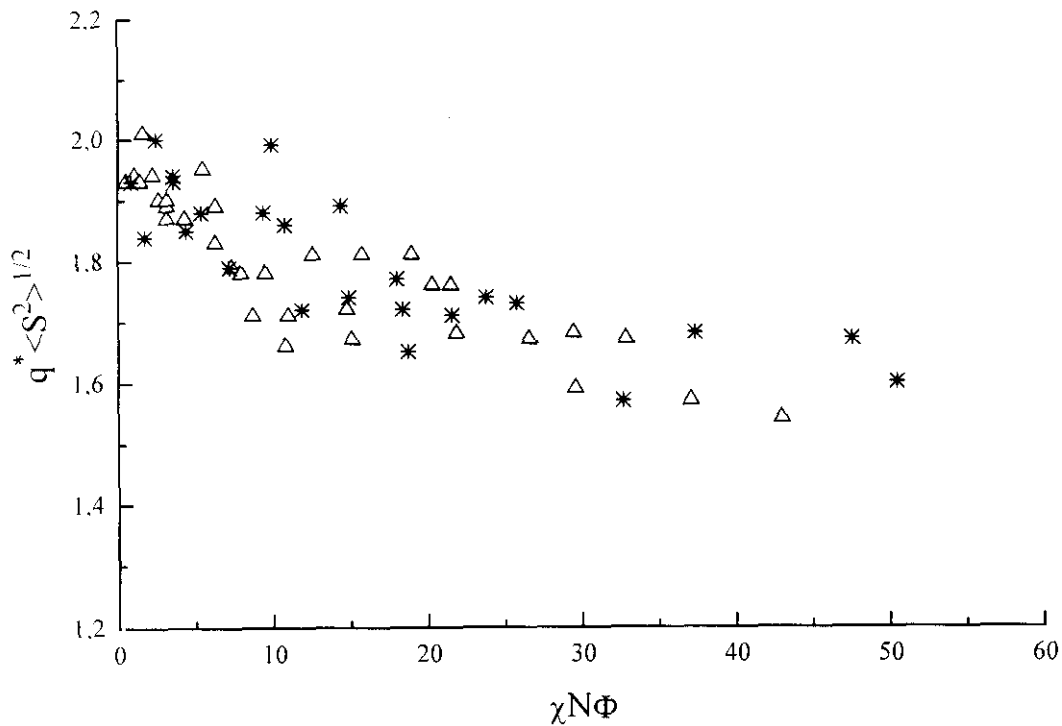


Figura V-2. Posiciones del máximo escaladas,  $q^*$ , para la función  $S_{\text{copo}}(q^*)$  frente a la variable de escalado  $\chi N \Phi$ .  $N=36$  ( $\Delta$ ),  $N=60$  ( $*$ )

En general se observan comportamientos irregulares para los parámetros de ajuste en las regiones próximas a la Transición de Separación de Microfases o en sistemas con estructuras ordenadas.

Los resultados para  $S_{\text{copo}}(q^*)/\Phi$  pueden analizarse conjuntamente con los resultados de  $\tau_q$ , mostrados en las últimas columnas de las Tablas 5.6 y 5.7, pues los valores más altos de ambas magnitudes (o una divergencia de las funciones de dispersión) son característicos de estructuras ordenadas. Observamos que las variaciones de los dos conjuntos de resultados con los parámetros del sistema siguen tendencias similares, lo que nos permite intentar caracterizar la Transición de Separación de Microfases a una

estructura anisotrópica (laminar). Dado que los valores de  $\tau_q$  muestran una variación regular con  $\Phi$  y con  $N$ , hemos adoptado esta magnitud para medir la ordenación del sistema. De esta manera, postulamos que el sistema es claramente ordenado (próximo o más allá de la Transición de Separación de Microfases) cuando  $\tau_q > 100$  unidades de tiempo, que es equivalente, en los sistemas sin segregación de disolvente, a un incremento de  $S_{\text{copo}}(q^*)/\Phi$  de unas tres veces su valor para sistemas diluidos y totalmente desordenados. (Este valor es, como se esperaba, aproximadamente proporcional a  $N$ ).

De acuerdo con la Teoría de Campo Medio<sup>10</sup>, los copolímeros de dibloque simétricos deberían presentar una Transición de Separación de Microfases a estructuras ordenadas laminares para un valor del parámetro de Flory,  $\chi_t$ , correspondiente a  $\chi_t N \Phi_t \cong 10.5$ . Con las correcciones de Hartree<sup>11</sup> a esta teoría se predice que dicha transición se produce para

$$\chi_t N \Phi_t = 10.5 + 41 \tilde{N}^{-1/3} \quad 5.3$$

donde  $\tilde{N} = N(6\langle S^2 \rangle / N)^3 \Phi_t^2$ .

Nosotros hemos representado  $\tau_q$  frente a  $\Phi$  para los sistemas correspondientes a valores diferentes de  $N$  y  $\epsilon/(k_B T)$  y hemos interpolado la fracción de volumen,  $\Phi_t$ , para la que  $\tau_q = 100$ , obteniendo de esta manera  $\chi_t N \Phi_t$  a partir de la Ecuación 2.17.

En la Figura V-1, incluimos curvas que estimamos pueden delimitar la Transición de Separación de Microfases, de acuerdo con el criterio de  $\tau_q = 100$ . Estas curvas siempre satisfacen la condición  $\chi_t N \Phi_t > 10.5$ . En la Figura V-3 comparamos nuestras estimaciones para la Transición de Separación de Microfases con la predicción teórica de Hartree, Ecuación 5.3. Nuestros resultados están de acuerdo con la teoría en el intervalo medio de valores de  $\chi_t N \Phi_t$ , aunque se observan fuertes desviaciones para los límites de

valores muy bajos y muy altos de  $\chi_t N \Phi_t$ . Por supuesto, esta comparación debe considerarse con cierta precaución, dada la elevada incertidumbre asociada con nuestra determinación numérica de las condiciones de Transición de Separación de Microfases. Para concentraciones muy bajas las teorías de campo medio o autoconsistente no son aplicables, mientras que para concentraciones altas los errores acumulados en el procedimiento son considerables.

No obstante algunos comportamientos generales pueden ser deducidos con seguridad de las curvas de transición esbozadas en la Figura V-1. Puede observarse que las estructuras ordenadas pueden ser obtenidas incluso para valores de  $k_B T / \epsilon$  superiores al valor correspondiente a la temperatura  $\Theta$  homopolimérica, para sistemas moderadamente concentrados. La concentración crítica se desplaza más allá de la Transición de Separación de Microfases para las cadenas de  $N=36$  y  $N=60$ .

## **5.6 Caracterización de Microestructuras.**

En el apartado anterior veíamos que disoluciones de copolímeros de dibloque inmersos en un disolvente no selectivo podían sufrir transiciones en las que se forman microestructuras laminares a temperaturas bajas. Se espera que esos mismos copolímeros en disolución en disolventes selectivos muestren un comportamiento mucho más rico, formando distintas estructuras. Hay que tener en cuenta que esta situación se aproxima más a los sistemas reales, ya que es difícil que ningún disolvente se muestre como no selectivo en un intervalo amplio de temperaturas, excepto en el caso de disolventes de muy buena calidad termodinámica. Por tanto, el estudio de disoluciones de copolímeros de dibloque debe extenderse al caso más general de disoluciones en disolventes no selectivos, en los que, por ejemplo, se espera que se produzca la formación de micelas en concentraciones muy bajas. Las técnicas de simulación ya se han empleado para estudiar equilibrios de micelización en función del tamaño de la micela y la proporción

de cadenas libres<sup>118</sup>. A concentraciones más altas, las micelas adoptan formas cada vez menos simétricas alargándose y, en un momento dado, se puede producir una transición a una fase ordenada no isotrópica (como son las estructuras cilíndricas que aparecen en cristales líquidos empaquetados de manera hexagonal) antes de que se llegue a formar la estructura laminar. Se puede alcanzar una variedad de formas similar<sup>8,88,119</sup> en copolímeros de dibloque no simétricos en estado fundido al variar la composición relativa de los brazos,  $f_A$  (cociente de la longitud del bloque A con respecto a la del bloque B,  $f_A = N_A / (N_A + N_B)$ ).

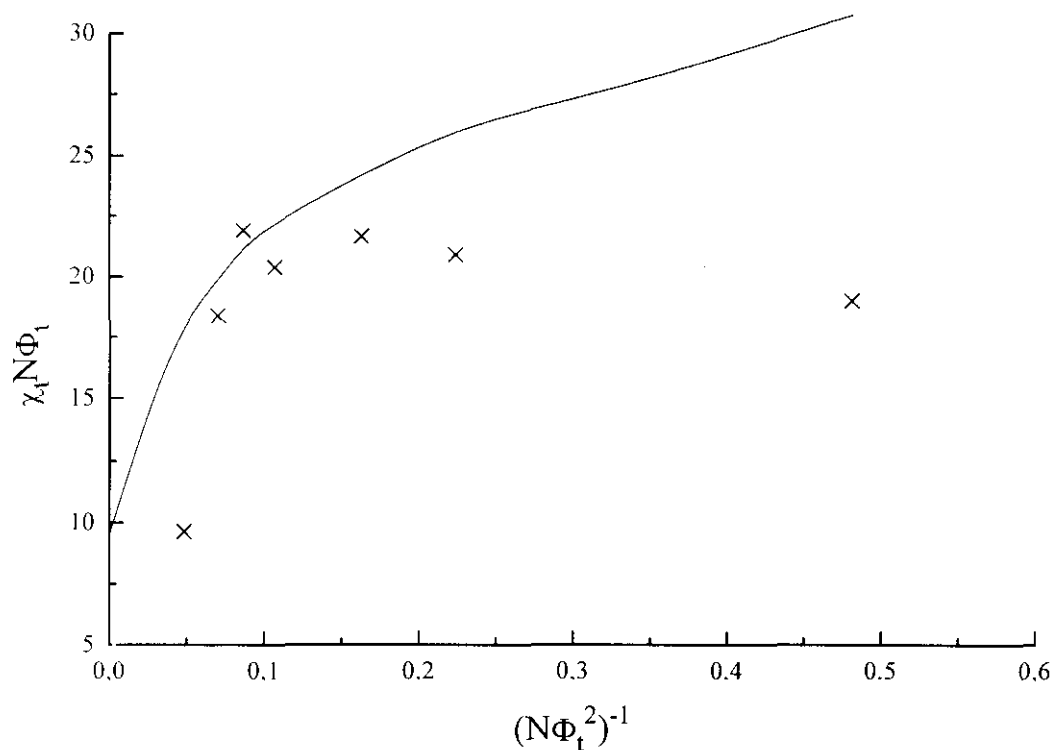


Figura V-3. Resultados obtenidos para  $\chi_t$  y para  $\Phi_t$  de la caracterización de la Transición de Separación de Microfases ( $\times$ ), se representa también para comparación cuantitativa la predicción de la teoría de campo medio.

Hemos considerado también en este caso distintos sistemas de cadenas copoliméricas en disolución. Para caracterizar la formación de estas estructuras ordenadas, hemos obtenido las dimensiones globales y otros promedios conformacionales de las cadenas individuales (dimensiones de los brazos, distancia entre centros de masas de los bloques y ángulo que forman estos, magnitudes que fueron definidas en el Apartado 4.1). Además, hemos calculado algunas propiedades locales como los números promedio de contactos (definidos en el Apartado 4.2.1) y el factor de dispersión colectivo para distintas condiciones de contraste (definido en el Apartado 4.4.1).

En los apartados siguientes analizamos los resultados obtenidos sistemas de cadenas de  $N=36$  y para distintas condiciones de disolvente. En primer lugar, y como referencia, estudiamos el caso de un sistema no selectivo en condiciones cercanas a las de la región  $\Theta$ ,  $\varepsilon_{AA}/k_B T = \varepsilon_{BB}/k_B T = 0.3$  y  $\varepsilon_{AB}/k_B T = 0.0$ . A continuación estudiamos dos sistemas en disolventes de distinta calidad termodinámica, pero con parámetros de interacción media  $\bar{\varepsilon}/k_B T = (\varepsilon_{AA}/k_B T + \varepsilon_{BB}/k_B T)/2$  iguales al primer caso  $\bar{\varepsilon}/k_B T = 0.3$ . Finalmente estudiaremos otros casos de disolventes selectivos con interacciones medias más elevadas.

### 5.6.1 Disoluciones en Disolventes no Selectivos en la Región $\Theta$ del Homopolímero.

Como referencia, para los sistemas más complejos que estudiamos en los apartados siguientes, veamos en primer lugar una descripción más detallada de nuestros resultados para los sistemas de parámetros de interacción iguales a  $\varepsilon_{AA}/k_B T = \varepsilon_{BB}/k_B T = 0.3$  y  $\varepsilon_{AB}/k_B T = 0.0$ . Este es uno de los sistemas cuyos resultados para las dimensiones (radio de giro) presentábamos en la Tabla 5.4 y que recogemos de nuevo en la Tabla 5.8 junto con el resto de propiedades obtenidas.

Lo primero que se puede apreciar es que en el caso de las disoluciones más diluidas, los valores de esta propiedad no experimentan una variación importante con la concentración. Para  $\Phi = 0.51$  ya se observa un pequeño incremento, en la región en la que comienza la transición a la estructura laminar (alargamiento pretransicional<sup>117</sup>). Para concentraciones bajas o moderadas, los datos aumentan con respecto a los del radio de giro para una única cadena homopolimérica del mismo peso molecular<sup>78</sup>,  $\langle S^2 \rangle_{\text{homo}}$ , en un factor  $\langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_{\text{homo}} \cong 1.15$ , con  $\epsilon/k_B T = 0.3$ . Tal como vimos en el Apartado 5.3 este resultado está cercano a la predicción de la Teoría de Grupos de Renormalización<sup>85,86</sup>, y a otros resultados de simulación para cadenas más largas<sup>87</sup>. En cuanto a las dimensiones de los brazos, tal y como se esperaba para un disolvente no selectivo los radios de giro de los brazos son aproximadamente iguales,  $\langle R_{g,A}^2 \rangle \cong \langle R_{g,B}^2 \rangle$ , y ligeramente inferiores al 50% del valor del radio de giro total de la cadena homopolimérica<sup>78</sup> de 36 eslabones y  $\epsilon/k_B T = 0.3$ . Es interesante observar que ambos promedios apenas varían al aumentar la concentración, incluso en aquellos sistemas que ya presentan una estructura laminar.

Los valores del ángulo promedio que forman los brazos,  $\gamma$ , para los sistemas diluidos o moderadamente concentrados,  $\gamma \cong 95^\circ$ , son muy cercanos a los obtenidos<sup>87</sup> en simulaciones de cadenas aisladas más largas y en condiciones  $\Theta$ . Algo similar ocurre con la distancia entre los centros de masas de los bloques,  $\langle G^2 \rangle$ , cuyo cociente con la misma magnitud calculada para una cadena de homopolímero  $\sigma_G = \langle G^2 \rangle_{\text{copo}} / \langle G^2 \rangle_{\text{homo}} \cong 1.24$  proporciona un resultado similar al obtenido teóricamente y por simulación para una cadena en estado sin perturbar<sup>87</sup>.  $\gamma$  y  $\langle G^2 \rangle$  muestran un aumento, para las concentraciones más altas similar al detectado para el radio de giro. En consecuencia, podemos asociar estos incrementos a un alargamiento de las cadenas en la transición a la ordenación en microfases.

$\frac{\epsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\epsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle R_{g,A}^2 \rangle$	$\langle R_{g,B}^2 \rangle$	$\langle G^2 \rangle$	$\gamma$	$\sigma_G$
0.3	0.3	0.11	10.47±0.05	4.42±0.02	4.45±0.02	23.7±0.2	95.6±0.3	1.23
		0.22	10.40±0.04	4.41±0.01	4.42±0.02	23.9±0.15	96.0±0.3	1.24
		0.26	10.46±0.07	4.43±0.02	4.42±0.02	24.1±0.2	95.9±0.3	1.25
		0.38	10.49±0.05	4.35±0.02	4.35±0.01	23.9±0.2	96.6±0.2	1.24
		0.51	10.72±0.05	4.35±0.02	4.36±0.02	25.5±0.3	98.7±0.2	1.32
		0.75	11.22±0.08	4.36±0.03	4.38±0.03	27.4±0.3	101.5±0.4	1.42
0.2	0.4	0.037	10.45±0.12	4.72±0.04	4.20±0.03	24.0±0.4	95.5±0.6	
		0.11	10.39±0.07	4.71±0.02	4.19±0.01	23.8±0.2	95.6±0.4	
		0.22	10.40±0.07	4.65±0.02	4.17±0.02	24.0±0.2	96.2±0.2	
		0.26	10.45±0.07	4.60±0.02	4.19±0.02	24.2±0.2	96.4±0.2	
		0.38	10.67±0.05	4.57±0.01	4.22±0.02	25.1±0.2	98.1±0.3	
		0.38 <sup>a</sup>	10.53±0.05	4.53±0.01	4.21±0.02	24.7±0.2	98.6±0.3	
		0.44	10.71±0.08	4.52±0.02	4.22±0.02	25.4±0.3	98.7±0.2	
		0.51	10.84±0.11	4.49±0.02	4.22±0.02	25.9±0.4	99.5±0.4	
0.75	11.02±0.06	4.37±0.03	4.26±0.02	26.8±0.2	101.8±0.3			
0.0	0.6	0.037	10.16±0.14	5.19±0.02	3.59±0.02	23.2±0.2	95.3±0.5	
		0.073	10.80±0.13	5.17±0.02	3.68±0.04	25.5±0.4	98.2±0.2	
		0.11	11.1±0.2	5.19±0.03	3.81±0.06	26.5±0.7	99.3±0.8	
		0.18	11.73±0.12	5.16±0.02	3.99±0.04	28.6±0.4	101.4±0.7	
		0.18 <sup>b</sup>	11.88±0.07	5.17±0.03	4.00±0.04	29.2±0.4	102.1±0.4	
		0.22	12.10±0.14	5.16±0.03	4.07±0.04	29.9±0.5	103.3±0.4	
		0.26	11.80±0.12	5.09±0.02	4.07±0.04	28.9±0.4	102.1±0.5	

Tabla 5.8

⇒

$\frac{\epsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\epsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle R_{g,A}^2 \rangle$	$\langle R_{g,B}^2 \rangle$	$\langle G^2 \rangle$	$\gamma$
0.0	0.6	0.38	12.01±0.08	4.98±0.03	4.17±0.03	29.7±0.3	102.7±0.6
		0.38 <sup>a</sup>	12.18±0.04	5.00±0.03	4.21±0.03	30.3±0.2	104.1±0.5
		0.51	12.25±0.07	4.88±0.02	4.22±0.03	32.1±0.2	105.3±0.4
		0.75	12.13±0.08	4.58±0.02	4.33±0.02	30.3±0.4	105.5±0.5

Tabla 5.8. Promedios de distintas magnitudes relacionadas con las dimensiones de las cadenas, para los sistemas en disolventes selectivos y no selectivo con  $\bar{\epsilon}/k_B T = 0.3$ . Se han considerado en algunos casos distintos tamaños de caja: a)  $L=20$ . b)  $L=26$ .

Los valores de los números de interacciones promedio (Ecuaciones 4.30 a 4.34), recogidos en la Tablas 5.9 y 5.10, de los sistemas en disolventes no selectivos muestran, como puede esperarse que  $r_{AB} \cong 1$  y que  $s_A \cong s_B$  en todo el intervalo de concentraciones,  $d_{AB}$  y  $p_{AB}$  disminuyen para las concentraciones más elevadas, ya que al formarse la estructura laminar se favorece una mayor segregación de los bloques. Finalmente  $s_A$  y  $s_B$  muestran un aumento significativo en el sistema más concentrado. Parece que las cadenas están más expuestas al disolvente en la estructura laminar (tal vez debido al alargamiento de las mismas).



$\frac{\varepsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\varepsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$r_{AB}$	$d_{AB}$	$s_A$	$s_B$
0.3	0.3	0.11	1.03±0.04	0.420±0.013	0.4671±0.0006	0.4683±0.0006
		0.22	1.00±0.02	0.378±0.008	0.4887±0.0004	0.4890±0.0004
		0.26	0.99±0.02	0.375±0.007	0.4982±0.0005	0.4973±0.0006
		0.38	1.00±0.02	0.352±0.006	0.5250±0.0006	0.5242±0.0006
		0.51	0.997±0.008	0.268±0.002	0.5541±0.0004	0.5540±0.0006
		0.75	0.998±0.005	0.207±0.002	0.6623±0.0013	0.6209±0.0010
0.2	0.4	0.037	0.48±0.05	0.36±0.04	0.4607±0.0009	0.4406±0.0013
		0.11	0.51±0.02	0.38±0.03	0.4821±0.0006	0.4502±0.0011
		0.22	0.56±0.02	0.357±0.010	0.5116±0.0004	0.4609±0.0007
		0.26	0.564±0.014	0.338±0.009	0.5228±0.0007	0.4627±0.0008
		0.38	0.626±0.009	0.290±0.006	0.5609±0.0007	0.473±0.002
		0.38 <sup>a</sup>	0.623±0.009	0.299±0.003	0.5604±0.0009	0.4746±0.0010
		0.44	0.647±0.009	0.275±0.005	0.583±0.002	0.4785±0.0013
		0.51	0.678±0.010	0.243±0.005	0.6109±0.0011	0.483±0.002
0.0	0.6	0.037	0.10±0.03	0.21±0.05	0.4738±0.0008	0.401±0.004
		0.037 <sup>a</sup>	0.094±0.006	0.197±0.012	0.4747±0.0002	0.4004±0.0010
		0.073	0.093±0.013	0.18±0.02	0.4872±0.0007	0.384±0.005
		0.11	0.092±0.011	0.15±0.02	0.5009±0.0006	0.354±0.007
		0.18	0.118±0.006	0.14±0.03	0.5314±0.0007	0.325±0.005
		0.18 <sup>b</sup>	0.121±0.003	0.134±0.002	0.5249±0.0003	0.315±0.005
		0.22	0.136±0.006	0.13±0.03	0.5462±0.0007	0.308±0.007

Tabla 5.9

⇒

$\frac{\epsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\epsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$r_{AB}$	$d_{AB}$	$s_A$	$s_B$
0.0	0.6	0.26	0.160±0.005	0.144±0.003	0.5631±0.0006	0.317±0.004
		0.38	0.239±0.013	0.149±0.010	0.6261±0.0005	0.311±0.004
		0.38 <sup>a</sup>	0.229±0.010	0.13±0.03	0.6204±0.0006	0.296±0.003
		0.51	0.344±0.005	0.142±0.008	0.7025±0.0010	0.300±0.005
		0.62	0.461±0.006	0.145±0.009	0.7747±0.0008	0.3117±0.0014
		0.75	0.66±0.02	0.162±0.008	0.864±0.002	0.327±0.005

Tabla 5.9. Diversas magnitudes relacionadas con los números promedio de interacciones A-A, B-B, A-B, A-s o B-s para el caso de cadena copolimérica en disolventes no selectivos y selectivos con  $\bar{\epsilon}/k_B T = 0.3$ . Se han considerado en algunos casos distintos tamaños de caja: a) L=20, b) L=26.

$\frac{\epsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\epsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$P_A$	$P_B$	$P_{AB}$
0.3	0.3	0.11	0.350±0.005	0.340±0.008	0.145±0.002
		0.22	0.406±0.003	0.406±0.002	0.154±0.002
		0.26	0.412±0.004	0.416±0.004	0.1552±0.0014
		0.38	0.460±0.004	0.463±0.004	0.1530±0.0013
		0.51	0.526±0.002	0.528±0.002	0.1412±0.0013
		0.75	0.627±0.002	0.6266±0.0012	0.1295±0.0010
0.2	0.4	0.037	0.23±0.02	0.47±0.05	0.126±0.002
		0.11	0.255±0.004	0.504±0.004	0.146±0.002
		0.22	0.303±0.003	0.541±0.003	0.151±0.003
		0.26	0.321±0.003	0.572±0.004	0.149±0.004

Tabla 5.10

⇒

$\frac{\epsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\epsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$P_A$	$P_B$	$P_{AB}$
0.2	0.4	0.38	0.384±0.002	0.616±0.008	0.145±0.004
		0.38 <sup>a</sup>	0.377±0.002	0.605±0.007	0.147±0.004
		0.44	0.406±0.002	0.628±0.005	0.142±0.003
		0.51	0.445±0.002	0.656±0.008	0.134±0.004
		0.75	0.578±0.002	0.691±0.002	0.125±0.002
0.0	0.6	0.037	0.15±0.02	1.56±0.15	0.182±0.04
		0.037 <sup>a</sup>	0.152±0.016	1.63±0.16	0.172±0.012
		0.073	0.153±0.008	1.64±0.15	0.159±0.012
		0.11	0.172±0.008	1.88±0.16	0.156±0.012
		0.18	0.198±0.004	1.68±0.04	0.132±0.005
		0.18 <sup>b</sup>	0.213±0.004	1.78±0.03	0.134±0.005
		0.22	0.221±0.002	1.64±0.04	0.123±0.003
		0.26	0.226±0.003	1.41±0.03	0.118±0.002
		0.38	0.280±0.002	1.171±0.012	0.108±0.002
		0.38 <sup>a</sup>	0.281±0.002	1.223±0.011	0.113±0.002
		0.44	0.3128±0.002	1.134±0.010	0.0992±0.0015
		0.51	0.356±0.002	1.037±0.008	0.099±0.003
		0.62	0.4288±0.0012	0.930±0.006	0.098±0.002
		0.75	0.4967±0.0012	0.752±0.006	0.1014±0.0014

Tabla 5.10. Diversas magnitudes relacionadas con los números promedio de interacciones A-A, B-B, A-B, A-s o B-s para el caso de cadena copolimérica en disolventes no selectivos y selectivos con  $\bar{\epsilon}/k_B T = 0.3$ . Se han considerado en algunos casos distintos tamaños de caja: a) L=20, b) L=26.

Podemos observar, asimismo, que los valores extrapolados de  $P_{\text{homo}}^{-1}(0)$  son positivos para estos sistemas, es decir, no se produce segregación de disolvente. Hay que tener en cuenta, por una parte, la proximidad con el punto  $\Theta$ , y por otra que las heterointeracciones repulsivas aumentan aparentemente la calidad del disolvente<sup>87</sup>. La variación de  $P_{\text{homo}}^{-1}(0)$  con la concentración muestra las características de cadenas homopoliméricas por encima de la temperatura crítica<sup>105</sup>, con un mínimo para concentraciones intermedias.  $P_{\text{copo}}(q^*)$  y  $\tau_q$  aumentan para  $\Phi > 0.5$ , indicando claramente la formación de una estructura isotrópica (laminar, tal y como vimos en el Apartado 5.3)<sup>31,88,116</sup>. En cuanto a la magnitud promedio  $\langle Q_1 \rangle$ , relacionada con la anisotropía en la distribución espacial de masa, se observa un aumento al alcanzarse la estructura laminar, mientras que para  $\langle Q_2 \rangle$  no se observa ninguna variación. Para terminar señalaremos que los valores de el factor de forma para el caso en el que contrasta uno de los bloques,  $S_K^{-1}(0)$  (con  $K=A,B$ ), son próximos a cero o negativos en los sistemas con estructura laminar, lo que significa que estos bloques han sufrido agregación por separado, en este caso formando las estructuras laminares.

$\frac{\epsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\epsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$P_{\text{homo}}^{-1}(0)$	$\frac{P_{\text{copo}}(q^*)}{\Phi}$	$q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$	$S_B^{-1}(0)$	$S_A^{-1}(0)$	$\tau_q$	$\langle Q_1 \rangle$
0.3	0.3	0.11	0.461	10.66	1.93	1.078	1.095	10	0.63
		0.22	0.427	16.43	1.86	0.648	0.495	10	0.59
		0.26	0.445	17.43	1.79	0.410	0.405	20	0.61
		0.38	0.598	26.80	1.65	0.250	0.242	30	0.58
		0.51	0.721	42.79	1.67	0.044	0.043	170	0.68
		0.75	1.894	324.5	1.62	-0.058	-0.013	2820	0.85
0.2	0.4	0.037	1.025	9.80	1.90	2.197	3.024	10	0.65
		0.11	0.496	11.2	1.90	0.696	1.337	10	0.64
		0.22	0.373	15.60	1.83	0.154	0.459	20	0.60
		0.26	0.365	16.72	1.75	-0.015	0.511	20	0.63

Tabla 5.11

⇒

$\frac{\epsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\epsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$P_{\text{homo}}^{-1}(0)$	$\frac{P_{\text{copo}}(q^*)}{\Phi}$	$q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$	$S_B^{-1}(0)$	$S_A^{-1}(0)$	$\tau_q$	$\langle Q_l \rangle$
0.2	0.4	0.38	0.438	34.04	1.65	-0.045	0.396	50	0.61
		0.44	0.481	48.11	1.63	-0.222	0.380	130	0.67
		0.51	0.548	56.71	1.55	-0.158	0.208	130	0.63
		0.75	1.584	65.94	1.45	-0.199	-0.138	>5000	1.44
0.0	0.6	0.037	0.458	10.8	1.92	0.0080	3.680	10	0.72
		0.73	0.376	15.2	1.79	-0.125	2.166	20	0.66
		0.11	0.140	25.6	1.64	-0.237	1.549	30	0.68
		0.18	0.136	52.0	1.58	-0.479	1.195	110	0.69
		0.18	0.136	52.0	1.58	-0.479	1.195	110	0.69
		0.22	0.117	92.4	1.52	-0.500	0.939	160	0.65
		0.26	0.163	109	1.56	-0.517	0.828	420	0.75
		0.38	0.636	139	1.50	-0.421	0.739	1890	0.78
		0.44	0.781	412	1.59	-0.171	0.202	3110	0.98
		0.51	0.693	396	1.51	-0.427	0.087	>5000	1.29
0.62	0.741	D	1.66	-0.222	0.111	>5000	1.66		
0.75	0.836	517	1.67	-0.026	-0.036	780	0.95		

Tabla 5.11. Cantidades relacionadas con las distintas Funciones de Dispersión Colectivas para el caso de cadena copolimérica en disolventes no selectivos y selectivos con  $\bar{\epsilon}/k_B T = 0.3$ .

### 5.6.2 Disoluciones en Disolventes Selectivos con Interacción Media Correspondiente a la Región $\Theta$ .

En el resto de los sistemas estudiados, fijamos unas condiciones en las que el disolvente es de mejor calidad para los monómeros de tipo A. Consideramos por ello en primer lugar unos parámetros de interacción  $\varepsilon_{AA}/k_B T = 0.2$ ,  $\varepsilon_{BB}/k_B T = 0.4$  y  $\varepsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  (Tablas 5.8 a 5.11). A partir de las propiedades conformacionales para las cadenas individuales, se observa que se produce un incremento de  $\langle S^2 \rangle$ ,  $\langle G^2 \rangle$  y  $\gamma$  a concentraciones menores que en el sistema estudiado en el apartado anterior (concretamente a  $\Phi = 0.38 - 0.44$ ). Tal y como cabría esperar los bloques de tipo A muestran mayores dimensiones,  $\langle R_{g,A}^2 \rangle > \langle R_{g,B}^2 \rangle$ , aunque la diferencia disminuye en los sistemas más concentrados.

Los números promedio de interacciones revelan una brusca disminución de  $r_{AB}$  con respecto al caso del disolvente no selectivo. De nuevo, esta disminución no es tan significativa para los sistemas más concentrados.  $d_{AB}$  y  $p_{AB}$  muestran un comportamiento más próximo al de disolventes no selectivos, aunque se puede observar que la disminución comienza en sistemas más diluidos. La diferencia  $s_A - s_B$  es pequeña para los sistemas diluidos, pero que se hace significativamente mayor para las concentraciones más altas. Igualmente puede observarse que  $s_B$  no varía mucho al aumentar la concentración, excepto para el sistema de concentración más alta.

Los resultados de  $P_{\text{homo}}^{-1}(0)$  no nos indican segregación del disolvente ( $\bar{\varepsilon}/k_B T$  es el mismo que en el caso de disolvente no selectivo estudiado en el apartado anterior). Los valores de  $P_{\text{copo}}(q^*)$  muestran un fuerte incremento para concentraciones mayores que  $\Phi = 0.38$ , aunque no tan grandes como en el caso de disolvente no selectivo. Por tanto, estos resultados pueden corresponder a micelas asimétricas.  $\tau_q$  aumenta moderadamente en la misma región y muestra un aumento mucho más importante a concentraciones

mucho mayores, para las que se espera anisotropía global. Sin embargo,  $\langle Q_1 \rangle$  solo aumenta para la concentración más alta; por consiguiente, parece que este aumento debe asociarse únicamente con anisotropía global. Finalmente  $S_B^{-1}(0)$  toma valores negativos para sistemas relativamente diluidos, mientras  $S_A^{-1}(0)$  se mantiene claramente positiva, excepto para  $\Phi = 0.75$ . Todas estas características sugieren, en nuestra opinión, una agregación inicial de las unidades B formando el núcleo de micelas (para  $\Phi = 0.26$ ). Estas micelas están en equilibrio con cadenas aisladas como ha sido observado en otros trabajos anteriores<sup>118</sup>.

Para  $\Phi \geq 0.38$  observamos una clara anisotropía al adoptar las micelas formas no simétricas (elipsoides). Podemos asociar, por tanto, el alargamiento de las cadenas con micelas asimétricas. De todos modos, tan sólo encontramos claros indicios de una estructura de microfase ordenada (incremento de  $\langle Q_1 \rangle$ ) para la concentración más alta. El incremento simultáneo de  $s_B$  junto con los valores negativos de  $S_A^{-1}(0)$  para este sistema indican que la microfase no incluye núcleos de un tipo particular de unidad (como los que hay presentes en estructuras ordenadas diferentes a las láminas).

El siguiente sistema estudiado, también con  $\bar{\epsilon}/k_B T = 0.3$ , con los parámetros de interacción  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.0$ ,  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.6$  y  $\epsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  representa el caso en que el disolvente es bueno para los eslabones de tipo A y muy malo para los de tipo B (para  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.6$ ,  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.6$  y  $\epsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  recordemos que se produce segregación del disolvente). En la Figura V-4 se recogen algunas de las propiedades calculadas para este sistema (el de diferencia más extrema entre los parámetros de interacción de los simulados).

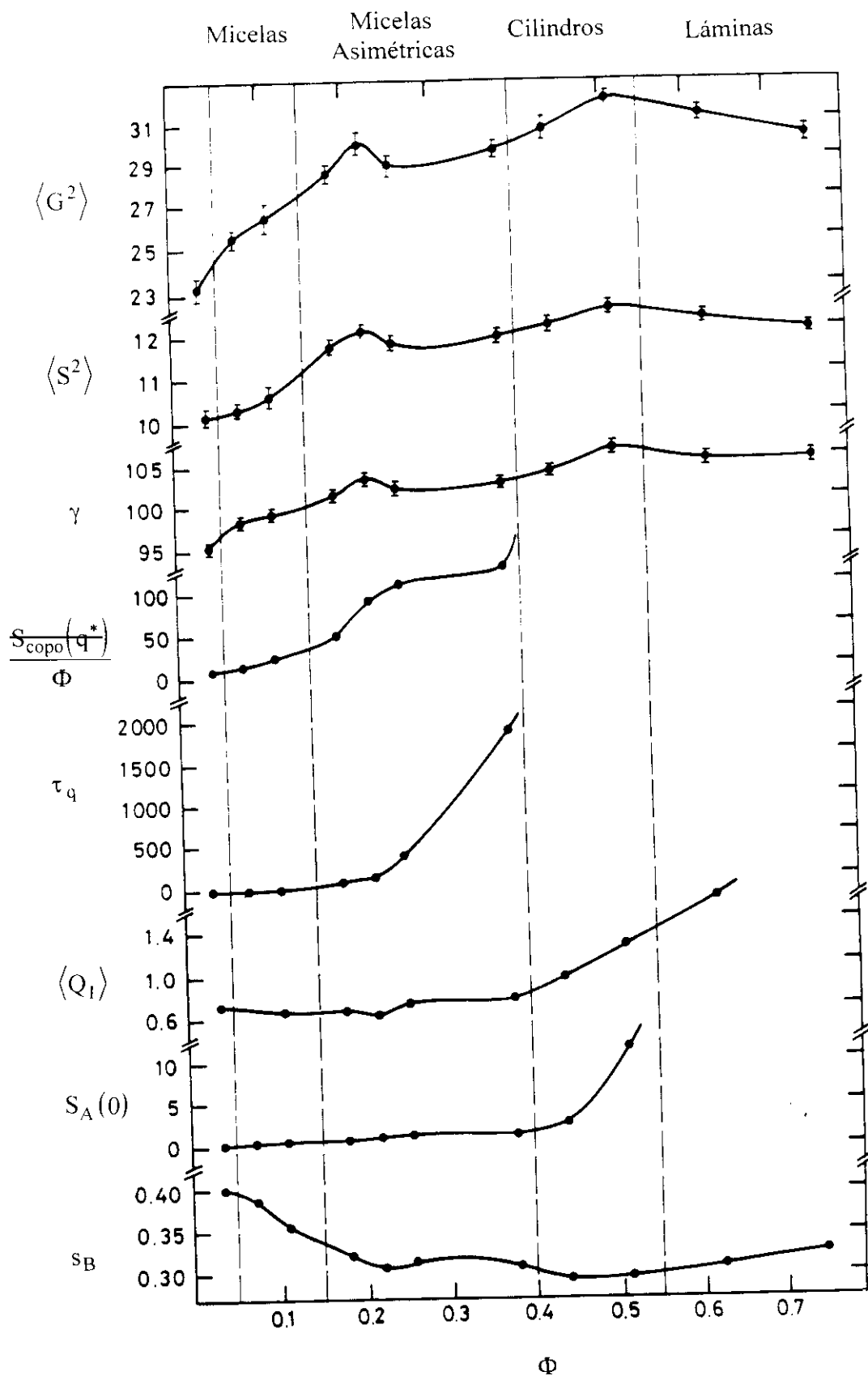


Figura V-4. Comportamiento de propiedades diferentes frente a la concentración para el sistema con  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.0$ ,  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.6$  y  $\epsilon_{AB}/k_B T = 0.0$ . Se han marcado los cambios asociados con transiciones mediante líneas verticales.



El alargamiento de las cadenas es apreciable incluso para los sistemas más diluidos,  $\Phi = 0.07$ , aunque en este caso las dimensiones de este sistema son menores que los dos casos anteriores en la misma concentración. En este sistema diluido, el bloque B adquiere una conformación muy compacta, tal y como muestran los valores de  $\langle R_{g,B}^2 \rangle$  (Tabla 5.8). Las dimensiones del bloque B aumentan cuando este se incluye en una micela o en una microestructura donde sus propiedades corresponderían a las del estado fundido.

El número de interacciones promedio (Tablas 5.9 y 5.10) confirma la existencia de comportamientos muy distintos para las unidades A y B. Las interacciones de las unidades B con el disolvente inicialmente disminuyen con la concentración (al evitarse en las agregaciones dentro de la misma cadenas este tipo de contactos) hasta alcanzar un valor constante que nos indica la presencia de núcleos. Sin embargo, los contactos de las unidades A con el disolvente y el alargamiento de las cadenas se ven favorecidos al aumentar la concentración. Los valores de  $P_{\text{homo}}^{-1}(0)$  (Tabla 5.11) indican que no se produce segregación del disolvente en ninguna concentración.  $P_{\text{copo}}(q^*)$  alcanza valores elevados para  $\Phi = 0.18$ . Como discutimos en párrafos anteriores esto puede asociarse con anisotropías locales importantes. Para la misma concentración se observan un aumento de  $\tau_q$ , que se hace muy importante para  $\Phi = 0.38 - 0.44$ .  $\langle Q_1 \rangle$  muestra un aumento apreciable para  $\Phi = 0.44$ . De nuevo, los valores más altos de este promedio están claramente asociados con anisotropías globales.  $S_B^{-1}(0)$  se hace negativo para  $\Phi = 0.07$ , pero  $S_A^{-1}(0)$  es siempre positivo excepto para la concentración más alta. Estos datos son indicativos de la formación de micelas en sistemas relativamente diluidos,  $\Phi = 0.07$ , estas micelas se hacen asimétricas para  $\Phi = 0.18$ . El aumento de  $\langle Q_1 \rangle$  para  $\Phi = 0.44$  sugiere la transición a una microfase ordenada de estructuras cilíndricas. La presencia de núcleos de unidades B, indicados por  $s_B$  constante y valores positivos de  $S_A^{-1}(0)$ , no es compatible con la presencia de láminas, a lo largo del intervalo de

concentraciones hasta  $\Phi = 0.51$ , pero para la concentración más alta, los datos indican la existencia de una estructura laminar.

### 5.6.3 Otras Disoluciones en Disolventes Selectivos, con Interacción Media Correspondiente con un Mal Disolvente.

Finalmente se estudiaron algunos casos de otros dos sistemas con diferentes parámetros de interacción. En el primero de ellos, con  $\varepsilon_{AA}/k_B T = 0.275$ ,  $\varepsilon_{BB}/k_B T = 0.6$  y  $\varepsilon_{AB}/k_B T = 0.0$ ; se trata de un disolvente  $\Theta$  para los eslabones de tipo A y un disolvente de muy baja calidad termodinámica para los de tipo B. En esta ocasión, se observa la formación de micelas a concentraciones similares a las del último de los casos analizados en el Apartado 5.6.2 (que será nuestra referencia para estos sistemas) tal y como lo indican los valores negativos de  $S_B^{-1}(0)$ , a pesar de la menor diferencia en la calidad de disolvente para los dos bloques. No se observa que se produzca segregación del disolvente, aunque los valores de  $S_{\text{homo}}^{-1}(0)$  en algunas concentraciones son muy cercanos a cero. La transición a una estructura ordenada con microestructuras cilíndricas viene caracterizada por un aumento de  $\langle Q_1 \rangle$ , que se observa ya en las concentraciones menores. Como ocurría en los sistemas anteriormente estudiados, un ligero aumento de  $s_B$  y un valor de  $S_A^{-1}(0)$  cercano a cero para la concentración más elevada pueden indicar la formación de estructuras laminares.

También hemos estudiado otros sistemas (tan sólo algunas concentraciones) con el objeto de detectar si se produce segregación de disolvente en valores altos de  $\bar{\varepsilon}/k_B T$ . En el sistema de parámetros de interacción  $\varepsilon_{AA}/k_B T = 0.2$ ,  $\varepsilon_{BB}/k_B T = 0.8$  y  $\varepsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  ( $\bar{\varepsilon}/k_B T = 0.5$ ), no se ha detectado este proceso, en contraste con lo que se obtuvo en el caso de disolventes no selectivos y cadenas de idéntica longitud. En el intervalo de temperaturas en el que se producía la segregación de disolvente para homopolímeros,  $\Phi = 0.22 - 0.52$ , y polímeros en disolventes no selectivos con el mismo

valor de  $\bar{\epsilon}/k_B T$ , se ha observado la formación de micelas. Por tanto, parece que la agregación de cadenas en micelas inhibe la separación de fases macroscópica al igual que ocurría con las estructuras laminares en disolventes no selectivos (Apartado 5.3), pero incluso de una forma más efectiva que en dicho caso. Para las mayores concentraciones se han observado valores altos de  $\langle Q_1 \rangle$ , que se pueden asociar con estructuras cilíndricas. Finalmente, en el sistema de parámetros  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.275$ ,  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.9$  y  $\epsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  se ha observado segregación del disolvente para  $\Phi = 0.38$ . Debe tenerse en cuenta que la precisión para estos sistemas es mucho menor dada la elevada atracción entre unidades que dificulta sensiblemente la termalización del sistema. Por esta razón hemos llevado a cabo varias simulaciones con longitudes de caja distintas para algunos casos. En las Tablas 5.12 a 5.15 presentamos los resultados de las magnitudes que hemos empleado para caracterizar la presencia y tipo de las microestructuras.

$\frac{\epsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\epsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle R_{g,A}^2 \rangle$	$\langle R_{g,B}^2 \rangle$	$\langle G^2 \rangle$	$\gamma$
0.275	0.6	0.037	9.74±0.14	4.51±0.6	3.63±0.5	22.7±0.5	97.2±0.7
		0.073	9.94±0.07	4.59±0.04	3.66±0.04	23.4±0.2	97.9±0.4
		0.11	10.50±0.14	4.57±0.07	3.87±0.07	25.3±0.5	100.0±0.7
		0.11 <sup>b</sup>	10.58±0.09	4.55±0.04	3.84±0.04	25.5±0.4	99.6±0.7
		0.15	10.84±0.08	4.60±0.04	3.89±0.04	26.4±0.3	101.0±0.4
		0.15 <sup>a</sup>	11.01±0.11	4.59±0.05	3.87±0.04	26.9±0.3	101.1±0.5
		0.18	11.4±0.2	4.69±0.11	4.02±0.08	28.3±0.3	102.2±0.5
		0.22	11.11±0.08	4.59±0.04	3.97±0.05	27.3±0.3	102.2±0.3
		0.38	11.56±0.15	4.56±0.07	4.16±0.07	28.8±0.5	103.2±0.5
		0.51	12.5±0.2	4.70±0.12	4.37±0.11	32.0±0.5	105.0±0.5
		0.75	12.56±0.15	4.56±0.08	4.43±0.07	32.3±0.3	105.1±0.4
0.2	0.8	0.26	11.6±0.2	4.78±0.02	3.85±0.04	29.0±0.7	103.9±1.2
		0.38	11.63±0.11	4.67±0.04	4.03±0.05	29.1±0.4	103.9±0.4
		0.51	12.33±0.08	4.73±0.03	4.19±0.04	31.5±0.3	106.0±0.6
0.275	0.9	0.38	11.63±0.14	4.68±0.03	3.99±0.05	29.2±0.5	104.4±0.9
		0.51	11.70±0.11	4.51±0.04	4.10±0.03	29.6±0.4	104.5±0.4

Tabla 5.12. Promedios de distintas magnitudes relacionadas con las dimensiones de las cadenas, para los sistemas en disolvente selectivo con  $\bar{\epsilon}/k_B T > 0.3$ . Se han considerado en algunos casos distintos tamaños de caja: a)  $L=20$ , b)  $L=30$ .

$\frac{\varepsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\varepsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$r_{AB}$	$d_{AB}$	$s_A$	$s_B$
0.275	0.6	0.037	0.17±0.05	0.17±0.05	0.4537±0.0008	0.399±0.003
		0.073	0.21±0.03	0.168±0.015	0.4618±0.0012	0.382±0.006
		0.11	0.21±0.02	0.145±0.014	0.4682±0.0006	0.351±0.010
		0.15	0.23±0.02	0.139±0.008	0.476±0.002	0.335±0.007
		0.18	0.24±0.02	0.120±0.006	0.4898±0.0008	0.321±0.005
		0.22	0.270±0.010	0.127±0.005	0.4998±0.0014	0.320±0.004
		0.38	0.387±0.009	0.1174±0.0014	0.5588±0.0010	0.320±0.004
		0.51	0.488±0.008	0.100±0.003	0.625±0.002	0.333±0.005
0.2	0.8	0.26	0.187±0.004	0.092±0.003	0.5354±0.0014	0.2432±0.0014
		0.38	0.269±0.005	0.095±0.002	0.5913±0.0006	0.2468±0.0015
		0.51	0.381±0.015	0.100±0.002	0.660±0.002	0.248±0.004
0.275	0.9	0.38	0.289±0.006	0.082±0.002	0.557±0.002	0.229±0.002
		0.51	0.416±0.006	0.091±0.002	0.574±0.002	0.247±0.003

Tabla 5.13. Magnitudes relacionadas con los números promedio de interacciones A-A, B-B, A-B, A-s o B-s para el caso de cadena copolimérica en disolvente selectivo con  $\bar{\varepsilon}/k_B T > 0.3$ .

$\frac{\varepsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\varepsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$P_A$	$P_B$	$P_{AB}$
0.275	0.6	0.037	0.29±0.04	1.7±0.2	0.18±0.03
		0.073	0.34±0.03	1.60±0.12	0.16±0.02
		0.11	0.397±0.012	1.92±0.15	0.169±0.008
		0.15	0.415±0.008	1.81±0.08	0.154±0.008
		0.18	0.415±0.008	1.76±0.03	0.130±0.003
		0.22	0.411±0.008	1.52±0.03	0.123±0.002
		0.38	0.413±0.004	1.15±0.02	0.0939±0.0010
		0.51	0.4465±0.002	0.993±0.012	0.0812±0.0012
		0.75	0.4835±0.0012	0.8272±0.0012	0.0799±0.0008
0.2	0.8	0.26	0.342±0.006	1.832±0.008	0.100±0.005
		0.38	0.374±0.004	1.387±0.012	0.084±0.002
		0.51	0.438±0.003	1.148±0.012	0.0790±0.0015
0.275	0.9	0.38	0.472±0.007	1.539±0.007	0.081±0.002
		0.51	0.475±0.004	1.147±0.008	0.0833±0.0015

Tabla 5.14. Magnitudes relacionadas con los números promedio de interacciones A-A, B-B, A-B, A-s o B-s para el caso de cadena copolimérica en disolvente selectivo con  $\bar{\varepsilon}/k_B T > 0.3$ .

$\frac{\varepsilon_{AA}}{k_B T}$	$\frac{\varepsilon_{BB}}{k_B T}$	$\Phi$	$P_{\text{homo}}^{-1}(0)$	$\frac{P_{\text{copo}}(q^*)}{\Phi}$	$q^* \langle S^2 \rangle^{1/2}$	$S_B^{-1}(0)$	$S_A^{-1}(0)$	$\tau_q$	$\langle Q_1 \rangle$
0.275	0.6	0.037	0.788	11.87	1.85	0.833	3.149	20	0.74
		0.073	0.272	16.35	1.81	-0.454	1.655	30	0.67
		0.11	0.162	27.15	1.61	-0.652	0.819	50	0.70
		0.15	0.033	39.69	1.62	-0.774	0.628	90	0.71
		0.18	0.055	49.18	1.59	-0.611	0.390	180	0.73
		0.22	0.117	50.64	1.55	-0.448	0.358	510	0.81
		0.38	0.163	243.2	1.56	-0.327	0.220	2500	0.91
		0.51	0.216	556.8	1.56	-0.426	0.0723	>5000	1.29
0.2	0.8	0.26	0.171	9.35	1.76	-0.869	0.935	430	0.66
		0.38	0.185	D	1.63	-0.472	0.639	3790	0.63
		0.51	0.113	D	1.54	-0.302	-0.014	>5000	1.49
0.275	0.9	0.38	-0.046	D	1.68	-0.252	0.480	>5000	1.19
		0.51	0.125	D	1.60	-0.441	0.070	>5000	1.95

Tabla 5.15. Cantidades relacionadas con las distintas Funciones de Dispersión Colectivas para el caso de cadena copolimérica en disolvente selectivo con  $\bar{\varepsilon}/k_B T = 0.3$ . La D indica divergencia en el valor de  $P_{\text{copo}}(q^*)/\Phi$ .

Finalmente, puede observarse en la Figura V-5 que la posición del pico de  $P_{\text{copo}}(q^*)$ ,  $q^* \tilde{R}_g$  disminuye al aumentar la variable de escalado  $\Phi \bar{\varepsilon}/k_B T$  y lo hace más deprisa con valores mayores de  $\Delta \varepsilon$  (la diferencia entre los parámetros de interacción).

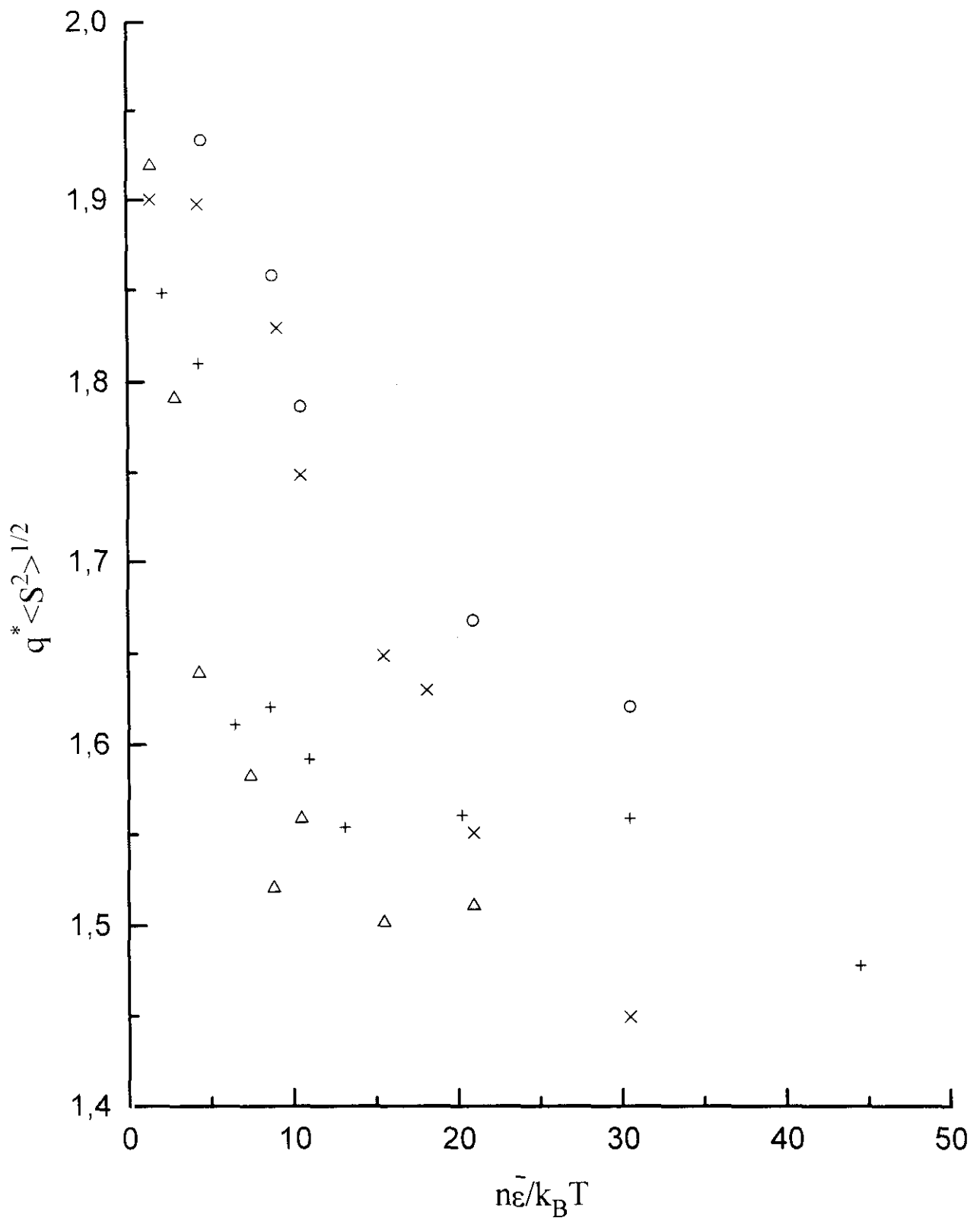


Figura V-5. Posición del pico de  $P_{\text{copo}}(q^*)$  frente a  $\bar{\epsilon}/k_B T$  para distintos sistemas: (O) sistema con  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.3$  y  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.3$ ; (x) sistema con  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.2$  y  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.4$ ; ( $\Delta$ ) sistema con  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.0$  y  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.6$ ; (+) sistema con  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.275$  y  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.6$ . Para sistemas de concentración  $\Phi = 7.33 \times 10^{-3} n$ .



#### 5.6.4 Imágenes de Algunas Microestructuras.

Las Figuras V-6 a V-9 muestran instantáneas de configuraciones<sup>89.104.120</sup> correspondientes a algunos sistemas representativos. Así en la figura V-6 observamos un sistema con sólo una ligera agregación de cadenas.

La Figura V-7 (con un tamaño de caja mayor) contiene micelas bien definidas coexistiendo con algunas cadenas libres.

La Figura V-8 muestra un ejemplo de estructura cilíndrica. Puede observarse claramente que una interfase cerrada que atraviesa la caja de simulación. Nuestra elección del tamaño de caja, impuesta por limitaciones prácticas de computación, no es suficiente para caracterizar el tipo de empaquetamiento, asociado con las microfases cilíndricas.

Finalmente presentamos en la Figura V-9 un sistema con estructura laminar. en este caso se puede observar dos interfases separadas que se extienden más allá de la caja de simulación a lo largo de ejes perpendiculares. La aparición de todos estos sistemas es consistente con el análisis cuantitativo de propiedades descritas en apartados anteriores.

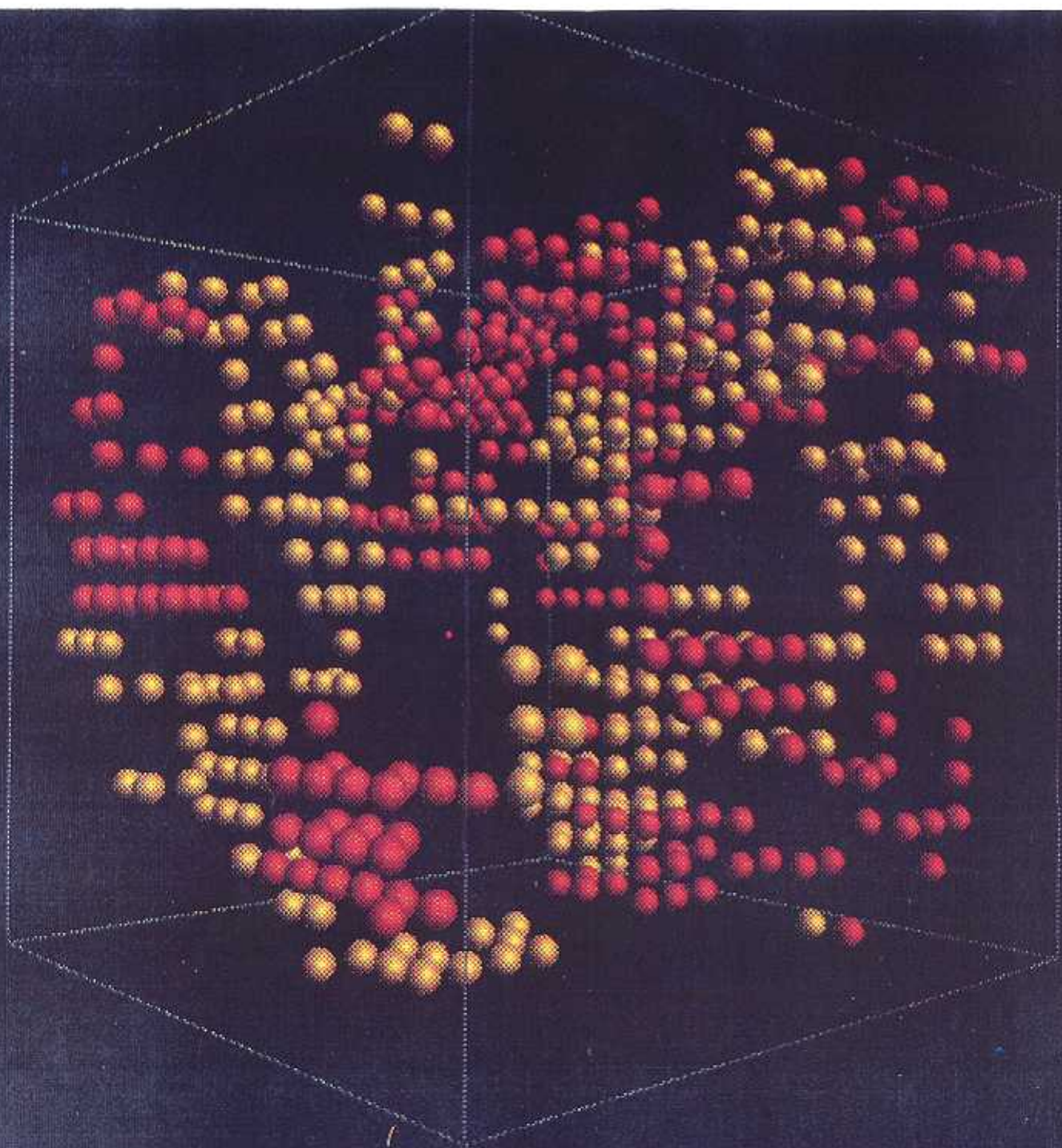


Figura V-6. Configuración de un sistema con  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.2$ ,  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.4$ ,  $\epsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  y  $\Phi = 0.11$  ( $N=36$ ). Unidades de A en amarillo y las de B en rojo.



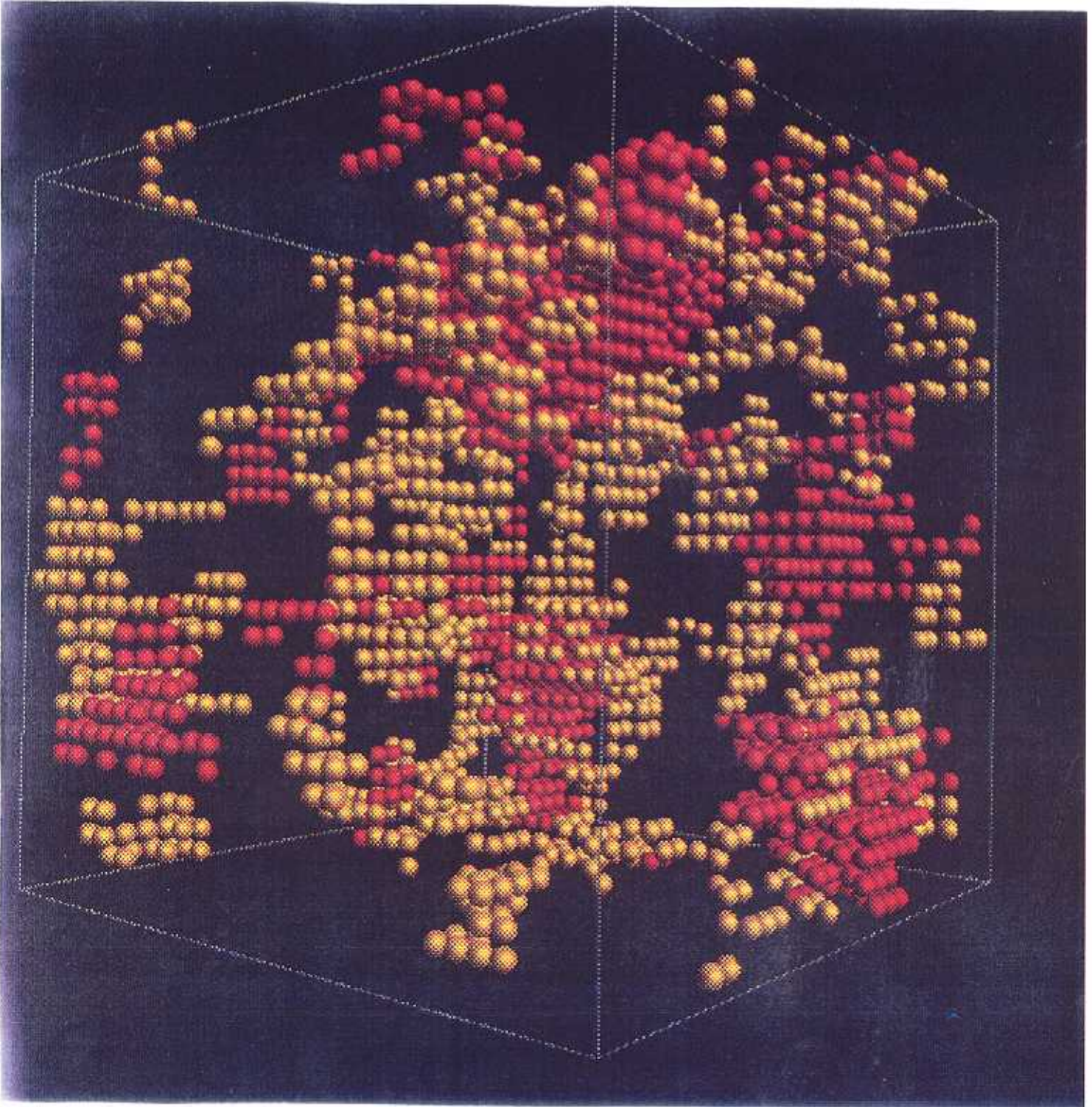


Figura V-7. Configuración de un sistema con  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.275$ ,  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.6$ ,  $\epsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  y  $\Phi = 0.11$  ( $N=36$ ). Unidades de A en amarillo y las de B en rojo.



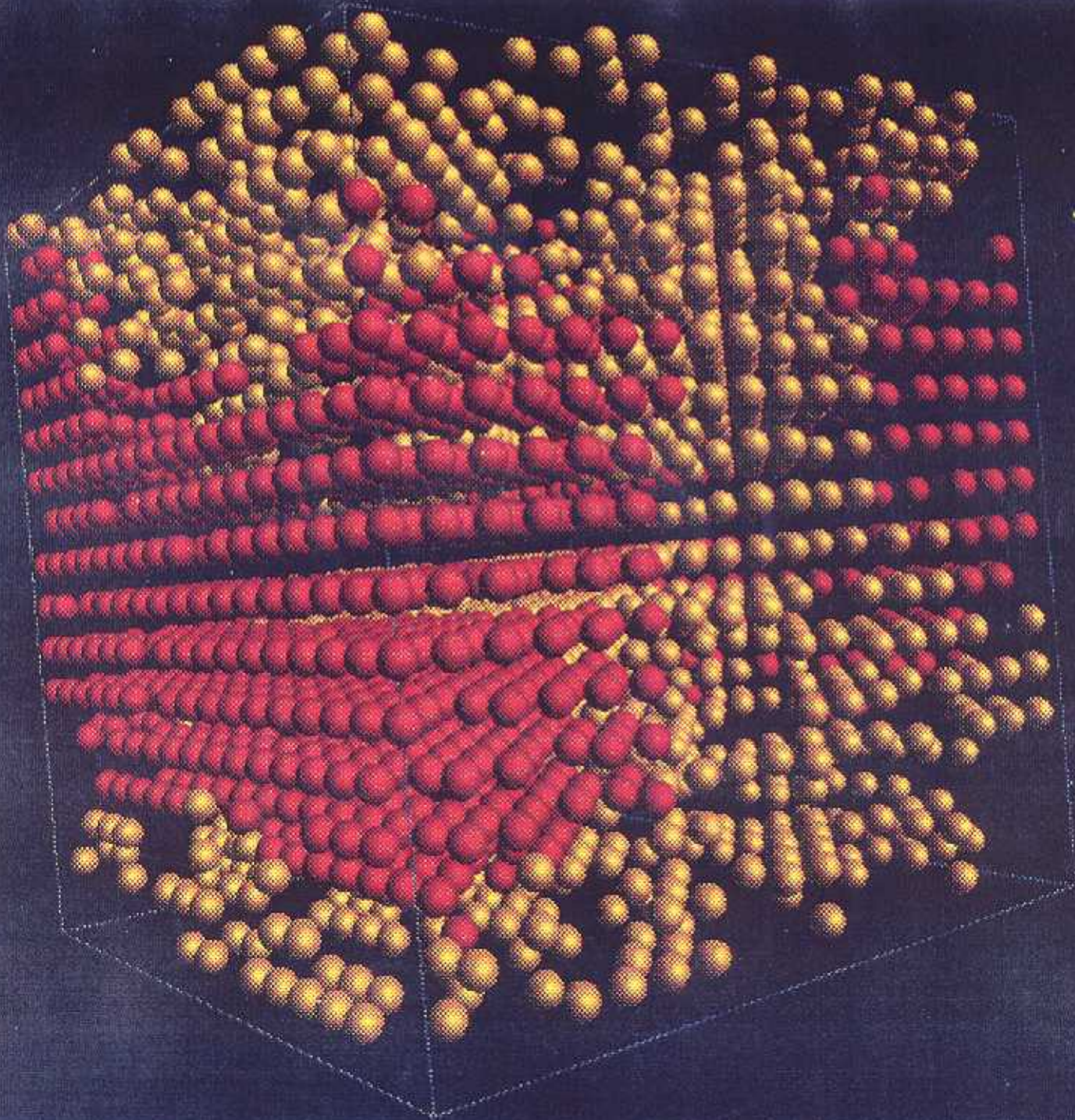


Figura V-8. Configuración de un sistema con  $\epsilon_{AA}/k_B T = 0.2$ ,  $\epsilon_{BB}/k_B T = 0.8$ ,  $\epsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  y  $\Phi = 0.51$  ( $N=36$ ). Unidades de A en amarillo y las de B en rojo.



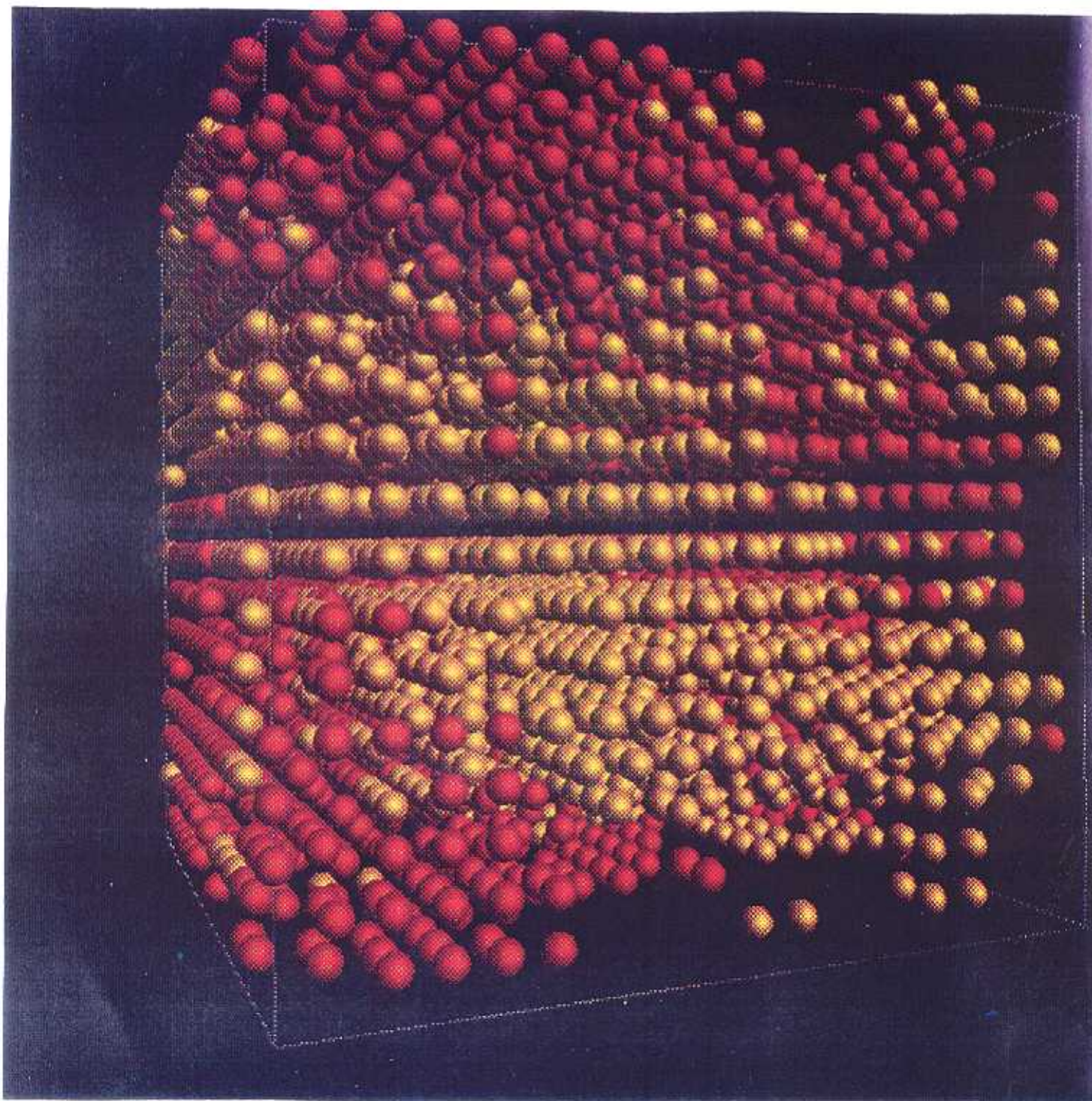


Figura V-9. Configuración de un sistema con  $\varepsilon_{AA}/k_B T = 0.2$ ,  $\varepsilon_{BB}/k_B T = 0.4$ ,  $\varepsilon_{AB}/k_B T = 0.0$  y  $\Phi = 0.51$  ( $N=36$ ). Unidades de A en amarillo y las de B en rojo.

**6. Dispersión de Radiación Dinámica de Copolímeros Dibloque Lineales.**

## 6.1 Sistemas de Copolímeros de Dibloque Monodispersos.

Hemos obtenido las funciones de dispersión estática y dinámica para disoluciones diluidas y semidiluidas de un cadena lineal de dibloque A-B en un buen disolvente (parámetros de interacción  $\varepsilon_{AA}/k_B T = \varepsilon_{BB}/k_B T = \varepsilon_{AB}/k_B T = 0.0$ ), considerando que este tiene un factor de contraste intermedio entre el de los dos bloques, caso del disolvente no refractivo (Apartado 2.3.1). La dispersión elástica puede ser empleada de manera eficaz en la caracterización experimental de la formación de agregados o mesofases (cilindros, láminas,...) en sistemas de muchas cadenas<sup>121</sup>. La dispersión dinámica de radiación es una herramienta muy útil para estudiar la dinámica de las cadenas en estos sistemas. Así, de las experiencias en sistemas diluidos se puede obtener la función de dispersión dinámica de una cadena  $P(\mathbf{q},t)$ . Igualmente se puede estudiar mediante dispersión de neutrones en sistemas de muchas cadenas en las que unas pocas están marcadas isotópicamente.

La teoría de respuesta lineal basada en la aproximación de fase aleatoria predice que  $P(\mathbf{q},t)$  es en general la suma de dos funciones exponenciales del tiempo<sup>12-13,122-124</sup>. Las dos contribuciones se interpretan como un modo cooperativo y otro interdifusivo. Para el conjunto de factores de contraste asignado a nuestro sistema (con un factor de contraste para el disolvente intermedio entre el de los dos eslabones, esto es, con un disolvente isorrefractivo), la intensidad de luz dispersada para valores de  $q$  pequeños es cero, de modo que la representación de  $P(\mathbf{q},t=0)$  frente a  $q$  muestra un máximo<sup>10</sup>. La teoría muestra que el modo cooperativo tiene intensidad cero para disolventes no refractivos y, por tanto, no contribuye a la dispersión total. Por otra parte, la aplicación a este caso de la teoría antes mencionada, muestra que  $P(\mathbf{q},t)$  es una función monoexponencial del tiempo en el intervalo de valores de  $q$  pequeños e intermedios, en el que se localiza el máximo de intensidad total. Además, la aplicación del desarrollo teórico utilizado previamente por Pecora<sup>48-49</sup> muestra que este único modo exponencial se caracteriza por un

exponente que es la suma de dos contribuciones, dependiendo del coeficiente de difusión traslacional de la cadena y su primer tiempo de relajación interna<sup>16</sup>. Esta conclusión sigue siendo válida cuando se introducen interacciones de volumen excluido, describiendo el comportamiento de una cadena polimérica en un buen disolvente. Hasta ahora, no ha podido establecerse con claridad la relación de este desarrollo teórico con la teoría de respuesta lineal, por lo que este problema será analizado también en el presente capítulo.

### 6.1.1 Resultados para Homopolímeros.

Obtenemos la función de dispersión intermedia dinámica para una cadena individual a partir de la Ecuación 4.45. En la Figura VI-1 mostramos la representación reducida y normalizada de la función de dispersión obtenida para el caso del homopolímero, esto es, en el caso en el que los factores de contraste se fijan a 1 excepto para el disolvente, cuyo factor de contraste es cero.

Las funciones de dispersión dinámica se representan en función de  $x$  (ya definida) y de

$$\frac{t}{T_R} \equiv D_t q^2 t \equiv \frac{(k_B T D^* / \zeta) x t}{\langle S^2 \rangle} \quad 6.1$$

donde  $T_R$  describe la escala de tiempos relacionada con el coeficiente de difusión traslacional.



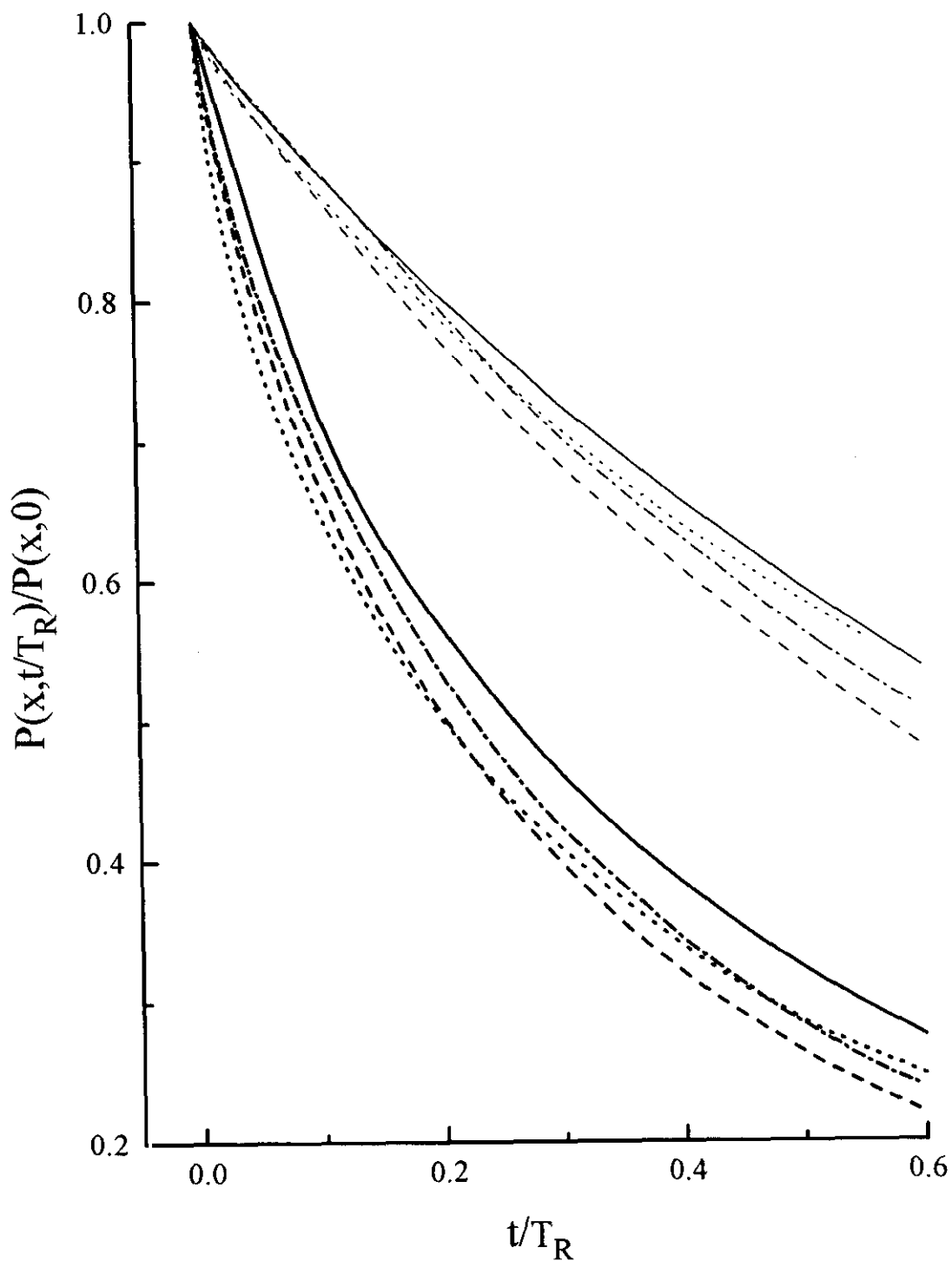


Figura VI-1. Funciones de dispersión escaladas y normalizadas de cadenas homopoliméricas. Las líneas continuas son los resultados de la Ecuación 2.85; (----), resultados de Monte Carlo para  $N=84$  y  $\Phi=0.0$ ; (····), resultados de Monte Carlo para  $N=84$  y  $\Phi=0.3$ . Líneas delgadas: resultados para  $x=1$ ; líneas gruesas: resultados para  $x=10$ .

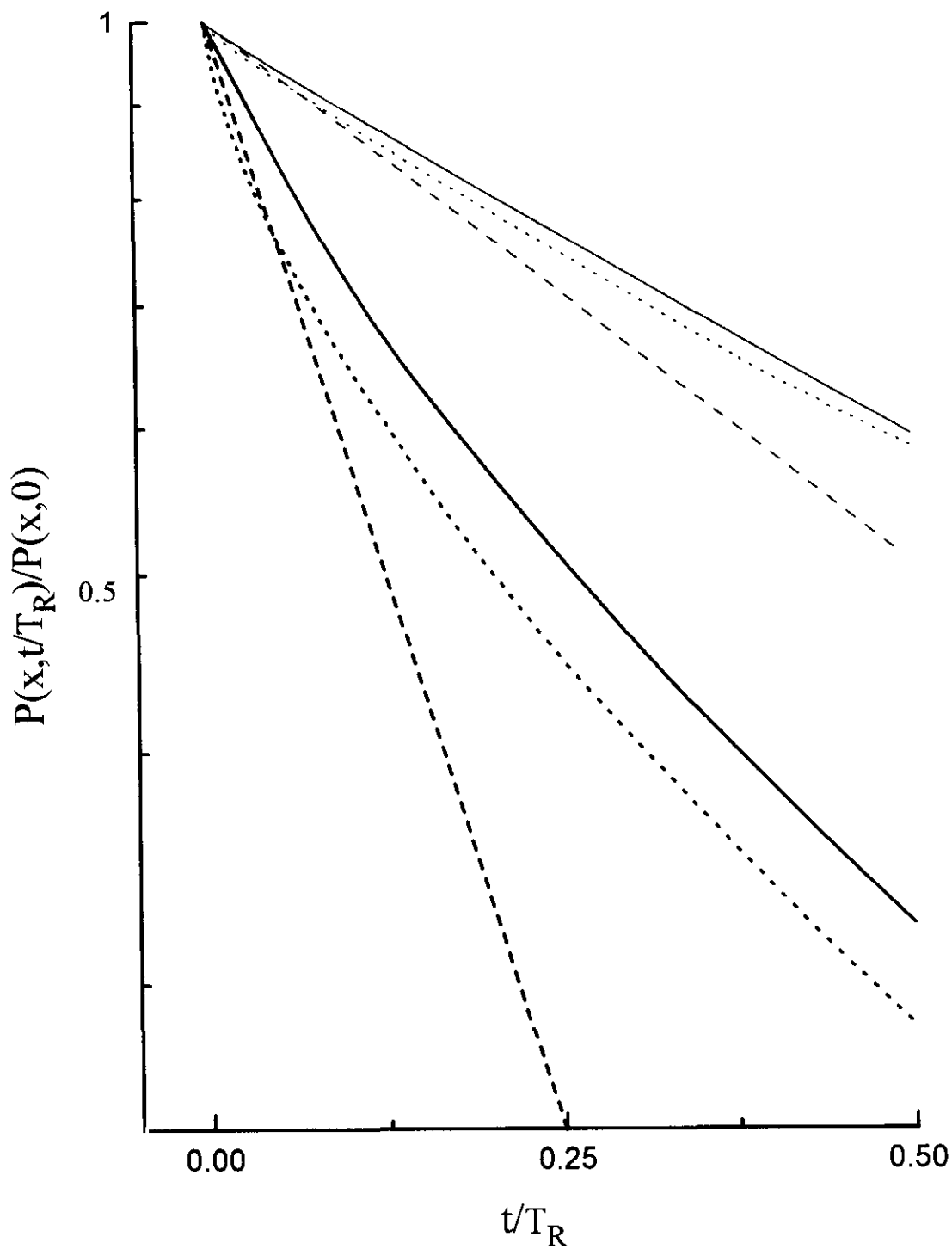


Figura VI-2. Funciones de dispersión escaladas y normalizadas para cadenas homopoliméricas. Las líneas continuas son los resultados para la ecuación 2.85; (---), la predicción para el primer cumulante; (···), los resultados de las simulaciones de Monte Carlo: para  $N=84$  y  $\Phi = 0.3$ . En línea gruesa los datos correspondientes a  $x=1$  y en línea delgada los de  $x=10$ .

Aunque esta función ya ha sido obtenida anteriormente a partir de datos de simulación con el mismo modelo de red<sup>30</sup>, la comparación explícita con resultados obtenidos de la Ecuación 2.85 propuesta por Pecora (con  $h^*=0$ , modelo de Rouse) no había sido realizada previamente. Se puede observar que los resultados teórico y de simulación están próximos tanto para los valores bajos de  $x$  como para los altos.

Las diferencias de los datos correspondientes a los sistemas diluidos con la teoría parecen disminuir para las simulaciones obtenidas con las mayores longitudes de cadena, lo que parece indicar la influencia de efectos de cadena finita. La concordancia es buena, si bien algo peor que la observada en sistemas similares en los que se compara la relajación del vector extremo-extremo en disoluciones diluidas<sup>125</sup>. Se observan las mayores discrepancias con respecto a la teoría en los datos correspondientes a las concentraciones más altas,  $\Phi > \Phi^*$ , donde se aprecia claramente una mayor curvatura. Estas desviaciones con respecto a la teoría de Rouse en sistemas no diluidos son consistentes con las encontradas recientemente en experimentos de dispersión de neutrones spin-echo en muestras en estado fundido<sup>126</sup>. Los datos experimentales fueron interpretados teniendo en cuenta la disminución de las constantes de relajación en comparación con las predicciones de Rouse extendidas más allá de la distancia de entrecruzamiento. En el estudio de la relajación del vector extremo-extremo, relacionado con determinados experimentos de relajación dieléctrica<sup>125</sup>, se han observado también efectos de la concentración que se desvían del comportamiento de Rouse, para disoluciones no diluidas.

La función de dispersión  $P(x)$ ,  $P(x,t=0)$ , depende muy débilmente en la longitud de cadena y de la concentración, y apenas le afecta la introducción de interacciones de volumen excluido, excepto para valores muy elevados de  $x$  pudiendo ser descrita adecuadamente por la ecuación de Debye, Ecuación 2.64. Podemos evaluar el primer cumulante<sup>109</sup> a partir de la Ecuación 2.85, en ausencia de interacciones hidrodinámicas, como

$$\Omega(x) = \frac{Dq^2}{P_N(\bar{x})} \quad 6.2$$

Presentamos las curvas asociadas a los cálculos de los cumulantes en la Figura VI-2, junto con algunas de las curvas que mostramos en la Figura VI-1. Se pueden apreciar importantes diferencias entre las predicciones del cumulante y los resultados de las simulaciones, incluso para las curvas esencialmente monoexponenciales obtenidas para valores moderados de  $x$ . Así, para  $x=1$  estas diferencias se manifiestan en tiempos para los cuales  $P(x,t)$  todavía mantiene un 95% de su valor inicial. Las comparaciones entre los cálculos teóricos del tratamiento de Pecora y los resultados de cumulantes en presencia de interacciones hidrodinámicas<sup>39</sup> muestran que estas diferencias se mantienen, si bien son ligeramente inferiores. En definitiva, se puede deducir de la Figura VI-2 que el comportamiento multiexponencial a elevados valores de  $x$  no es compatible con una descripción de un único cumulante.

### 6.1.2 Resultados para Copolímeros.

Como ya hemos visto en el Capítulo 4 obtenemos la función de dispersión a partir de los datos de simulación para el caso del copolímero también a partir de la Ecuación 4.45, pero fijando  $f_i=1$  para los eslabones de tipo A y  $f_i=-1$  para los eslabones de tipo B. En las Figuras VI-3 y VI-4 representamos la función de dispersión total para los distintos  $N$  y  $\Phi$  simulados, comparándola a la vez con la predicción teórica para una cadena gaussiana de copolímero de longitud infinita<sup>10</sup>, dada por la Ecuación 2.65.

Los datos correspondientes a sistemas diluidos con diferentes longitudes de cadena (Figura VI-3) concuerdan con la predicción teórica excepto para los valores de  $x$  más elevados, donde la dispersión local de cada unidad polimérica contribuye por separado. Variando la concentración (Figura VI-4) se observan diferencias en la intensidad del máximo. Todos los datos de simulación de los sistemas diluidos en las proximidades del

máximo se encuentran sistemáticamente por encima de la curva teórica. Esto se debe a las características no gaussianas de las cadenas generadas en la simulación de Monte Carlo, que, como hemos descrito, contienen efectos de volumen excluido.

Se han observado efectos similares de volumen excluido en otros tipos de simulaciones en condiciones de buen disolvente (dinámica Browniana<sup>16</sup>). Nuestros resultados también son consistentes con cálculos recientes de la teoría de Grupos de Renormalización<sup>127</sup> que predicen que el volumen excluido produce un máximo superior al obtenido con el modelo de cadena gaussiano. Como las interacciones de volumen excluido se apantallan al aumentar la concentración<sup>15,27</sup>, la curva teórica muestra una mejor concordancia con los datos obtenidos a mayor concentración.

Las funciones de dispersión dinámicas muestran una débil dependencia con  $N$ , como se puede apreciar en la Figura VI-5 para dos valores distintos de  $x$ . En la misma Figura comparamos con resultados teóricos obtenidos a partir de la Ecuación 2.85 con  $h^*=0$  (ausencia de interacciones hidrodinámicas, consistente con nuestras simulaciones de Monte Carlo), que presentan una buena concordancia con nuestros datos. Podemos concluir que la expresión de Pecora modificada con los factores de contraste de las unidades es capaz de reproducir los datos de simulación de cadenas copoliméricas en buen disolvente. Dicha expresión ha mostrado también un buen acuerdo con otros modelos de simulación, como el de Dinámica Browniana<sup>16</sup> (incluyendo en este caso interacción hidrodinámica). Las mayores discrepancias con la teoría de Rouse aparecen en los sistemas no diluidos para valores de  $x$  altos. Así mismo se observan efectos debidos a la concentración no concordantes con la dinámica de Rouse como ocurre en el caso de homopolímeros.

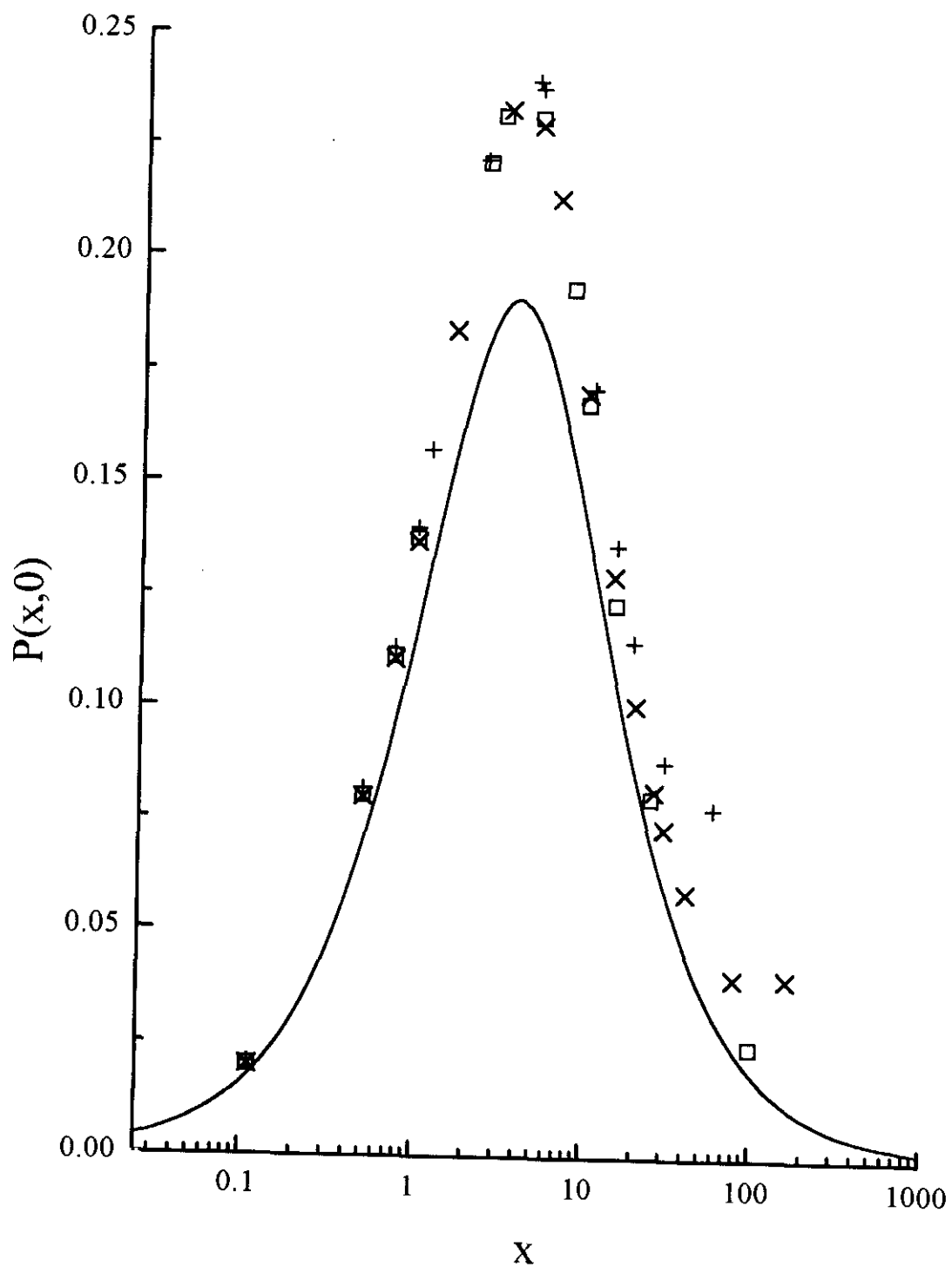


Figura VI-3. Intensidad total dispersada para una cadena copolimérica de dibloque en un disolvente no refractivo. La línea continua es el resultado teórico para una cadena de copolímero infinitamente larga (Ecuación 2.65); el resto son resultados para sistemas diluidos de distintas longitudes de cadena simulados: (+)  $N=18$  y  $\Phi=0.0$ ; ( $\times$ )  $N=36$  y  $\Phi=0.0$ ; ( $\square$ )  $N=84$  y  $\Phi=0.0$ .

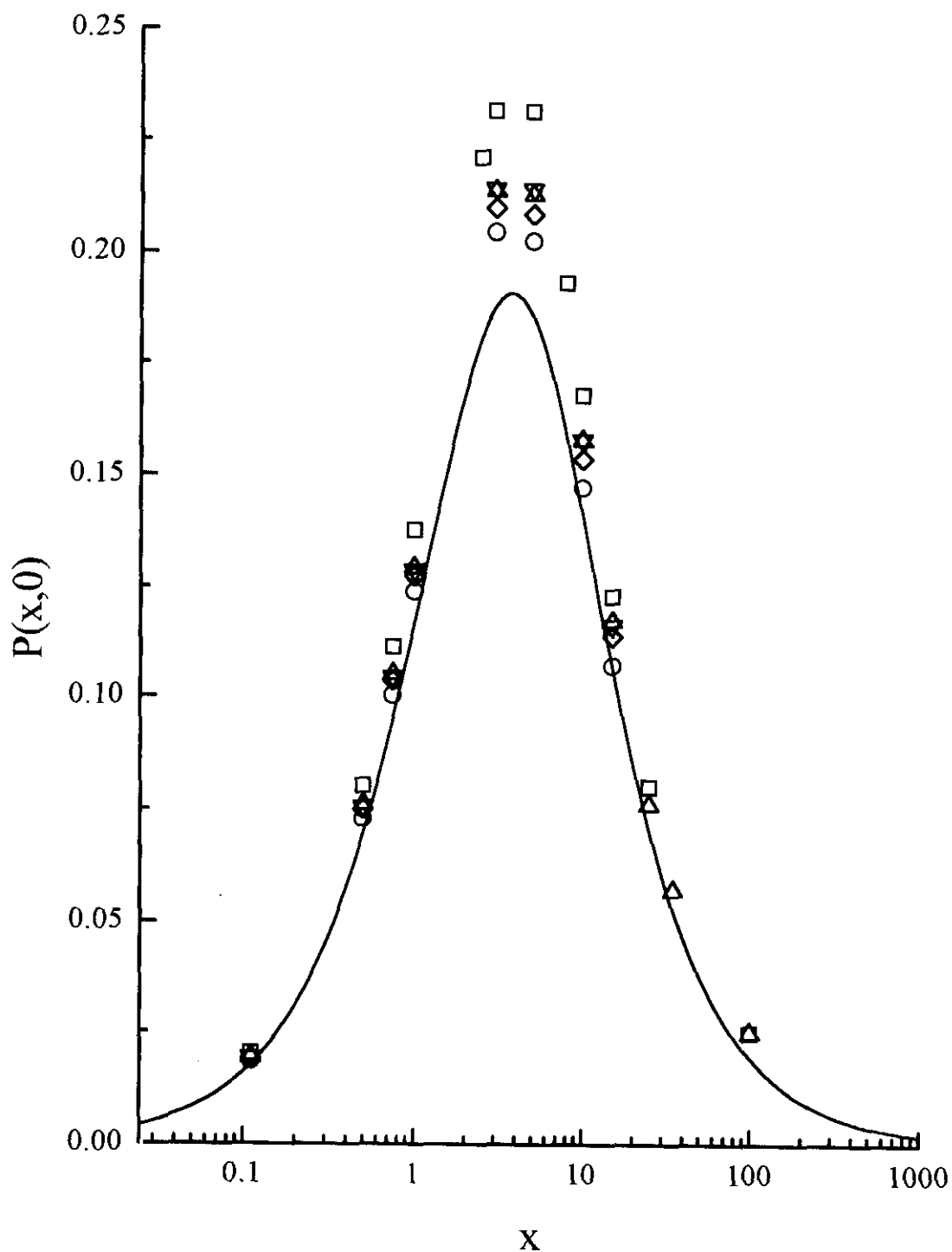


Figura VI-4. Intensidad dispersada total para una cadena copolimérica de dibloque en un disolvente no refractivo. La línea continua es el resultado teórico para una cadena de copolímero infinitamente larga (Ecuación 2.65); el resto son resultados para sistemas de longitud de cadena  $N=84$  y a distinta concentración: ( $\square$ )  $N=84$  y  $\Phi=0.0$ ; ( $\Delta$ )  $N=84$  y  $\Phi=0.1$ ; ( $\nabla$ )  $N=84$  y  $\Phi=0.2$ ; ( $\diamond$ )  $N=84$  y  $\Phi=0.3$ ; ( $\circ$ )  $N=84$  y  $\Phi=0.5$ .

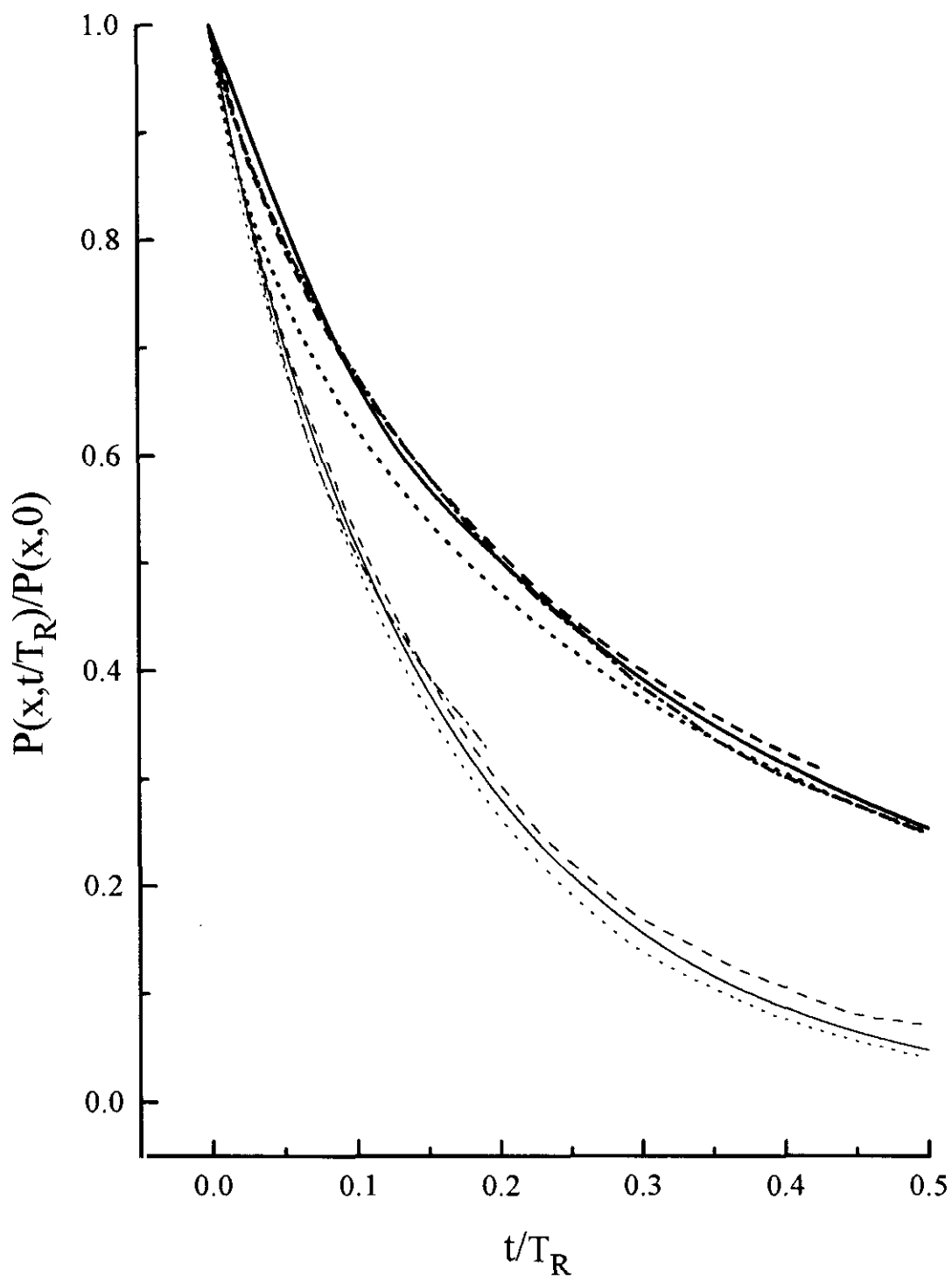


Figura VI-5. Funciones de dispersión normalizadas y escaladas para cadenas copoliméricas de dibloque A-B en un disolvente no refractivo. Las líneas continuas son los resultados de la Ecuación 2.85. Resultados de las simulaciones de Monte Carlo: (----)  $N=36$  y  $\Phi=0.0$ ; (·-·-·)  $N=84$  y  $\Phi=0.0$ ; (-·-·-)  $N=84$  y  $\Phi=0.3$ . Las líneas en trazo delgado corresponden a  $x=1$  y las líneas en trazo grueso a  $x=10$ .



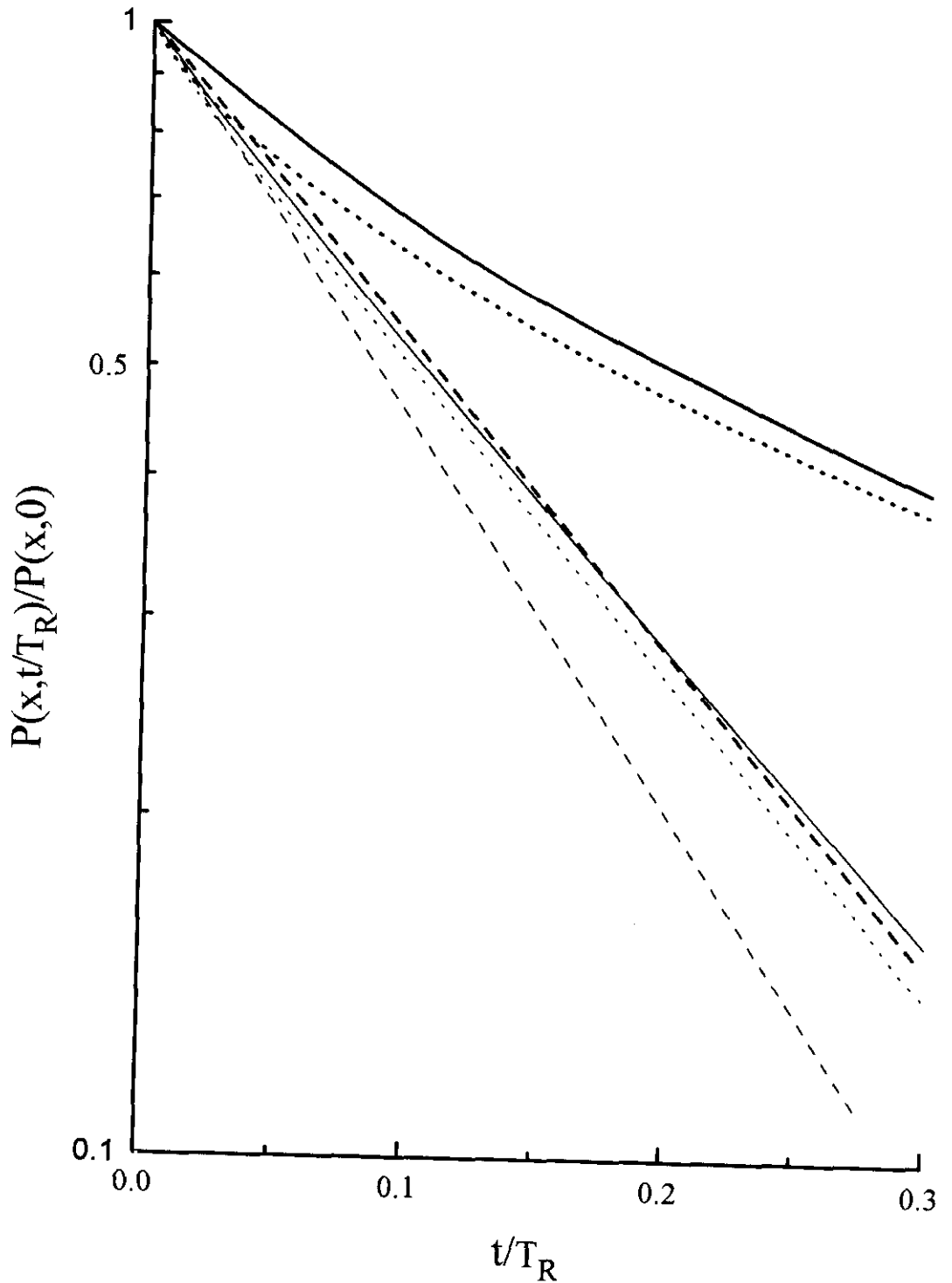


Figura VI-6. Funciones de dispersión normalizadas y escaladas para cadenas copoliméricas de dibloque A-B en un disolvente no refractivo. Las líneas continuas son los resultados de la Ecuación 2.85. (----) Predicción del primer cumulante; (····) resultados de la simulación para  $N=84$  y  $\Phi=0.3$ . Las líneas en trazo delgado corresponden a  $x=1$  y las líneas en trazo grueso a  $x=10$ .

Como en el caso del homopolímero es posible calcular el cumulante, a partir de la Ecuación 4.48. En la Figura VI-6 representamos los valores obtenidos para dicho cumulante. Aunque los datos de simulación y la curva teórica son prácticamente monoexponenciales para valores intermedios de  $x$  ( $x \cong 1$ ), la descripción del cumulante se desvía significativamente de estos resultados calculados directamente, incluso para valores de  $t$  considerablemente pequeños. Para valores altos de  $x$  los resultados de la simulación muestran un claro comportamiento multiexponencial, como ocurría en el caso de homopolímeros.

En la Figura VI-7 presentamos una comparación de los resultados (en unidades de  $Dq^2$ ) obtenidas para el primer cumulante, de acuerdo con la Ecuación 4.48, con el exponente predicho de  $D_t q^2 + 1/\tau_1$ , de acuerdo con la Ecuación 2.88, y con el exponente  $\Gamma_p$  obtenido al ajustar las funciones de dispersión de las simulaciones de Monte Carlo a una sola exponencial. Tal y como ha sido descrito anteriormente<sup>12</sup>, la representación del cumulante frente a  $x$  muestra un mínimo, seguido de una dependencia lineal positiva que corresponde a la misma dependencia de tipo Rouse de  $\Gamma(q)$  con  $q^4$  encontrada en homopolímeros<sup>15</sup> en ausencia de interacción hidrodinámica. Esta dependencia con  $q^4$  puede ser verificada al considerar la Ecuación 4.48 y el límite de la Ecuación 2.65 para valores altos de  $x$ . No obstante, el exponente escalado  $D_t q^2 + 1/\tau_1$  debería disminuir siempre al aumentar el valor de la variable  $x$ , mientras los valores de  $\Gamma_p$  tienden a aproximarse a este exponente.

### 6.1.3 Comparación entre el tratamiento de Pecora y la descripción de Cumulantes.

En el Apartado 2.3.3 vimos como las aproximaciones de Pecora y del cumulante para el cálculo de  $P(x,t)$  consideran para el mismo una única contribución exponencial, en el caso de copolímero en disolvente no refractivo para valores de  $x$  pequeños y moderados. Analizaremos a continuación la relación que existe entre ambos exponentes.

Para valores pequeños de  $x$ , si sustituimos en la Ecuación 4.48 la intensidad total de dispersión que viene dada aproximadamente por el desarrollo en serie de la ecuación de Debye, Ecuación 2.64, se obtiene

$$P_{N/2}(x) - P_N(x) \cong x / 6 \quad 6.3$$

con lo que, a su vez, se obtiene

$$\Gamma(x) \cong 6D / \langle S^2 \rangle \quad 6.4$$

Por otra parte el exponente  $\Gamma_p$  en la Ecuación 2.88 para valores de  $x$  muy pequeños vale aproximadamente  $\Gamma_p \cong 1 / \tau_1$ . De las ecuaciones 2.45 y 2.49 obtenemos la expresión siguiente para el primer tiempo de relajación<sup>20</sup> de una cadena sin interacción hidrodinámica ( $h^*=0$ )

$$\tau_1 = 2 \langle S^2 \rangle / \pi^2 D_t \quad 6.5$$

Con lo que podemos obtener la siguiente relación

$$\frac{\langle S^2 \rangle}{D_t \tau_1} = \frac{\pi^2}{2} \quad 6.6$$

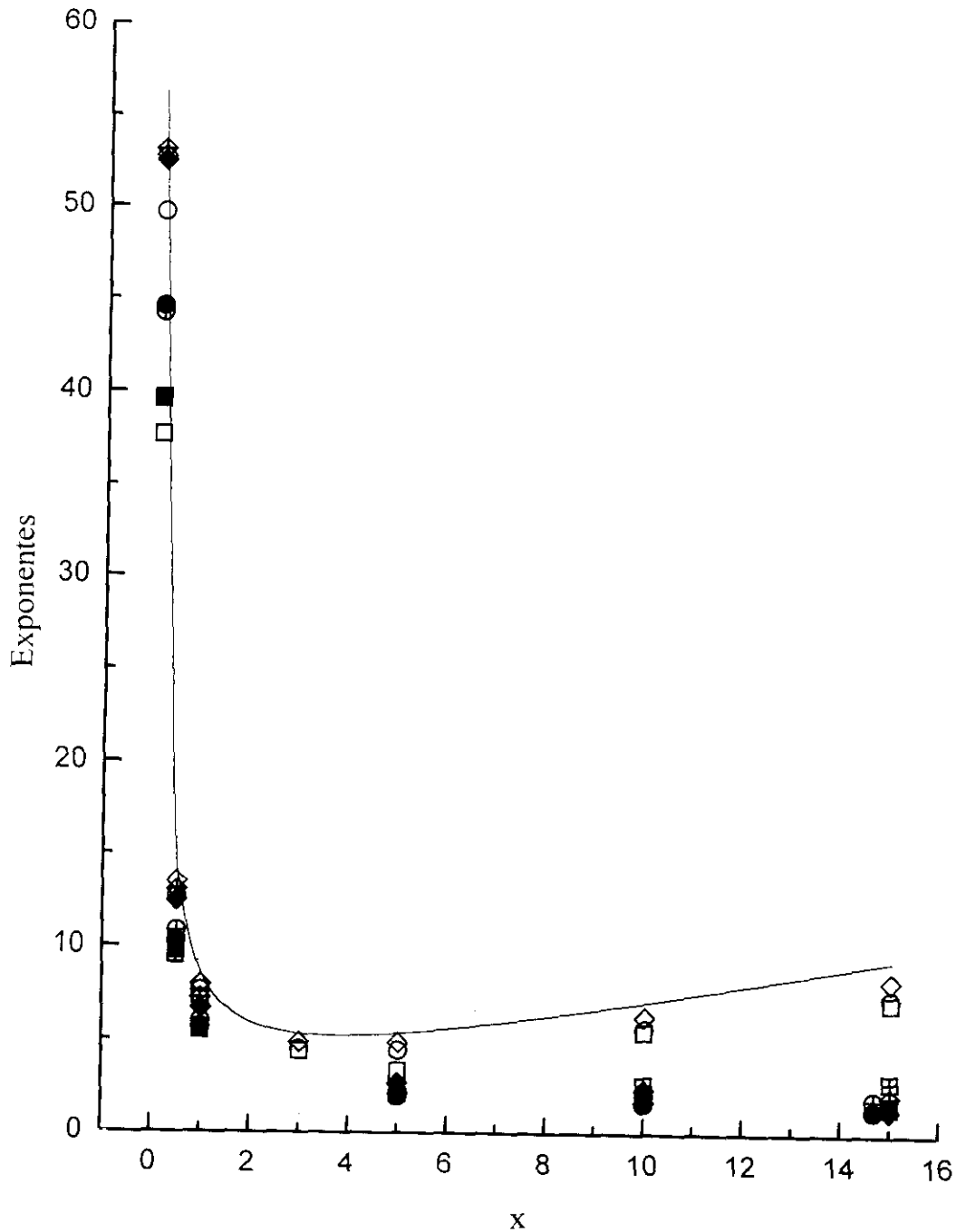


Figura VI-7. Resultados numéricos para  $\Gamma(x)/D_t q^2$  (símbolos vacíos), para  $(D_t q^2 + 1/\tau_1)/D_t q^2$  (símbolos en negro) y para  $\Gamma_p/D_t q^2$  (símbolos con una cruz) obtenidos a partir de los datos de Monte Carlo. (○)  $N=36$  y  $\Phi=0.0$ ; (◻)  $N=84$  y  $\Phi=0.0$ ; (◇)  $N=84$  y  $\Phi=0.3$ . La línea continua es  $\Gamma(x)$  para una cadena infinitamente larga, obtenida a partir de las Ecuaciones 4.47, 4.48 y 2.65.

De las Ecuaciones 6.4 y 6.5 y la aproximación  $\Gamma_p \cong 1/\tau_1$  podemos finalmente obtener la relación entre los exponentes de la aproximación de Pecora y del cumulante

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_p} = 12/\pi^2 \cong 1.21 \quad 6.7$$

Este resultado muestra que  $\Gamma$  y  $\Gamma_p$  son cualitativamente similares, aunque no son cuantitativamente idénticos en este sencillo caso límite. De acuerdo con su definición, Ecuación 2.89, el cumulante sólo puede reproducir la dinámica de tiempos cortos. La teoría de respuesta lineal, que también conduce a la Ecuación 4.48, desprecia los efectos de memoria y, por tanto, sólo es válida para tiempos cortos. Sin embargo, el exponente  $\Gamma_p$  corresponde a la contribución principal para  $P(x,t)$  a tiempos largos, cuando  $x$  no es muy alto. En consecuencia, hay una diferencia no despreciable entre los comportamientos a tiempos cortos y a tiempos largos de  $P(x,t)$  para este tipo de experimentos. Como se aprecia en los datos presentados en los apartados siguientes, la diferencia está ya presente en valores considerablemente bajos de tiempo, de forma que debería considerarse el régimen de tiempos largos con el fin de discutir la mayoría de los datos experimentales. Debe considerarse que las diferencias entre el primer cumulante y el exponente de la principal contribución a  $x=0$  han sido ya detectados en casos más sencillos. Así, la teoría de Rouse-Zimm con promedio previo de las interacciones hidrodinámicas encuentra que  $\Gamma = D_t^{(k)} q^2$  para homopolímeros<sup>51,109</sup>, mientras que de acuerdo con la Ecuación 2.87,  $\Gamma_p$  puede ser expresado en este caso como  $D_t q^2$ . Como hemos descrito en la Sección 2.3.3,  $D_t^{(k)}$  es una estimación del coeficiente de difusión traslacional, obtenida a partir de la conocida fórmula de Kirkwood, y difiere aproximadamente en un 2 % del valor de Rouse-Zimm para  $D_t$  en el límite de cadenas con interacciones hidrodinámicas<sup>20</sup>. Sin embargo, los resultados de cadenas sin interacciones hidrodinámicas para  $D_t^{(k)}$  y  $D_t$  son idénticos para el caso de homopolímeros.

Incluimos en la Tabla 6.1 una descripción detallada de la relación existente entre el acumulante,  $\Omega(q)$ , y su predicción teórica dada por  $D_1 q^2 + 1/\tau_1$ ,  $(\Omega(x)/(D_1 q^2 + 1/\tau_1))$  para distintos valores de  $x$  y distintas concentraciones. En ella puede observarse que, a pesar de algunas diferencias debidas a incertidumbres estadísticas en los valores finales, estos cocientes están próximos a la predicción teórica de 1.21 para valores pequeños de  $x$ , creciendo notablemente para valores grandes de  $x$ . Las diferencias observadas para estos valores de  $x$  corresponden con las grandes discrepancias observadas entre el acumulante y la curva teórica que mostramos anteriormente en la Figura VI-6. Incluimos además en esta Tabla los cocientes obtenidos al sustituir el exponente teórico por el valor numérico correspondiente a la principal contribución a  $P(x,t)$ , es decir  $\Gamma(x)/\Gamma_p$ . Las únicas diferencias destacables entre ambos conjuntos de cocientes aparecen en los valores de  $x$  más altos y se deben aparentemente al comportamiento no exponencial.

Finalmente, recogemos en la misma Tabla 6.1 los valores de la amplitud relativa de la contribución principal, obtenida a partir del mejor ajuste obtenido para esta función como una suma de dos exponenciales, con respecto al valor del factor de forma estático. Estos valores pueden ser comparados con los obtenidos teóricamente, mediante la Ecuación 2.85, para el cociente de la contribución principal del desarrollo multiexponencial del factor de forma con la intensidad total de éste. Puede observarse que la concordancia es satisfactoria, excepto para sistemas muy concentrados o valores muy elevados de  $x$ .

$\Phi$	$x$	$\frac{\Omega(x)}{(D_1 q^2 + 1/\tau_1)}$	$\frac{\Omega(x)}{\Gamma_p}$	$\frac{A}{P(x,0)}^a$	$\frac{P_{11}(x)}{P(x)}^b$
0.0	0.111	1.218	1.216	0.997	0.983
	0.5	1.254	1.371	0.993	0.972
	0.75	1.281	1.469	0.990	0.962
	1.0	1.311	1.583	0.966	0.952
	5.0	2.024	1.906	0.931	0.681
	15.0	4.549	2.396	0.789	0.155
0.1	0.111	1.218	1.261	0.975	0.983
	0.5	1.295	1.334	0.967	0.972
	0.75	1.347	1.372	0.968	0.962
	1.0	1.401	1.450	0.958	0.952
	5.0	2.513	2.290	0.865	0.681
	15.0	6.298	2.446	0.833	0.155
0.2	0.111	1.326	1.311	0.923	0.983
	0.5	1.390	1.390	0.936	0.972
	0.75	1.440	1.358	0.935	0.962
	1.0	1.492	1.492	0.935	0.952
	5.0	2.588	2.218	0.842	0.681
	15.0	6.331	3.314	0.681	0.155
0.3	0.111	1.211	1.197	0.945	0.983
	0.5	1.304	1.245	0.942	0.972
	0.75	1.366	1.294	0.940	0.962
	1.00	1.432	1.325	0.943	0.952
	5.0	2.744	2.156	0.847	0.681
	15.0	7.242	4.714	0.595	0.155

Tabla 6.1

⇒

$\Phi$	$x$	$\frac{\Omega(x)}{(D_1 q^2 + 1/\tau_1)}$	$\frac{\Omega(x)}{\Gamma_p}$	$\frac{A}{P(x,0)}$ <sup>a</sup>	$\frac{P_{11}(x)}{P(x)}$ <sup>b</sup>
0.5	0.111	1.230	1.234	0.911	0.983
	0.5	1.311	1.324	0.902	0.972
	0.75	1.365	1.394	0.895	0.962
	1.0	1.422	1.424	0.884	0.952
	5.0	2.568	2.186	0.833	0.681
	15.0	6.578	3.658	0.635	0.155

Tabla 6.1. Cocientes de las exponentes teórico y del ajuste con los cumulantes; comparación de (a) la amplitud relativa de la contribución principal con (b) la predicción teórica<sup>50</sup> de  $P_{11}(x)$  para  $N=84$ .

## 6.2 Sistemas de Copolímeros de Dibloque Polidispersos

En el estudio experimental de disoluciones de copolímeros polidispersos, además de los dos modos de los que hablábamos en el Apartado 6.1, se ha detectado un modo difusivo adicional (de heterogeneidad difusiva),  $\Gamma = D_1 q^2$ , que ha sido atribuido teóricamente a efectos debidos a la polidispersidad<sup>17,128-129</sup>. Estos efectos representan una importante contribución incluso en sistemas con polidispersidad muy pequeña y se deben a las pequeñas diferencias de composición relativas de los dos bloques en las distintas moléculas de polímero. Según los resultados experimentales<sup>130</sup> el modo de heterogeneidad es predominante para disoluciones no diluidas y valores de  $x$  pequeños. No obstante el modo interno puede ser el modo dominante de la dispersión total en torno al máximo<sup>10,31</sup>, localizado en  $x^{1/2} \cong 1.95$ , y de hecho en algunos casos el modo de heterogeneidad no puede ser observado<sup>112</sup>.



### 6.2.1 Modificaciones del Método de Cálculo.

Con el fin de estudiar el modo de heterogeneidad o polidispersidad observado en los estudios experimentales necesitamos realizar nuestros cálculos sobre muestras polidispersas. Como ya adelantábamos en el Apartado 5.1.2, las simulaciones sobre muestras polidispersas requieren ciertas modificaciones en el procedimiento de cálculo. Al igual que en las simulaciones con cadenas monodispersas las cadenas están formadas por dos bloques: uno de longitud  $N_A$  compuesto por eslabones de tipo A (con factor de contraste  $f_i=1$ ) y otro de longitud  $N_B$  compuesto por eslabones de tipo B (con factor de contraste  $f_i=-1$ ), siendo la longitud total  $N=N_A+N_B$ . Si bien, esta vez las longitudes de los bloques se asignan de manera aleatoria a partir de una distribución Gaussiana generada con un número medio de unidades para la longitud total y el bloque A,  $\langle N \rangle$  y  $\langle N_A \rangle$ , mientras que la del bloque B se obtiene como la diferencia de las otras dos en cada cadena,  $N_B = N - N_A$ , y tiene un valor medio  $\langle N_B \rangle = \langle N \rangle - \langle N_A \rangle$  con  $n = N_A - N_B$ . Es importante elegir las desviaciones cuadráticas medias de la distribución de longitudes totales de manera que sean consistentes con un grado de polidispersidad,  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ , para la cadena dado por la Ecuación 5.1. De hecho, como dijimos en el Apartado 5.1.2, los sistemas han sido escogidos de manera que el grado de polidispersidad tenga un valor similar al de las muestras experimentales<sup>14,43,112</sup>  $\bar{x}_w/\bar{x}_n \cong 1.025$ . Así mismo, las longitudes de las bloques se han escogido de manera que tienen un valor fijo del coeficiente de heterogeneidad entre bloques que definimos en la Ecuación 5.2.

De acuerdo con la teoría de la Aproximación de la Fase Aleatoria<sup>43</sup>, la intensidad del modo de heterogeneidad a  $x \rightarrow 0$  es proporcional a  $(n_A^2 - n_B^2)^2 \kappa_0$ , donde  $n_i$  es el índice de refracción del bloque  $i$ , y  $\kappa_0$  viene dado por la expresión

$$\kappa_0 = \frac{\langle N_A^2 \rangle + \langle N_B^2 \rangle - \langle N_A N_B \rangle^2}{N^2 \langle (N_A + N_B) \rangle^2} \cong \frac{\delta}{2} \frac{f^2(1-f)^2}{f^2 + (1-f)^2} \quad 6.8$$

En el caso de copolímeros de dibloque simétricos con  $\langle N_A \rangle = \langle N_B \rangle = \langle N \rangle / 2$ , es decir  $f=1/2$ ,  $\kappa_0 \cong \delta/4 = \left( \langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle \right) / 4$ . De esta manera la intensidad normalizada del modo de heterogeneidad para  $x \rightarrow 0$  es igual a nuestro parámetro de heterogeneidad entre bloques,  $\delta = \langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle$ . Los dos conjuntos de sistemas estudiados tienen los valores siguientes de  $\delta = \langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle \cong 0.011$  y de  $\delta = \langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle \cong 0.061$ .

Calculamos  $P(x,t/T_R)$  de acuerdo a la fórmula de Rouse-Pecora, Ecuación 2.85, que es aproximadamente independiente de la longitud total de la cadena. Para ello se promedia sobre las muestras polidispersas correspondientes a 100 cadenas de  $\langle N \rangle = 24$ . En el cálculo de  $P(x,t/T_R)$  a través de las simulaciones de Monte Carlo, los factores de forma dinámicos de las cadenas individuales, obtenidos a partir de la Ecuación 4.45, se promedian sobre las correspondientes muestras polidispersas de  $n_c$  cadenas con  $\langle N \rangle = 60$ . Obtenemos estos promedios de Monte Carlo considerando los términos  $N^2 P(q,t)$  de cadenas individuales como contribuciones a una función colectiva observable de cadenas, o bien diluidas, o bien etiquetadas en una disolución no diluida, de manera que

$$\langle P(q,t) \rangle = \frac{\langle N^2 P(q,t) \rangle}{\langle N^2 \rangle} \quad 6.9$$

Las funciones de dispersión colectivas se obtienen también a partir de la Ecuación 4.45 pero realizando la suma y el promediado sobre todas las posiciones de la red, con las mismas muestras polidispersas. Dado que las muestras son relativamente pequeñas en todos los casos, nos aseguramos que las condiciones de contraste promedio cero se logran construyendo estas muestras con pares de cadenas con composiciones simétricas, es decir  $N_A = N_1$ ,  $N_B = N_2$  y  $N_A = N_2$ ,  $N_B = N_1$  para un par de cadenas de longitudes de bloque  $N_1$  y  $N_2$ . Experimentalmente se ha empleado en algún caso copolímeros de dibloque con composiciones simétricas con el fin caracterizar el modo de polidispersidad<sup>17.128-129</sup>.

dibloque con composiciones simétricas con el fin caracterizar el modo de polidispersidad<sup>17,128-129</sup>.

### 6.2.2 Dispersión Estática.

En la Figura VI-8 mostramos los resultados obtenidos para el factor de forma estático, es decir, para la función  $P(x,0)$  que representa la intensidad dispersada. La intensidad en  $x=0$  es evidentemente mayor a valores más elevados de  $\langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle$ . Debe tenerse en cuenta que esta intensidad es cero en el caso de un copolímero que no muestre heterogeneidad. Los valores para  $c \cong 0$  (disolución diluida) corresponden a nuestros cálculos con la fórmula de Rouse-Pecora, Ecuación 2.85, calculada y promediada sobre muestras polidispersas de cadenas. Podemos dar una sencilla descripción de estos resultados suponiendo que la intensidad dispersada es la suma de dos términos que representan la heterogeneidad y la contribución interna. Estas intensidades varían con  $x$  de acuerdo con los factores de forma correspondientes a la cadena homopolimérica equivalente y a la cadena copolimérica. Dado que la contribución total está normalizada, y, en ausencia de interferencias, es decir, a  $x=0$ , la intensidad debida al modo de heterogeneidad alcanza el valor de  $\langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle$ , podemos escribir

$$P(x) = \frac{\langle n^2 \rangle}{\langle N^2 \rangle} P_{\text{homo}}(x) + \left( 1 - \frac{\langle n^2 \rangle}{\langle N^2 \rangle} \right) P_{\text{copo}}(x) \quad 6.10$$

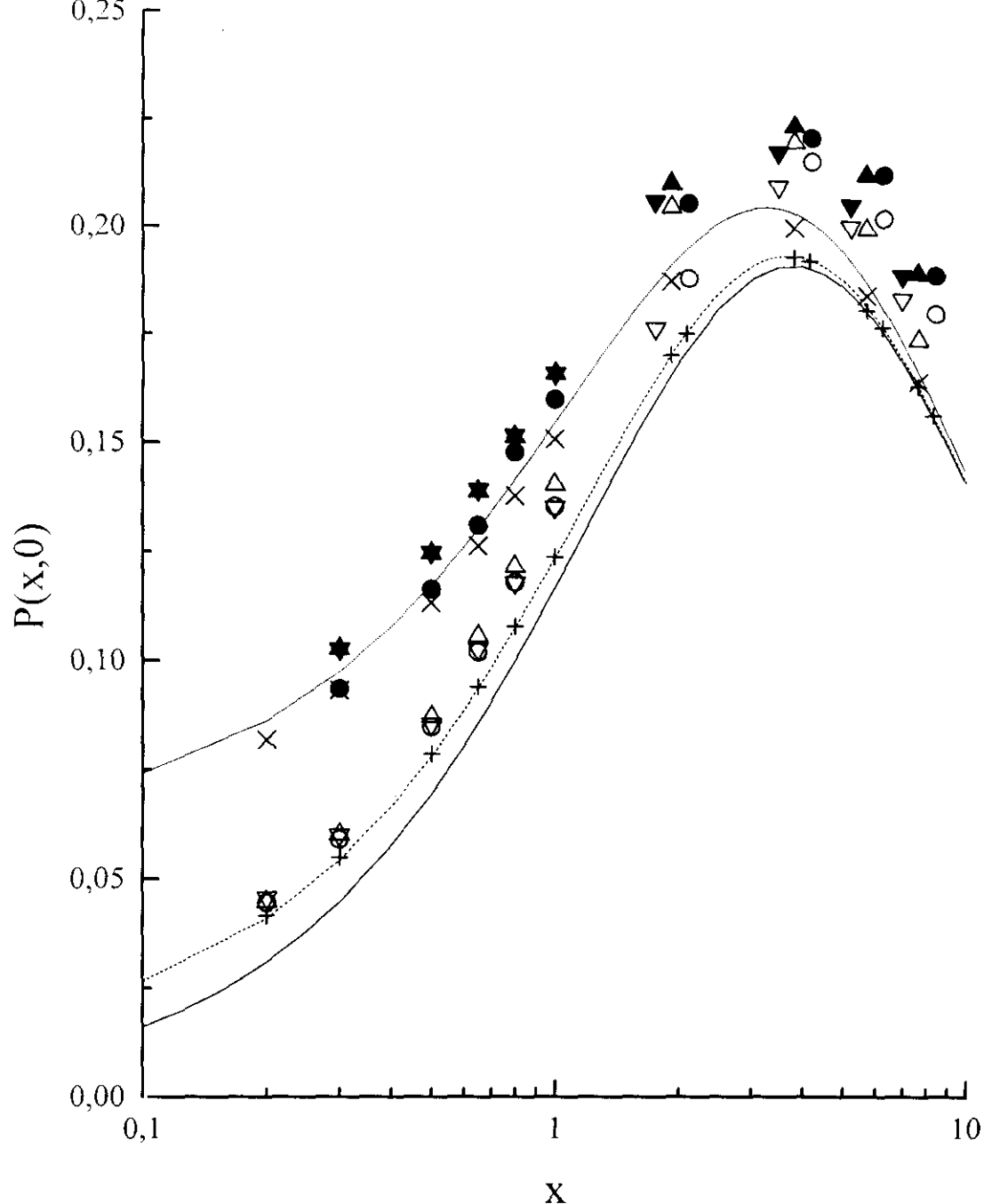


Figura VI-8. Intensidad de la dispersión elástica. (—) Resultados teóricos para una muestra monodispersa,  $P_{\text{copo}}(x)$  de la Ecuación 2.65. Resultados para  $\langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle = 0.011$ : (---) Ecuación 6.10; (+) resultados numéricos promediados de la Ecuación 2.85 para una muestra polidispersa; (O) resultados de la simulación de Monte Carlo para  $\Phi = 0.1$ ; ( $\Delta$ ) para  $\Phi = 0.3$ ; ( $\nabla$ ) para  $\Phi = 0.5$ . Resultados para  $\langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle = 0.061$ : (---) resultado teórico, Ecuación 6.10; (x) resultados numéricos de la Ecuación 2.85; ( $\bullet$ ) resultados de la simulación de Monte Carlo para  $\Phi = 0.1$ ; ( $\blacktriangle$ ) para  $\Phi = 0.3$ ; ( $\blacktriangledown$ ) para  $\Phi = 0.5$ .

En el caso de una cadena gaussiana  $P_{\text{homo}}(x)$  y  $P_{\text{copo}}(x)$  se corresponden respectivamente con las expresiones 2.64 y 2.65. En la misma Figura VI-8 representamos la predicción teórica dada por dichas ecuaciones. El aspecto general de las curvas se asemeja el predicho en un estudio teórico para cadenas homopoliméricas parcialmente marcadas en estado fundido<sup>131</sup>. Podemos observar una concordancia muy buena entre estas ecuaciones y los cálculos de Rouse-Pecora promediados sobre la muestra de cadenas polidispersas para valores  $x$  pequeños y moderados (para valores grandes de  $x$ , las diferentes unidades dispersan de manera independiente). Hay que señalar también que los datos de las simulaciones de Monte Carlo se encuentran significativamente por encima de los resultados de Rouse Pecora y de las curvas teóricas.

Las desviaciones son mayores en los sistemas diluidos y, por tanto, pueden ser atribuidos a efectos de volumen excluido. Como hemos mencionado anteriormente, la teoría de Grupos de Renormalización para cadenas con volumen excluido<sup>127</sup> da resultados para  $P_{\text{copo}}(x)$  en buena concordancia con nuestros datos de Monte Carlo para copolímeros dibloque simétricos y monodispersos<sup>16</sup> que vimos en el Apartado 6.1. Aunque los efectos de volumen excluido sobre el tamaño medio de las cadenas se cancelan de manera efectiva en sistemas no diluidos<sup>15</sup>, parece que la interacciones intramoleculares aún distorsionan la estadística intramolecular lo suficiente como para producir una desviación significativa con respecto al comportamiento gaussiano en el máximo,  $P_{\text{copo}}(x^*)$ , a concentraciones elevadas. Esta desviación depende débilmente de la concentración y, por tanto, no desaparece aunque aumente esta de manera significativa.

### 6.2.3 Disolución Diluida. Cálculos de Rouse-Pecora.

En la Figura VI-9 mostramos los resultados obtenidos con la Ecuación 2.85 para  $P(x,t/T_R)$ , promediados sobre nuestra muestra polidispersa, para un valor del parámetro de heterogeneidad entre bloques de  $\delta = \langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle = 0.061$  (para el resto de la discusión de resultados en sistemas polidispersos nos centraremos únicamente en los sistemas con este valor). Comparamos estos resultados con la predicción teórica, basada en los mismos argumentos empleados en el caso estático, pero incluyendo ahora los factores de forma dinámicos de las partes del homopolímero y del copolímero. Estos factores de forma dinámicos se calculan suponiendo que  $x$  es lo suficientemente pequeño como para que sólo el término difusivo contribuya en la parte del homopolímero. En el Apartado 6.1.2 hemos descrito como el factor de forma dinámico para valores de  $x$  bajos o moderados puede expresarse de manera aproximada como

$$P_{\text{copo}}(x) \cong e^{-\left(D_1 q^2 + 1/\tau_1\right)t} \quad 6.11$$

similar a la contribución principal del primer modo interno del factor de forma dinámico de homopolímeros<sup>43,49</sup> para valores de  $x$  bajos. En el intervalo de valores de  $x$  de interés,  $x \cong 0.5 - 5$ , en el que se cumple este comportamiento, se espera una contribución pequeña, aunque apreciable, del término difusivo en el exponente.

Por tanto, puede considerarse que la Ecuación 6.11 describe de manera aproximada la contribución interna. Si tenemos en cuenta las contribuciones a la intensidad dadas por la Ecuación 6.10, obtenemos la expresión siguiente

$$P(q,t) \cong \frac{\langle n^2 \rangle}{\langle N^2 \rangle} P_{\text{homo}}(x) e^{-D_1 q^2 t} + \left(1 - \frac{\langle n^2 \rangle}{\langle N^2 \rangle}\right) P_{\text{copo}}(x) e^{-\left(D_1 q^2 + 1/\tau_1\right)t} \quad 6.12$$

En la Figura VI-9 representamos también la curva teórica que obtenemos a partir de las Ecuaciones 2.64, 2.65 y 6.12. Puede observarse que esta curva describe de manera muy aproximada los resultados obtenidos para  $x=1$  en disoluciones diluidas ( $\Phi = 0.1$ ). Por supuesto, las mayores discrepancias se encuentran al aumentar  $x$  y hacerse más significativa la influencia de los modos de Rouse más altos.

#### 6.2.4 Disoluciones no Diluidas. Posición de los Modos.

En la Figura VI-9 también podemos ver que los resultados de Monte Carlo para  $P(x,t/T_R)$  de sistemas de muchas cadenas son muy distintos de las predicciones teóricas y de los cálculos numéricos, válidos sólo para sistemas diluidos. Los factores de forma dinámicos  $y$ , también, las funciones de dispersión colectivas obtenidos mediante el método de Monte Carlo han sido ajustados numéricamente asumiendo una dependencia multiexponencial con el tiempo. Este análisis numérico revela la presencia de tres modos diferentes cuyas posiciones (es decir, los exponentes de los ajustes) se representan como  $\Gamma_i$ ,  $i=1, 2, 3$  (expresado en unidades consistentes con las simulaciones de Monte Carlo). Hemos comprobado que la inclusión de un tercer modo en el ajuste produce desviaciones sistemáticamente menores que las mostradas por ajustes a sumas de dos exponenciales. Este hecho ha sido confirmado por el aspecto de la función de distribución de los tiempos de relajación obtenidos a partir de la transformada inversa de Laplace de la función de correlación simulada que muestra claramente tres picos. Los factores de forma  $P(x,t/T_R)$  calculados mediante la fórmula de Rouse-Pecora, Ecuación 2.85, correspondiente a  $c \cong 0$ , y promediados sobre las muestras de copolímero con composiciones polidispersas, se ajustan también a sumas de tres exponenciales. Podemos expresar los exponentes de los ajustes como

$$\Gamma_i^* = \frac{\Gamma_i}{D_t q^2} = \frac{\Gamma_i \langle S^2 \rangle}{D_t x} \quad 6.13$$

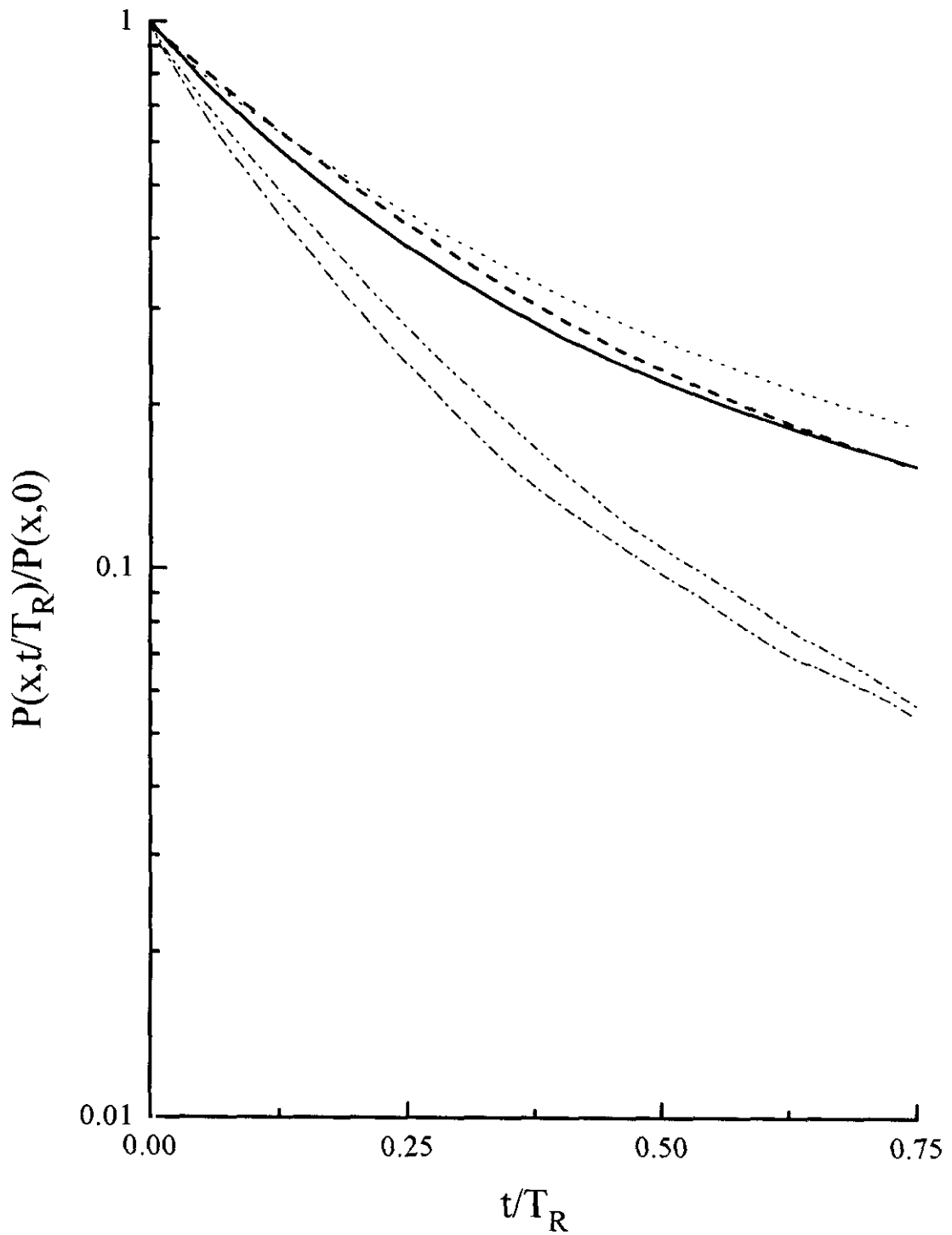


Figura VI-9. factores de dispersión Dinámica Normalizados para  $\langle n^2 \rangle / \langle N^2 \rangle = 0.061$  y  $x=1$ . (—) Resultados de la Ecuación 2.85; (---) resultados de la Ecuación 6.12; (.....) simulación de Monte Carlo para  $\Phi = 0.1$ ; (-·-·-) simulación de Monte Carlo para  $\Phi = 0.3$ ; (- - - -) simulación de Monte Carlo para  $\Phi = 0.5$ .



El modo de mayor frecuencia (llamado modo 3) tiene una amplitud muy pequeña en todos los sistemas. Con el fin de verificar si los dos modos restantes corresponden a las contribuciones de heterogeneidad e interna, hemos comparado las posiciones con las predicciones teóricas basadas en la Ecuación 6.12. Así en las Figuras VI-10 (a, b y c) representamos los resultados de  $\Gamma_i^* \langle S^2 \rangle / D_t$ , o  $\Gamma_i^* x$  frente a  $x$ , obtenidos a partir de los factores de forma individuales (como indicamos más adelante las funciones de dispersión colectiva proporcionan valores muy similares de la posición de los modos).

En la Figura VI-10a incluimos la predicción teórica resultante de asignar el modo 1 al modo de polidispersidad o de heterogeneidad de acuerdo con la Ecuación 6.12, es decir,  $\Gamma_1 = D_t q^2$ , o  $\Gamma_1^* = 1$ , con lo que

$$\frac{\Gamma_1 \langle S^2 \rangle}{D_t} = x \tag{6.14}$$

Puede observarse que los datos obtenidos a partir de la deconvolución de los resultados de Rouse-Pecora promediados en concentración están en muy buena concordancia con esta predicción. Por otra parte, los datos obtenidos para los sistemas no diluidos se desvían ligeramente de los resultados teóricos, aunque no parece existir una dependencia sistemática con la concentración. Por tanto, podemos concluir que estas variaciones se deben principalmente al ruido estadístico de los datos de Monte Carlo y que el modo 1 corresponde a una contribución de polidispersidad o de heterogeneidad puramente difusiva (o dependiente con  $q^2$ ) cuya frecuencia disminuye al aumentar la concentración, dado que debe seguir el comportamiento del coeficiente de difusión traslacional. La dependencia con el ángulo de dispersión y con la concentración de los tiempos de relajación experimentales<sup>17,128-129</sup> están en buen acuerdo con esta conclusión.

En la Figura VI-10b, presentamos una representación similar para el modo 2. Incluimos tanto los resultados de la simulación de Monte Carlo como los resultados de Rouse-Pecora. De acuerdo con la Ecuación 6.12 identificamos este modo como la contribución interna, por lo que

$$\frac{\Gamma_2 \langle S^2 \rangle}{D_t} = x + \frac{\langle S^2 \rangle}{\tau_1 D_t} \quad 6.15$$

En la Tabla 5.2 incluimos valores de  $\tau_1$  a diferentes concentraciones de copolímeros polidispersos, junto con resultados obtenidos para el caso monodisperso. Observamos de nuevo una buena concordancia entre los resultados de Rouse-Pecora y la predicción teórica. Los datos no diluidos son también consistentes con el comportamiento lineal predicho por la Ecuación 6.15. Todos estos datos se encuentran sistemáticamente por debajo del resultado teórico para  $\Phi \cong 0$ . Por tanto parece claro que la frecuencia reducida del modo 2 disminuye para sistemas no diluidos. Tanto  $\Gamma_2$  como  $D$  deberían mostrar una disminución similar al aumentar la concentración, debido al aumento de la fricción. De hecho, puede comprobarse que la relación  $\Gamma_2/D$  no varía aparentemente con la concentración (excepto para dos valores anómalos correspondientes a los valores más altos de  $\Phi$ ). En la Tabla 5.3 del capítulo anterior presentábamos resultados de la relación  $\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_t$  tanto para sistemas monodispersos como para sistemas polidispersos. Podemos atribuir la disminución observada en esta relación al aumentar  $\Phi$  a la reducción de los efectos de volumen excluido en  $\langle S^2 \rangle$ . Sin embargo, se espera un efecto similar en  $\tau_1$  junto con el incremento debido a la fricción. De todos modos, no aparecen variaciones claramente sistemáticas en nuestros resultados; por tanto, no parece claro que se alcance la predicción que se obtiene con el modelo de cadena Gaussiana para  $\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_t$  en el estado fundido. Las ordenadas predichas al considerar los datos para  $\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_t$  en la Ecuación 6.15 se muestran también en la Figura VI-10b. Se puede apreciar que estas ordenadas son también menores que los valores calculados directa-

mente de las tres propiedades, que figuran en la Tabla 5.3 a  $\Phi \cong 0$ . En cualquier caso, al ser los datos de  $\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_t$  combinaciones de estimaciones de Monte Carlo de tres propiedades no relacionadas su dependencia con la concentración no es muy sistemática. Incluimos en la Tabla 5.3 algunos resultados adicionales de  $\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_t$ ,  $\langle S^2 \rangle$ ,  $D_t$  y  $\tau_1$  obtenidos para sistemas monodispersos (correspondientes además a otras muestras estadísticas). En cualquier caso, se observan fluctuaciones estadísticas importantes para  $\langle S^2 \rangle / \tau_1 D_t$  en sistemas no diluidos.

El modo 2 detectado en nuestros sistemas no diluidos puede asignarse, por tanto, al modo interno de la teoría RPA, aunque predecimos una débil dependencia lineal con  $x$ . Esta dependencia no ha sido confirmada hasta ahora en medidas experimentales<sup>14,128-129</sup>, para las que la dependencia con  $x$  sobre el intervalo de  $q$  accesible es muy débil. Únicamente para sistemas de peso molecular muy grande, medidas muy recientemente<sup>132</sup> puede apreciarse una dependencia apreciable de  $\Gamma_2$  con  $x$ .

La Figura VI-10c muestra la variación del modo 3 con  $x$  para diferentes concentraciones. Los datos de Monte Carlo para los sistemas más diluidos están por encima de los resultados correspondientes de Rouse-Pecora. Por el contrario los datos correspondientes a los sistemas más concentrados se encuentran por debajo de estos resultados, disminuyendo al aumentar la concentración del sistema. La excepción son los datos correspondientes a la concentración más alta, para la que, como vemos más adelante, la contribución del tercer modo es menor. El cambio relativo en la posición del tercer modo con  $x$  es débil en casi todos los casos. Observándose en todos ellos que los valores de  $\Gamma_3$  son unas 10 veces más altos que los correspondientes a  $\Gamma_2$ .

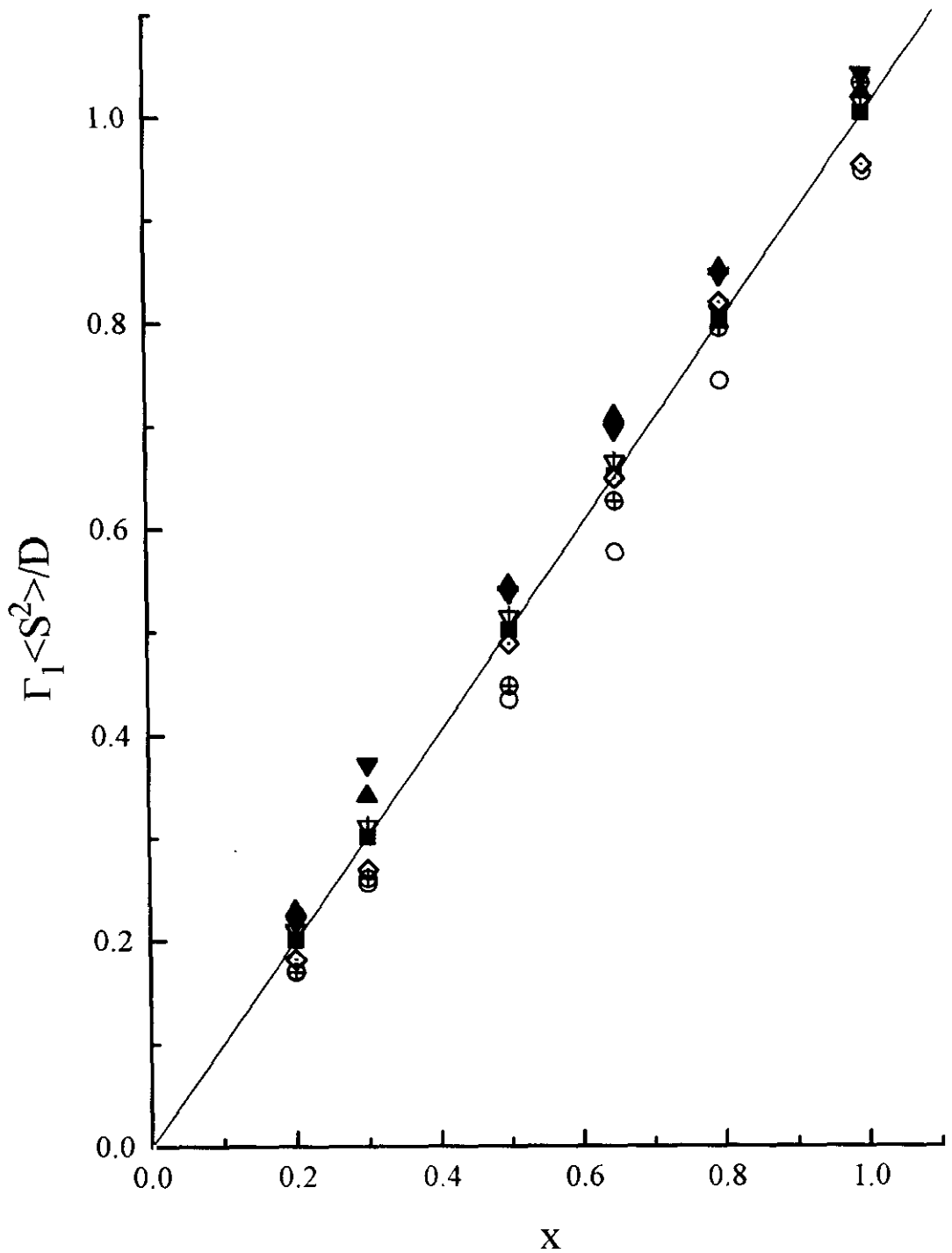


Figura VI-10a. Representación de los resultados de  $\Gamma_1 \langle S^2 \rangle / D_t$  frente a  $x$ . (■) Resultados numéricos de la Ecuación 2.85. Resultados de Monte Carlo para distintas concentraciones: (○)  $\Phi = 0.1$ ; (▲)  $\Phi = 0.2$ ; (▽)  $\Phi = 0.3$ ; (◇)  $\Phi = 0.4$ ; (⊕)  $\Phi = 0.5$ ; (▼)  $\Phi = 0.75$ . (—) Ecuación 6.14.

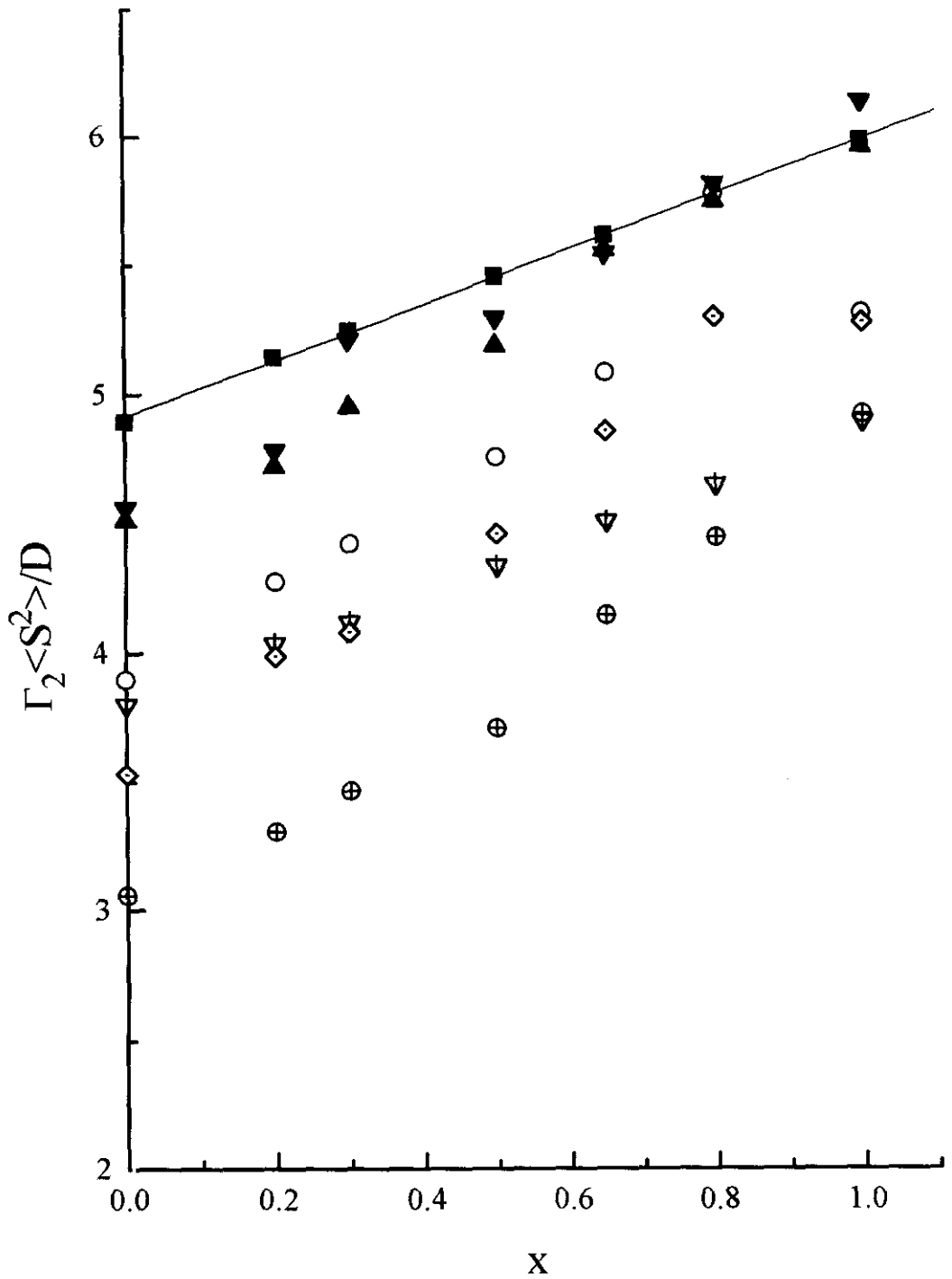


Figura VI-10b. Representación de los resultados de  $\Gamma_2^* \langle S^2 \rangle / D_t$  frente a  $x$ . (■) Resultados numéricos de la Ecuación 2.85. Resultados de Monte Carlo para distintas concentraciones: (○)  $\Phi = 0.1$ ; (▲)  $\Phi = 0.2$ ; (▽)  $\Phi = 0.3$ ; (◇)  $\Phi = 0.4$ ; (⊕)  $\Phi = 0.5$ ; (▼)  $\Phi = 0.75$ . (—) Ecuación 6.14.

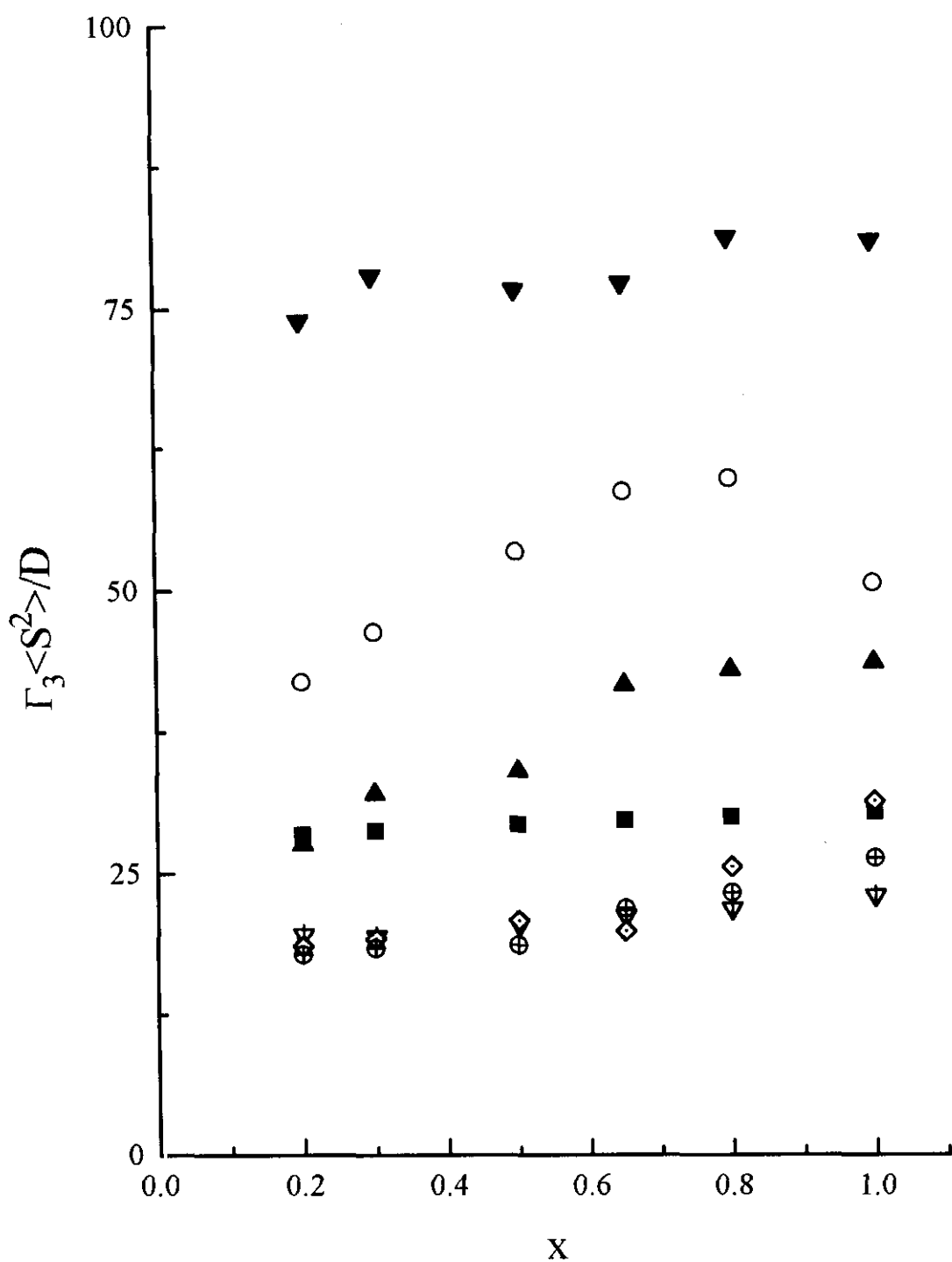


Figura VI-10c. Representación de los resultados de  $\Gamma_3^* \langle S^2 \rangle / D_1$  frente a  $x$ . (■) Resultados numéricos de la Ecuación 2.85. Resultados de Monte Carlo para distintas concentraciones: (○)  $\Phi = 0.1$ ; (▲)  $\Phi = 0.2$ ; (▽)  $\Phi = 0.3$ ; (◇)  $\Phi = 0.4$ ; (⊕)  $\Phi = 0.5$ ; (▼)  $\Phi = 0.75$ . (---) Ecuación 6.14.

## 6.2.5 Intensidad de los Modos.

### A. Factores de Forma Individuales.

En las Figuras VI-11(a-c) mostramos la variación con  $x$  de la intensidad de los modos de los factores de forma individuales a distintas concentraciones. Observamos que la intensidad del modo 2 a una concentración dada aumenta sistemáticamente al aumentar los valores de  $x$ , alcanzando un máximo a  $x \cong 3 - 4$ . Esto está de acuerdo con el comportamiento del factor de forma del copolímero,  $P_{\text{copo}}(x)$ , Ecuación 2.65, que describe aproximadamente su intensidad de acuerdo con la Ecuación 6.12. La misma tendencia se observa para el modo 3, con el máximo sobre  $x \cong 4 - 5$ , aunque la variación con la concentración no es sistemática, probablemente debido al ruido estadístico (la intensidad de este modo es en todos los casos muy pequeña). La similitud de los comportamientos de los modos 2 y 3 sugiere que el modo 3 está también relacionado con movimientos internos, si bien las intensidades del modo 3 son unas 10 veces menores que las correspondientes al modo 2.

La intensidad del modo 1 disminuye al aumentar los valores de  $x$  a concentraciones bajas,  $\Phi < 0.4$ . Este hecho es consistente con la relación entre el factor de forma del homopolímero,  $P_{\text{homo}}(x)$ , dado por la función de Debye, y la intensidad del modo 1 propuesta en la Ecuación 6.12. Sin embargo la intensidad del modo no disminuye al aumentar  $x$  en las concentraciones más altas. Así en la Figura VI-12 comparamos las contribuciones relativas de los modos 1-3 para valores intermedios de  $x$  en función de la concentración. Los resultados de Monte Carlo nos indican un aumento de la intensidad del modo 1 al aumentar la concentración y, lo que es más importante, un aumento en su contribución relativa con respecto al modo 2. Este comportamiento está de acuerdo con los datos experimentales de Liu<sup>14</sup> y de Jian<sup>17,128-129</sup> en los que también se observa que la amplitud debida al modo interno deja de ser predominante, pasando a serlo el modo

de heterogeneidad. La teoría<sup>17.128-129</sup> predice un aumento lineal de los modos 1 y 2 con la concentración para valores bajos de  $x$ .

Para el modo 3, los datos de Monte Carlo indican una pequeña contribución para valores moderados de  $x$ , con una disminución posterior para la concentración mayor. No hay una evidencia experimental clara de la existencia de nuestro modo 3. Puede considerarse que la relación en las frecuencias e intensidades entre los modos 2 y 3 son similares a los encontrados en experimentos de dispersión de luz recientes entre el modo interno y un nuevo modo que sólo aparece en sistemas entrecruzados, y atribuido al movimiento de bloques entre nudos<sup>112</sup>. De todos modos la intensidad de este nuevo modo experimental aumenta claramente con la concentración.



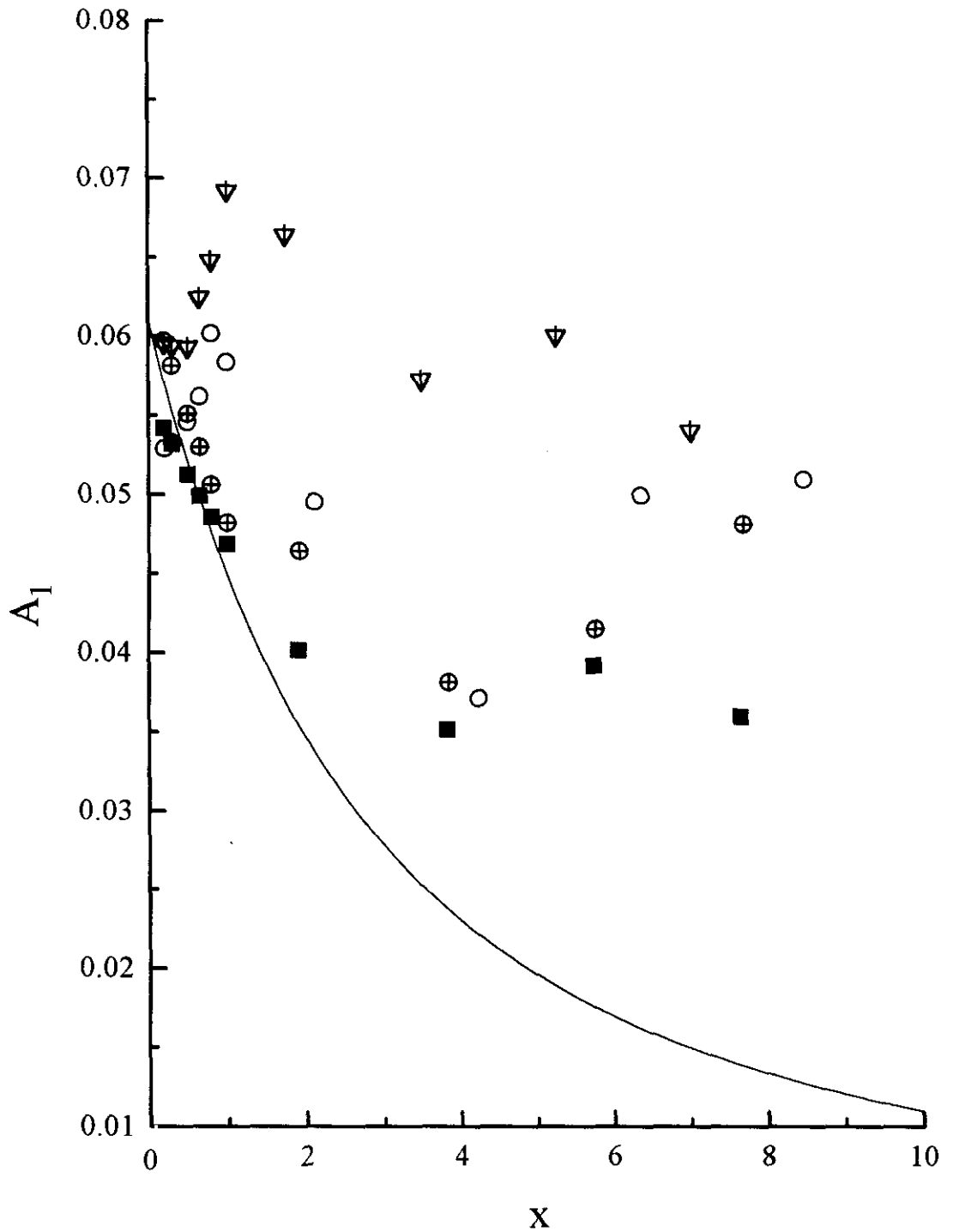


Figura VI-11a. Intensidad del modo  $A_1$  frente a  $x$  (■) Resultados numéricos de la Ecuación 2.85. Resultados de Monte Carlo para distintas concentraciones: (○)  $\Phi = 0.1$ ; (▽)  $\Phi = 0.3$ ; (⊕)  $\Phi = 0.5$ . (—) Ecuación 2.64.

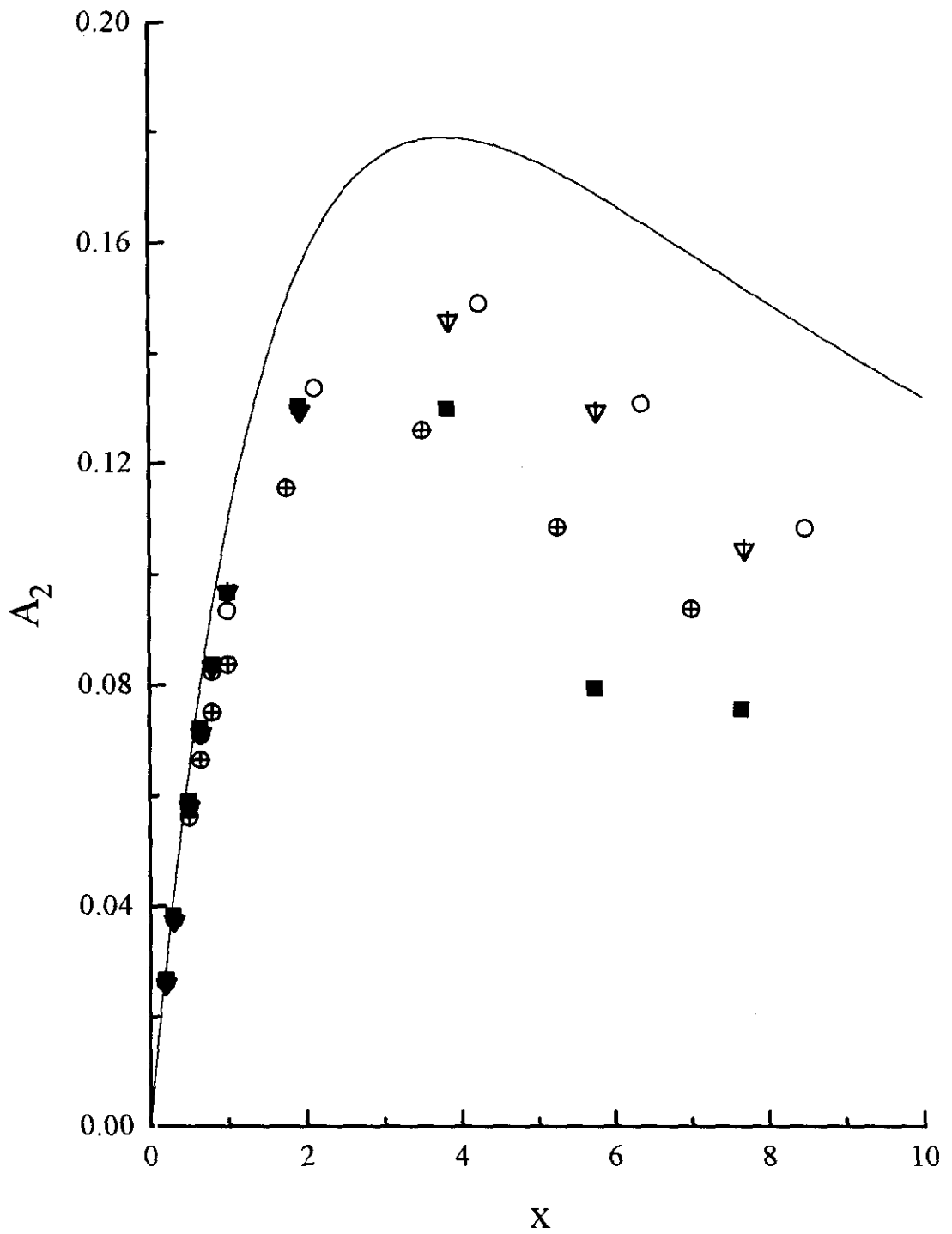


Figura VI-11b. Intensidad del modo  $A_2$  frente a  $x$  (■) Resultados numéricos de la Ecuación 2.85. Resultados de Monte Carlo para distintas concentraciones: (○)  $\Phi = 0.1$ ; ( $\nabla$ )  $\Phi = 0.3$ ; ( $\oplus$ )  $\Phi = 0.5$ . (—) Ecuación 2.65.

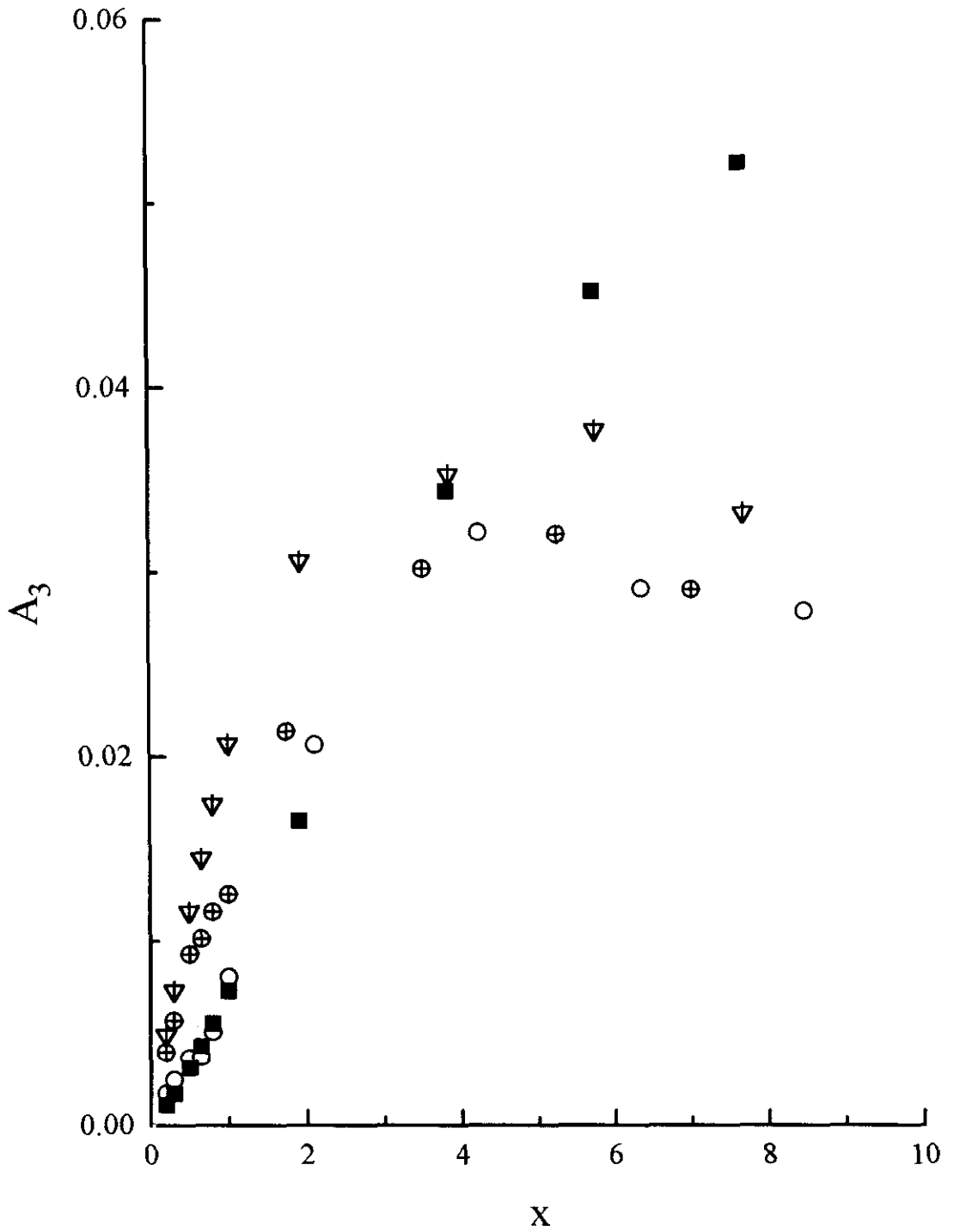


Figura VI-11c. Intensidad del modo  $A_3$  frente a  $x$  (■) Resultados numéricos de la Ecuación 2.85. Resultados de Monte Carlo para distintas concentraciones: (○)  $\Phi = 0.1$ ; (▽)  $\Phi = 0.3$ ; (⊕)  $\Phi = 0.5$ .

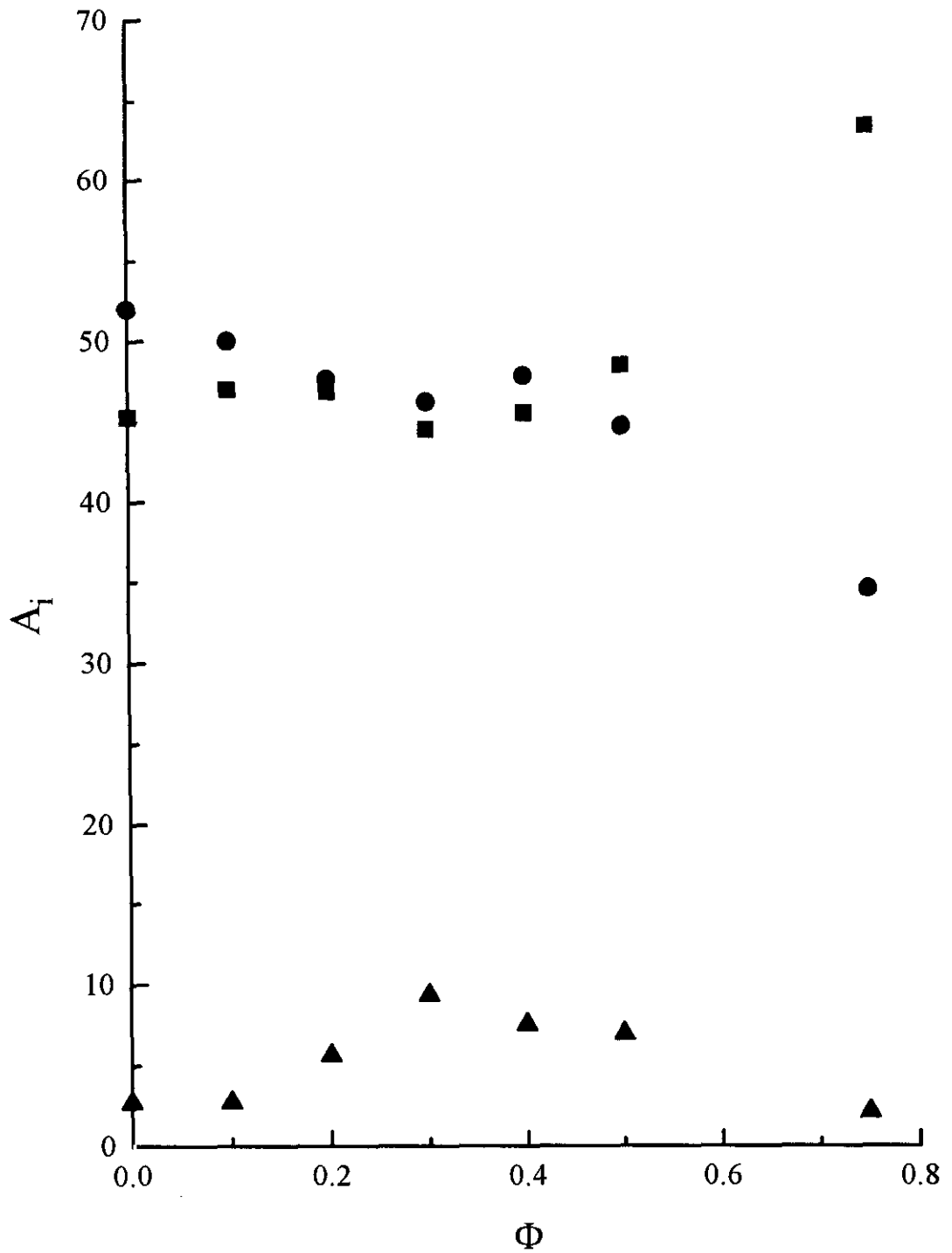


Figura VI-12. Intensidad de los modos,  $A_i$  frente a  $\Phi$  para  $x=0.5$ . (■)  $A_1$ ; (●)  $A_2$ ; (▲)  $A_3$ .

## B. Funciones de Dispersión Colectivas.

Hemos obtenido también las funciones de dispersión colectivas para distintos sistemas a partir de la Ecuación 4.45 modificada según se describe en el Apartado 4.4.2. De acuerdo con la teoría<sup>9,17,112,122,128-129</sup> las funciones de dispersión colectivas deberían mostrar los mismos modos estudiados anteriormente en los factores de forma individuales (el modo colectivo presente en los sistemas no diluidos no es visible debido a las condiciones de contraste cero fijados). Nuestros datos numéricos para las funciones de dispersión colectivas muestran un ruido estadístico más alto que en el caso de dispersión individual. Debido a esta característica, la asignación inicial de parámetros correspondientes a los factores de localización de modos en el análisis numérico de estos datos en particular debe realizarse ajustándonos a un determinado procedimiento. Como primera aproximación estos parámetros se fijan iguales a los factores obtenidos anteriormente a partir de los factores de forma individuales. Hemos comprobado que los resultados de las posiciones de los modos no varían significativamente de estas estimaciones iniciales, y que los ajustes obtenidos de esta manera muestran desviaciones similares a las obtenidas cuando iniciamos el ajuste numérico con valores iniciales escogidos de manera arbitraria para la localización de los modos. Sin embargo, hemos observado que el procedimiento descrito en primer lugar conduce a resultados que son más razonables y que no varían sistemáticamente con las diferentes variables. Debido a estos problemas numéricos y las limitaciones para la elección de valores de  $q$  debidos a las restricciones del tamaño de caja, Ecuación 4.41, los resultados para el factor de forma dinámico colectivo se han visto limitados a unos pocos casos significativos. Las únicas diferencias relevantes con respecto al factor de forma individual encontrado en estos casos se refieren a las intensidades, dado que los cambios en la posición de los modos respecto a los valores iniciales de los ajustes son siempre poco significativos y, por tanto, las conclusiones descritas con detalle en el apartado anterior con respecto a dicha posición de los

factores de forma individuales son también válidas para las funciones de dispersión colectivas.

Las intensidades de las funciones de dispersión colectivas muestran variaciones sistemáticas con la concentración. En las Figuras VI-13 (a, b y c) podemos observar un aumento importante de la intensidad del modo 1 y una disminución de los modos 2 y 3 (el último se hace muy pequeño) para las concentraciones más altas y distintos valores de la variable de dispersión  $q$ . Podemos observar además que la contribución al modo 1 es considerablemente mayor que en el caso de los factores de forma individuales a la misma concentración para un valor concreto de  $q$ . Este incremento adicional refuerza el argumento de que los datos de dispersión de luz correspondientes a concentraciones más elevadas a valores de  $x$  relativamente bajos están principalmente dominados por la presencia del modo de heterogeneidad, lo que, según hemos descrito anteriormente, concuerda con los datos experimentales<sup>14,17,112,128-129</sup>.

Finalmente, destaquemos que el modo 3 encontrado en nuestras simulaciones tiene una contribución claramente mayor para el factor de forma individual que para las funciones de dispersión colectivas.

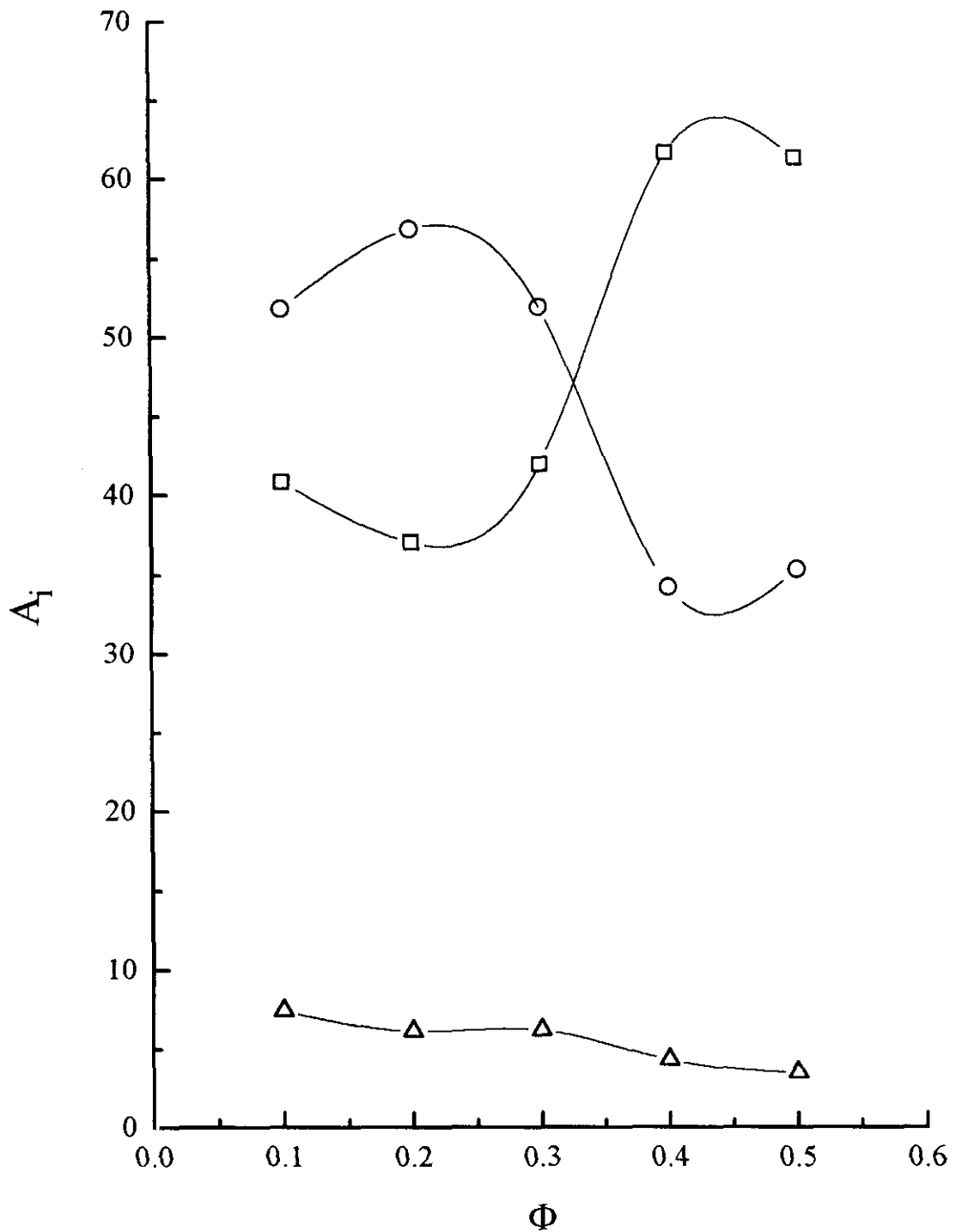


Figura VI-13a. Intensidad de los modos,  $A_i$ , obtenido a partir de las Funciones de Dispersión Dinámica Colectiva frente a  $\Phi$  para valores diferentes del vector de dispersión reducido  $\mathbf{q}^* = (L/2\pi)\mathbf{q} = (1,0,0)$ . (□),  $A_1$ ; (○),  $A_2$ ; (△),  $A_3$ . Las líneas se han dibujado como referencia.

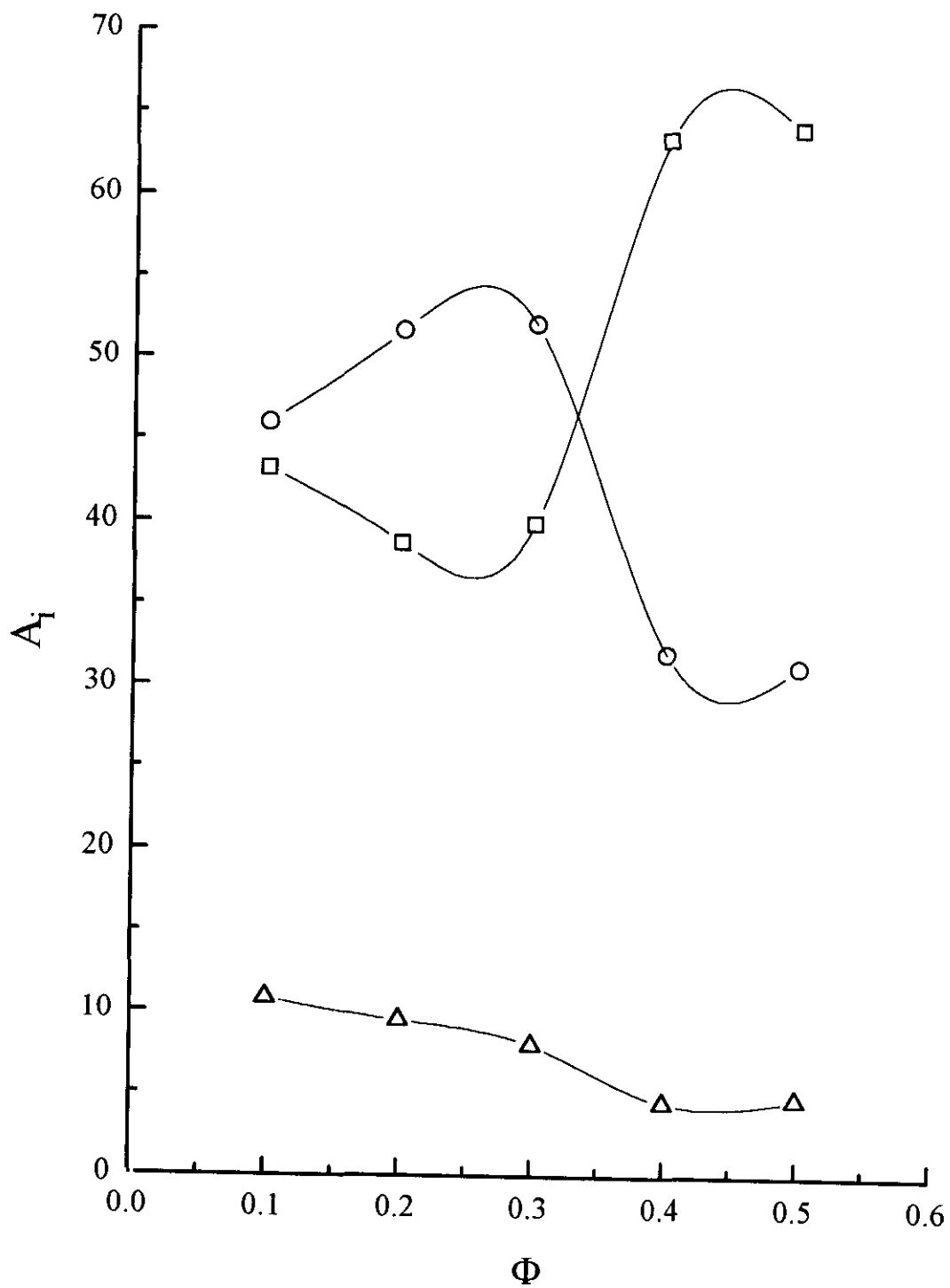


Figura VI-13b. Intensidad de los modos,  $A_i$ , obtenido a partir de las Funciones de Dispersión Dinámica Colectiva frente a  $\Phi$  para valores diferentes del vector de dispersión reducido  $\mathbf{q}^* = (L/2\pi)\mathbf{q} = (1,1,0)$ . (□),  $A_1$ ; (○),  $A_2$ ; (△),  $A_3$ . Las líneas se han dibujado como referencia.



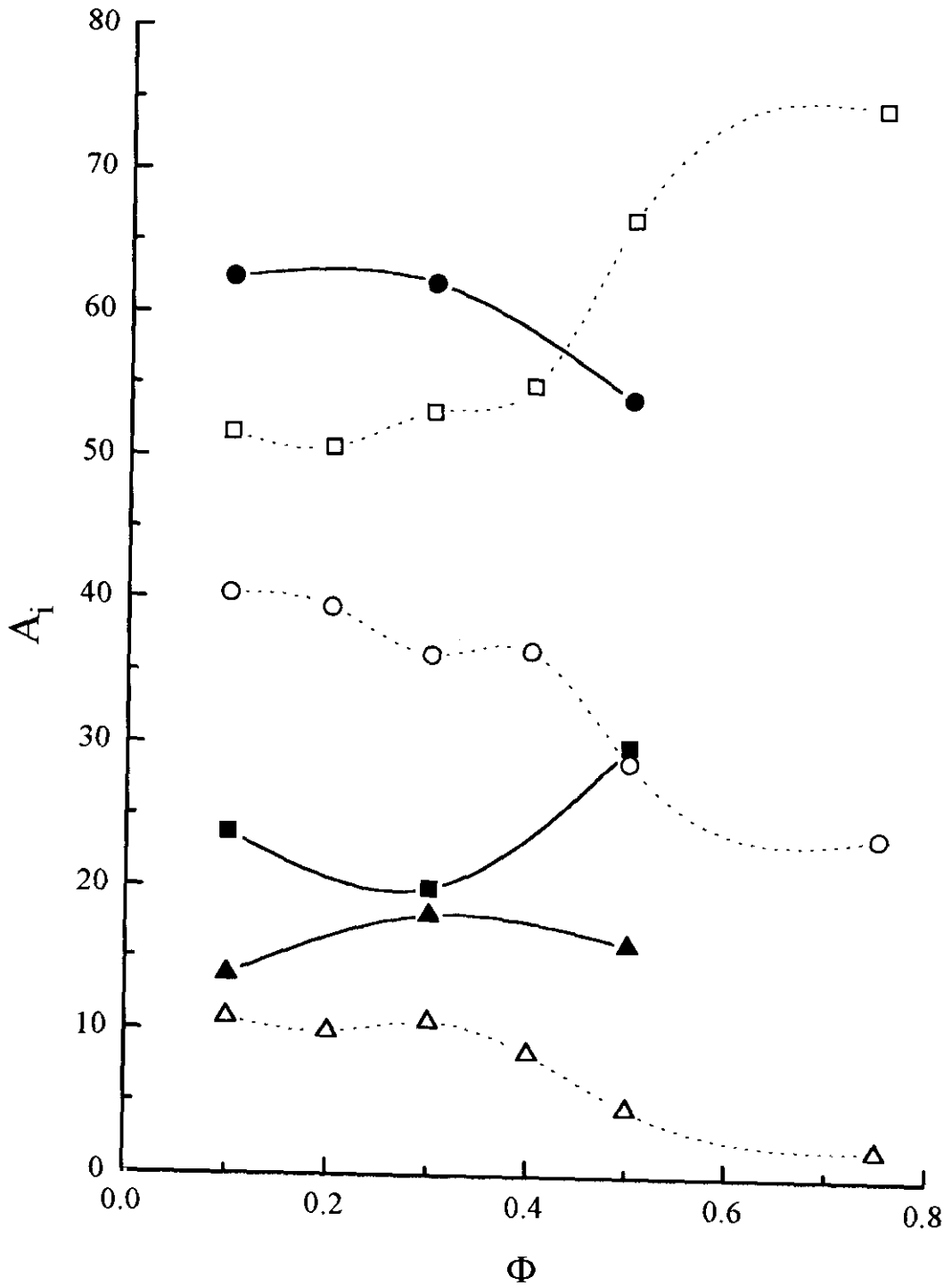


Figura VI-13c. Intensidad de los modos,  $A_i$ , obtenido a partir de las Funciones de Dispersión Dinámica Colectiva frente a  $\Phi$  para valores diferentes del vector de dispersión reducido  $\mathbf{q}^* = (L/2\pi)\mathbf{q} = (1,1,1)$ . ( $\square$ ),  $A_1$ ; ( $\circ$ ),  $A_2$ ; ( $\triangle$ ),  $A_3$ . Las líneas se han dibujado como referencia. Incluimos con símbolos rellenos las intensidades de los factores de forma individuales, para el mismo  $\mathbf{q}^*$ .

## **7. Polímeros con Forma de Estrella.**

Las propiedades de polímeros con forma de estrella han sido objeto de gran atención durante los últimos años tanto experimental<sup>133-134</sup> como teóricamente<sup>19,24</sup> así como a través de simulaciones<sup>135</sup>. Los polímeros con forma de estrella son, quizás, las estructuras ramificadas más simples conceptualmente, y su estudio supone el primer paso para comprender el comportamiento de sistemas complejos como geles o redes. La restricción topológica que impone la presencia de un centro de molécula cambia considerablemente las propiedades configuracionales y dinámicas con respecto a las de cadenas lineales de igual peso molecular. De hecho, la misma estructura de la estrella implica un perfil de densidad no homogéneo, ya que su núcleo está muy densamente poblado. Esto implica una gran concentración de monómeros en esa zona de las ramas, mientras la densidad de eslabones decrece hacia el exterior. Nuestras simulaciones hacen uso de un algoritmo de Monte Carlo que incluye los movimientos de la unidad central descritos en el Apartado 3.4.

### **7.1 Tamaño y Forma.**

Entre las magnitudes relacionadas con las dimensiones que estudiamos en las simulaciones se encuentran el promedio cuadrático del radio de giro global (Ecuación 4.4) y promedio cuadrático del radio de giro de los brazos (Ecuación 4.7), el radio hidrodinámico (Ecuación 4.5) y el promedio cuadrático medio de la distancia centro-extremo (Ecuación 4.1), todas estas propiedades han sido definidas en el Apartado 4.1.1. A partir de ellas se obtienen los cocientes  $g$ ,  $g'$ ,  $h$  y  $\rho$ , definidos respectivamente por las Ecuaciones 4.10, 4.11, 4.12 y 4.16, que presentamos en el Apartado 4.1.2. De esta manera, pretendemos caracterizar la variación en las dimensiones y la forma que se produce en la cadena cuando variamos la funcionalidad (el número de brazos) de una cadena.

### 7.1.1 Dimensiones.

En la Tabla 7.1 presentamos los resultados correspondientes a las dimensiones de sistemas diluidos y con distinto número de brazos, y en las Tablas 7.2, 7.3, 7.4 y 7.5 los correspondientes a sistemas concentrados, en función del número de eslabones de cada brazo,  $N_b$ . Destaca en ellas sobre todo el hecho de que en los polímeros con forma de estrella simulados, a pesar de su baja funcionalidad, los brazos se encuentran más alargados que en las cadenas lineales de longitud equivalente, lo que muestra la importancia que tiene la interferencia mutua en el centro de la estructura.

$\Phi$	f	$N_b=12$	$N_b=16$	$N_b=24$	$N_b=32$	$N_b=50$	$N_b=100$
$\langle R_{CE}^2 \rangle$							
0.0	2	21.95±0.04	30.94±0.09	51.2±0.2	71.7±0.4	123.1±1.0	276±3
	3	22.91±0.04	32.56±0.09	53.7±0.2	75.6±0.4	128.8±1.0	287±4
	4	23.80±0.04	33.90±0.08	55.4±0.2	77.7±0.4	134.9±0.9	300±3
$\langle S^2 \rangle$							
	2	7.65±0.02	10.69±0.04	17.74±0.11	24.6±0.2	41.7±0.3	95.0±0.8
	3	9.48±0.02	13.32±0.04	21.73±0.10	30.7±0.2	51.8±0.4	116.8±1.5
	4	10.63±0.02	14.95±0.03	24.33±0.08	33.78±0.16	58.8±0.4	131.7±1.1
$\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle$							
	2	3.125±0.004	4.479±0.007	7.46±0.02	10.55±0.04	18.38±0.12	41.9±0.4
	3	3.165±0.007	4.537±0.012	7.59±0.04	10.76±0.07	18.7±0.2	43.5±0.5
	4	3.208±0.006	4.607±0.011	7.66±0.03	10.88±0.07	18.81±0.15	43.0±0.4
$\langle R_H \rangle$							
	2	2.621±0.002	2.947±0.003	3.544±0.005	4.038±0.008	5.022±0.015	7.18±0.03
	3	2.950±0.009	3.346±0.005	4.075±0.010	4.691±0.015	5.88±0.03	8.57±0.04
	4	3.175±0.004	3.619±0.005	4.422±0.010	5.129±0.016	6.48±0.02	9.29±0.05

Tabla 7.1. Resultados de algunas magnitudes referidas a las dimensiones en disolución diluida, para diferentes números de brazos.

$$\langle R_{CE}^2 \rangle$$

$$f=3$$

$N_b$	$\Phi = 0.0$	$\Phi = 0.1$	$\Phi = 0.2$	$\Phi = 0.3$
12	22.91±0.04	22.35±0.06	21.70±0.04	20.97±0.09
16	32.56±0.09	31.48±0.11	30.28±0.10	29.04±0.07
24	53.7±0.2	49.8±0.4	48.1±0.3	46.6±0.2
32	75.6±0.4	70.7±0.7	66.0±0.5	63.2±0.3
50	128.8±1.0	119.5±1.1	108.1±0.7	100.6±1.2
100	287±4	250±5	211±2	220±5

$$f=4$$

$N_b$	$\Phi = 0.0$	$\Phi = 0.1$	$\Phi = 0.2$	$\Phi = 0.3$
12	23.80±0.04	23.20±0.09	22.44±0.03	21.68±0.03
16	33.90±0.08	32.88±0.11	31.14±0.08	29.99±0.06
24	55.4±0.2	53.9±0.2	49.50±0.13	46.99±0.13
32	77.7±0.4	71.7±0.6	68.4±0.4	65.0±0.3
50	134.9±0.9	121.4±0.2	109.4±0.4	103.3±0.4
100	300±3	250±5	204.8±1.3	196±2

Tabla 7.2. Variación de la Distancia Centro Extremo con la concentración y la longitud del brazo en cadenas con forma de estrella.

$$\langle S^2 \rangle$$

f=3

$N_b$	$\Phi = 0.0$	$\Phi = 0.1$	$\Phi = 0.2$	$\Phi = 0.3$
12	9.48±0.02	9.23±0.03	8.95±0.02	8.64±0.04
16	13.32±0.04	12.91±0.05	12.36±0.04	11.89±0.03
24	21.73±0.10	20.27±0.16	19.43±0.13	18.90±0.08
32	30.7±0.2	28.54±0.13	26.41±0.13	25.36±0.08
50	51.8±0.4	48.1±0.4	43.3±0.3	40.5±0.3
100	116.8±1.5	98.4±1.4	84.6±0.6	83.2±0.9

f=4

$N_b$	$\Phi = 0.0$	$\Phi = 0.1$	$\Phi = 0.2$	$\Phi = 0.3$
12	10.63±0.02	10.36±0.01	10.041±0.014	9.693±0.011
16	14.95±0.03	14.49±0.04	13.77±0.03	13.77±0.03
24	24.33±0.08	23.80±0.07	21.67±0.06	20.66±0.16
32	33.78±0.16	31.0±0.2	29.87±0.16	28.33±0.11
50	58.8±0.4	52.6±0.9	47.6±0.2	44.81±0.16
100	131.7±1.1	118.0±1.2	88.5±1.6	80.8±0.3

Tabla 7.3. Variación de el Radio de Giro Total con la concentración y la longitud del brazo en cadenas con forma de estrella.

$$\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle$$

f=3

$N_b$	$\Phi = 0.0$	$\Phi = 0.1$	$\Phi = 0.2$	$\Phi = 0.3$
12	3.165±0.007	3.113±0.006	3.069±0.003	3.012±0.006
16	4.537±0.012	4.458±0.011	4.365±0.007	4.252±0.006
24	7.59±0.04	7.36±0.03	7.08±0.02	6.93±0.03
32	10.76±0.07	10.36±0.05	9.90±0.02	9.57±0.03
50	18.7±0.2	17.81±0.08	16.64±0.06	15.84±0.12
100	43.5±0.5	39.1±0.5	34.59±0.16	35.1±0.6

f=4

$N_b$	$\Phi = 0.0$	$\Phi = 0.1$	$\Phi = 0.2$	$\Phi = 0.3$
12	3.208±0.006	3.155±0.004	3.096±0.002	3.039±0.002
16	4.607±0.011	4.526±0.008	4.398±0.006	4.294±0.005
24	7.66±0.03	7.44±0.02	7.135±0.010	6.896±0.013
32	10.88±0.07	10.37±0.05	10.01±0.03	9.60±0.04
50	18.81±0.15	17.54±0.14	16.57±0.10	15.81±0.09
100	43.03±0.14	38.5±0.4	34.2±0.4	33.60±0.16

Tabla 7.4. Variación del Radio de Giro de un brazo con la concentración y la longitud del brazo en cadenas con forma de estrella.

$\langle R_H \rangle$				
$f=3$				
$N_b$	$\Phi = 0.0$	$\Phi = 0.1$	$\Phi = 0.2$	$\Phi = 0.3$
12	$2.950 \pm 0.009$	$2.918 \pm 0.005$	$2.884 \pm 0.002$	$2.847 \pm 0.004$
16	$3.346 \pm 0.005$	$3.313 \pm 0.007$	$3.259 \pm 0.003$	$3.210 \pm 0.003$
24	$4.075 \pm 0.010$	$3.98 \pm 0.02$	$3.901 \pm 0.007$	$3.846 \pm 0.006$
32	$4.691 \pm 0.015$	$4.568 \pm 0.011$	$4.448 \pm 0.010$	$4.357 \pm 0.006$
50	$5.88 \pm 0.03$	$5.694 \pm 0.014$	$5.497 \pm 0.012$	$5.344 \pm 0.009$
100	$8.57 \pm 0.04$	$7.95 \pm 0.04$	$7.490 \pm 0.015$	$7.44 \pm 0.03$

$f=4$				
$N_b$	$\Phi = 0.0$	$\Phi = 0.1$	$\Phi = 0.2$	$\Phi = 0.3$
12	$3.175 \pm 0.004$	$3.135 \pm 0.002$	$3.097 \pm 0.002$	$3.058 \pm 0.002$
16	$3.619 \pm 0.005$	$3.581 \pm 0.003$	$3.513 \pm 0.003$	$3.457 \pm 0.003$
24	$4.422 \pm 0.010$	$4.351 \pm 0.011$	$4.234 \pm 0.004$	$4.145 \pm 0.005$
32	$5.129 \pm 0.016$	$4.941 \pm 0.011$	$4.854 \pm 0.008$	$4.735 \pm 0.008$
50	$6.48 \pm 0.02$	$6.21 \pm 0.02$	$5.980 \pm 0.015$	$5.756 \pm 0.013$
100	$9.29 \pm 0.05$	$8.74 \pm 0.04$	$8.08 \pm 0.05$	$8.01 \pm 0.08$

Tabla 7.5. Variación del Radio Hidrodinámico de un brazo con la concentración y la longitud del brazo en cadenas con forma de estrella.



### 7.1.2 Leyes de Escala.

Daoud y Cotton<sup>19</sup> y Birshtein y Zhulina<sup>136-137</sup> generalizaron el modelo de escalado de de Gennes para polímeros lineales a polímeros con forma de estrella<sup>27</sup>. Según esta aproximación, se puede considerar que las estrellas constan de tres regiones: una región interior (en la que las cadenas están muy alargadas a causa de las repulsiones entre eslabones de distintas ramas), una región intermedia (en la que dichas interacciones entre eslabones apantallan los efectos de volumen excluido) y una región exterior (en la que predominan los efectos de volumen excluido). En un disolvente atómico la región intermedia desaparece, mientras que en un disolvente  $\Theta$  es la región exterior la que desaparece. Se considera que la última de estas tres regiones es la responsable del escalado no lineal de las moléculas con forma de estrella, y para esta región el modelo predice que las dimensiones cumplen las leyes de escala siguientes<sup>138</sup>

$$\langle R^2 \rangle \approx \langle S^2 \rangle \approx \langle R_H \rangle^2 \approx N_b^{2\nu} f^{1-\nu} \approx N^{2\nu} f^{1-3\nu} \quad 7.1$$

Nos referiremos a los exponentes  $\nu_R$ ,  $\nu_S$  y  $\nu_H$  como los exponentes obtenidos con las respectivas variaciones con el número de eslabones de la cadena que presentamos en la Tabla 7.6.

Al empeorar la calidad termodinámica y acercarnos a la temperatura  $\Theta$ , el intervalo para el que es válido la Ecuación 7.1 disminuye. En la temperatura  $\Theta$  se cumple que

$$\langle R^2 \rangle \approx \langle R_g^2 \rangle \approx \langle R_H \rangle^2 \approx N_b f^{1/2} \quad 7.2$$

En la Tabla 7.6 mostramos los exponentes  $\nu$ , que se han obtenido para las distintas dimensiones calculadas para las estrellas. Se espera<sup>90</sup> que las leyes de escala con respecto a la longitud de cadena sean independientes de la geometría y, por tanto, universales.

Efectivamente, en la Tabla 7.6 no se observan apenas diferencias entre los casos con 2 (cadena lineal), 3 y 4 brazos. Así mismo, se puede comprobar que los resultados para sistemas diluidos mantienen una buena concordancia con los valores teóricos.

Los valores de los exponentes  $\nu_R$ ,  $\nu_S$  y  $\nu_H$  para disoluciones diluidas ( $\Phi \cong 0$ ) están en buena concordancia con los valores bibliográficos. En el caso de  $\nu_S$  se aprecia una cierta diferencia con los resultados de Forni y col.<sup>22</sup>. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos resultados se refieren a sistemas de cadenas de 12 brazos. Los exponentes  $\nu_R$  y  $\nu_S$  disminuyen con la concentración, al acercarse el comportamiento de la estrella al de una cadena ideal. Destaquemos los valores del exponente correspondiente al radio hidrodinámico,  $\nu_H$ , son más bajos que los correspondientes a las otras magnitudes. Esto indica una lenta aproximación del radio hidrodinámico al comportamiento asintótico  $N^\nu$ . De hecho, se observa una mayor concordancia si al obtener el exponente  $\nu_H$  consideramos tan sólo los valores del radio hidrodinámico correspondientes a las cadenas de mayor longitud. La razón de esta lenta aproximación se debe a que esta magnitud es una media armónica de distancias entre eslabones, de manera que el mayor peso corresponde a las distancias pequeñas, a diferencia del radio de giro, obtenido a partir de la media aritmética.

Al calcular el exponente  $\nu$  hemos comprobado que se cumple el escalado de las dimensiones con el número de eslabones (según  $N^{2\nu}$ ). A continuación hemos verificado que se cumple el escalado correspondiente al número de brazos, que, como hemos visto<sup>138</sup>, se prevee del tipo  $f^{1-\nu}$  para un número de eslabones por brazo constante. No hemos realizado esta vez el ajuste para tratar de obtener el exponente  $\nu$ , ya que nuestro estudio se limita a tres tipos distintos de cadenas. En vez de eso lo que hacemos es obtener el radio de giro de una cadena a partir del de otra de distinto número de brazos y el mismo número de eslabones por brazo. Para ello empleamos la expresión siguiente

$$\langle S^2 \rangle_{f',f} = \langle S^2 \rangle_f \cdot \left( \frac{f'}{f} \right)^{1-\nu_S}$$

7.3

f	$\Phi$	$\nu_R$	$\nu_S$	$\nu_s^{\text{brazo}}$	$\nu_H$
2	0.0	0.594	0.602	0.609	0.488
	0.1	0.572	0.561	0.594	0.492
	0.2	0.563	0.561	0.585	0.460
	0.3	0.552	0.544	0.577	0.440
			0.595 <sup>b</sup>	0.597 <sup>b</sup>	
3	0.0	0.585	0.581	0.595	0.502
	0.1	0.583	0.583	0.581	0.478
	0.2	0.565	0.551	0.576	0.455
	0.3	0.546	0.530	0.574	0.451
			0.592 <sup>b</sup>	0.573 <sup>b</sup>	
		0.594 <sup>c</sup>	0.587 <sup>c</sup>		
4	0.0	0.598	0.593	0.592	0.524
	0.1	0.574	0.572	0.575	0.488
	0.2	0.570	0.563	0.581	0.465
	0.3	0.548	0.532	0.578	0.464
			0.593 <sup>a</sup>	0.593 <sup>a</sup>	
		0.592 <sup>b</sup>	0.573 <sup>b</sup>		0.515 <sup>b</sup>

Tabla 7.6. Valores de los coeficientes  $\nu$  para distintas magnitudes calculadas. Valores bibliográficos para: a) una cadena aleatoria autoevitante en una red tetraédica con 2 a 12 brazos<sup>90</sup>; b) Simulaciones de Monte Carlo fuera de Red para cadenas de 12 brazos<sup>22</sup>; c) Monte Carlo Dinámico (con volumen excluido) para cadenas de 3 brazos<sup>32</sup>.

Se puede comprobar en las Tablas 7.5 y 7.6 que la concordancia es bastante buena tanto para los sistemas diluidos, como para los sistemas no diluidos. Incluso en los casos en los que la concordancia entre el radio de giro obtenido es la simulación y el valor predicho por la Ecuación 7.3 es peor, la diferencia no es mayor del 5%.

$f$	$N_b$	$\langle S^2 \rangle_f$	$\langle S^2 \rangle_f \cdot \left(\frac{f'}{f}\right)^{1-\nu_s}$	$\langle S^2 \rangle_{f'}$	$N_b$	$f'$
2	12	7.65	9.03	9.48	12	3
	16	10.69	12.63	13.32	16	
	24	17.74	20.95	21.73	24	
	32	24.6	29.1	30.7	32	
	50	41.7	49.2	51.8	50	
	100	95.0	112.2	116.8	100	
2	12	7.65	10.16	10.63	12	4
	16	10.69	14.20	14.95	16	
	24	17.74	23.57	24.33	24	
	32	24.6	32.71	33.78	32	
	50	41.7	55.4	58.8	50	
	75	73.1	95.7	93.9	75	
	100	95.0	126.2	131.7	100	
3	12	9.48	10.66	10.63	12	4
	16	13.32	14.98	14.95	16	
	24	21.73	24.42	24.33	24	
	32	30.7	34.6	33.78	32	
	50	51.8	58.3	58.8	50	
	100	116.8	131.4	131.7	100	

Tabla 7.7. Comparación de los radios de giro para distintas funcionalidades, predicción del radio de giro para una cadena de  $f'$  brazos a partir de los datos de cadenas de  $f$  brazos.

f	N <sub>b</sub>	$\langle S^2 \rangle_f$	$\langle S^2 \rangle_f \cdot \left(\frac{f'}{f}\right)^{1-\nu_s}$	$\langle S^2 \rangle_{f'}$	N <sub>b</sub>	f'
2	12	7.07	8.55	8.64	12	3
	16	9.85	11.91	11.89	16	
	24	15.03	18.19	18.90	24	
	32	21.28	25.75	25.36	32	
	50	34.1	41.3	40.5	50	
2	12	7.07	9.78	9.693	12	4
	16	9.85	13.62	13.77	16	
	24	15.03	20.79	20.66	24	
	32	21.28	29.43	28.33	32	
	50	34.1	47.2	44.81	50	
3	12	8.64	9.89	9.693	12	4
	16	11.89	13.61	13.77	16	
	24	18.90	21.64	20.66	24	
	32	25.36	29.03	28.33	32	
	50	40.5	46.4	44.81	50	

Tabla 7.8. Comparación de los radios de giro para distintas funcionalidades, predicción del radio de giro para una cadena de f' brazos a partir de los datos de cadenas de f brazos. Resultados para  $\Phi = 0.3$ .

### 7.1.3 Cocientes Relacionados con el Tamaño.

En el Apartado 4.1.2 introducíamos una serie de cocientes que podemos calcular a partir de las dimensiones presentadas en el Apartado anterior. El primero que obtenemos es el cociente  $\rho$ , definido en la Ecuación 4.16, que relaciona el radio de giro y el radio hidrodinámico de la misma cadena. Este parámetro es muy útil en el estudio de cadenas ramificadas, ya que su cálculo no requiere el cálculo de ninguna magnitud para cadenas lineales.

Se ha observado que  $\rho$  tiene un valor creciente con la longitud de cadena hasta alcanzar un determinado valor asintótico. Presentamos los valores obtenidos para diferentes concentraciones en la Tabla 7.9. Al obedecer  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  y  $\langle R_H \rangle$  las mismas leyes de escala,  $\rho$  no debería depender de la longitud de la cadena. Sin embargo, según se describió en el apartado anterior, el radio hidrodinámico, por su proceso de cálculo, presenta un comportamiento alejado del asintótico  $N^{\nu}$ , excepto para valores muy grandes de la longitud de cadena  $N$ . Como se detalló en el Apartado 4.1.2, Burchard y col.<sup>91</sup> predicen que para un Camino Aleatorio el cociente  $\rho$  adopta el valor dado por la Ecuación 4.17. En el caso de sistemas diluidos, se observa una buena concordancia con otros resultados de sistemas anteriores, que mostramos en la Tabla 7.9 junto con las extrapolaciones obtenidas por nosotros. La diferencia en el caso de las cadenas lineales con respecto a la predicción de la Ecuación 4.17 es pequeña, siendo aun menor en las cadenas ramificadas.

Definimos el cociente  $g$  del radio de giro de una estrella con respecto al radio de giro de una cadena lineal de igual longitud, Ecuación 4.10. El coeficiente  $g$  ha sido estudiado exhaustivamente, ya que presenta una dependencia muy clara con el número de brazos<sup>103,139</sup>. Según hemos detallado, en el caso de cadenas gaussianas<sup>93</sup> este coeficiente viene dado por la Ecuación 4.13. En él no se observa dependencia con la longitud de la

cadena al serlo de dos magnitudes que, como vimos en el Apartado anterior, obedecen las mismas leyes de escala. En la Tabla 7.10 mostramos los resultados correspondientes a las medias de los coeficientes  $g$  obtenidos para distintas longitudes, apreciándose una buena concordancia con resultados bibliográficos anteriores.

Es de destacar la muy pequeña variación de este cociente con la concentración. De acuerdo a la teoría de Grupos de Renormalización<sup>140</sup> la corrección de primer orden al volumen excluido de la cadena en forma de estrella y la lineal se anulan mutuamente. Esto explica la buena concordancia de los datos de simulación con la predicción para cadenas gaussianas. Como al aumentar la concentración ambos efectos de volumen excluido van siendo cancelados simultáneamente,  $g$  permanece siempre constante y próximo al límite gaussiano.

$\Phi$	$\rho$		
	$f=2$	$f=3$	$f=4$
0.0	1.399	1.307	1.276
0.1	1.352	1.273	1.226
0.2	1.356	1.253	1.225
0.3	1.336	1.241	1.168
a)	1.504	1.401	1.334
b)	1.43	1.35	

Tabla 7.9. Extrapolaciones de  $\rho$  para  $N$  infinito a distintas concentraciones. a) Resultados teóricos para un Camino Autoevitante<sup>91</sup> dados por la Ecuación 4.17; b) Resultados de Simulaciones de Monte Carlo sin Interacción Hidrodinámica y con Volumen Excluido<sup>103</sup> a dilución infinita.

La Ecuación 7.1 predice que<sup>138</sup>  $g \approx f^{1-3\nu} \approx f^{\nu_g}$ . Realizando un ajuste logarítmico orientativo para los valores de  $g$  en la Tabla 7.10 (disponemos solo de dos funcionalidades) obtenemos  $\nu_g \cong -0.71$  para  $\Phi = 0.0$  (buen disolvente con volumen excluido) y  $\nu_g \cong -0.63$  para  $\Phi = 0.3$  (volumen excluido particularmente apantallado por las interacciones intermoleculares).

$\Phi$	$g$	
	$f=3$	$f=4$
0.0	0.750	0.610
0.1	0.759	0.632
0.2	0.775	0.621
0.3	0.782	0.636
a)	0.763	0.609
b)	0.778	0.625
c)	0.766	0.611

Tabla 7.10. Medias aritméticas de  $g$  para distintas longitudes. a) Camino autoevitante aleatorio en una red tetraédrica<sup>90</sup>, dilución infinita; b) Predicción para una cadena Gaussiana (Ecuación 4.13); c) Resultados de Simulaciones de Monte Carlo sin interacción hidrodinámica y con volumen excluido<sup>103</sup>, a dilución infinita.

El cociente  $h$ , que definimos en la Ecuación 4.12, muestra de nuevo una cierta dependencia con  $N$ , por lo que en la Tabla 7.11 presentamos su extrapolación a  $N$  infinito para distintas concentraciones y funcionalidades de cadena. El cociente  $h$  se usa habitualmente para describir el movimiento de cadenas ramificadas<sup>91</sup>, bien calculado a partir de los radios hidrodinámicos, Ecuación 4.12, o bien a partir de los coeficientes de difusión, Ecuación 4.54. Su valor teórico para cadenas gaussianas fue calculado por Roovers<sup>94</sup>.



Dicho resultado ha sido introducido en esta memoria como la Ecuación 4.14. Douglas y Freed propusieron una corrección semiempírica a esa expresión, válida para cadenas en condiciones de volumen excluido, Ecuación 4.15. En la Tabla 7.11 presentamos los resultados obtenidos para sistemas de cadenas a distinta concentración de distinta funcionalidad y su comparación con los resultados teóricos dados por las Ecuaciones 4.14 y 4.15.

Se han obtenido resultados para cadenas de distinta longitud de brazo, pero no se ha observado una variación apreciable con la longitud de los mismos. Por ello, los resultados que presentamos corresponden a la media de los resultados obtenidos para las distintas longitudes. Se observa un buen acuerdo con la predicción para una cadena en buen disolvente

$\phi$	f=3	f=4
0.0	0.951	0.898
0.1	0.950	0.904
0.2	0.953	0.904
0.3	0.954	0.909
a)	0.958	0.922
b)	0.973	0.944

Tabla 7.11. Media de los coeficientes  $h$  obtenidos para distintas longitudes de cadena, se muestran los resultados para distintas concentraciones y los valores teóricos dados por (a) la Ecuación 4.15 (Ref. 94) para una cadena en buen disolvente y (b) la Ecuación 4.14 (Ref. 95) una cadena en disolvente  $\Theta$ .

El cociente  $g'$  relaciona la distancia centro-extremo de una estrella con la de una cadena lineal para el caso de cadenas diluidas de distinta funcionalidad. Los resultados obtenidos, que presentamos en la Tabla 7.12, muestran un buen acuerdo con los resultados previos de Zifferer<sup>90</sup> en una red tetraédrica. Se observa un aumento del cociente  $g'$  con la funcionalidad de la cadena, lo que nos indica un mayor alargamiento en las cadenas con mayor número de brazos debido a la influencia del núcleo de la estrella.

$\Phi$	$g'$		
	f=2	f=3	f=4
0.0	1.061	1.107	1.146
a)	1.066	1.108	1.158

Tabla 7.12. Media de  $g'$  para distintas longitudes de brazo en sistemas diluidos de distinta funcionalidad. a) Camino Autoevitante aleatorio en una red tetraédrica<sup>90</sup>.

#### 7.1.4 Asfericidad

Igualmente, hemos obtenido los dos promedios definidos en el Apartado 4.1.4 para la asfericidad. A partir de los valores propios del tensor de componentes del promedio cuadrático del radio de giro, dado por las Ecuaciones 4.25 y 4.26, obtenemos los valores propios del tensor  $\mathbf{A}$  y, con ello, los promedios 4.27 y 4.28

En la Tabla 7.13 recogemos los resultados obtenidos para esos dos promedios de la asfericidad, para distintos valores número de brazos y de la concentración. Comparamos estos valores con resultados anteriores obtenidos con otro modelo para cadenas diluidas

pero también en condiciones de volumen excluido, y con los que se observa una buena concordancia.

$\Phi$	f	$\langle A \rangle$	$\bar{A}$	$\langle A \rangle^{a)}$	$\bar{A}^{a)}$	$\bar{A}^{b)}$
0.0	2	0.451	0.556	0.431	0.543	0.526
	3	0.311	0.345	0.305	0.343	0.361
	4	0.227	0.243	0.226	0.243	0.273
0.1	2	0.410	0.525			
	3	0.308	0.353			
	4	0.233	0.249			
0.2	2	0.424	0.550			
	3	0.297	0.339			
	4	0.222	0.250			
0.3	2	0.406	0.539			
	3	0.278	0.327			
	4	0.225	0.240			

Tabla 7.13. Extrapolaciones a  $N \rightarrow \infty$  de los dos promedios obtenidos para la asfericidad a diferentes concentraciones y para diferentes números de brazos. a) Simulaciones de cadenas con Volumen Excluido fuera de red<sup>141</sup>; b) Cálculos teóricos exactos con la Ecuación 4.29.

En el caso de disoluciones diluidas los resultados se comparan con los de Bishop y col.<sup>141</sup>, observándose una concordancia muy buena. Los valores de la asfericidad en cualquiera de sus dos promedios disminuyen al aumentar el número de brazos de la cadena, lo que indica que ésta adopta una forma cada vez más esférica. Existe, además, una cierta tendencia no muy pronunciada a que la asfericidad disminuya al aumentar la

concentración, es decir a que la forma de la cadena se aproxime a una esfera. No obstante esta tendencia no es muy clara en algunos casos.

La comparación de los resultados teóricos para  $\bar{A}$ , basados en el modelo de cadena gaussiana, muestra diferencias, debidas al efecto de volumen excluido.

### 7.1.5 Cocientes de los Momentos.

Obtenemos también los cocientes de los Momentos de tipo  $\langle r^{2k} \rangle$  que hemos definido en el Apartado 4.1.3. Comparamos en la Tabla 7.14 los resultados obtenidos en otros trabajos anteriores<sup>96</sup> encontrándose un buen acuerdo con ellos. No obstante se observa una cierta diferencia en el caso de los momentos más altos, ya que estos implican potencias mayores de  $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$  con lo que cualquier error resulta magnificado. Se aprecia también una ligera tendencia de los valores de los momentos a acercarse a los valores de una cadena ideal, según aumenta la concentración de la disolución y nos aproximamos al regimen gaussiano.

Estos momentos se relacionan con el comportamiento de la función de dispersión para valores bajos de la variable de dispersión  $q$ .

$\Phi$	$f$	R(4,2)	R(6,3)	R(8,4)	R(4,2) <sup>a)</sup>	R(6,3) <sup>a)</sup>	R(8,4) <sup>a)</sup>
0.0	2	4.669	34.05	320	4.635	34.04	341.72
	3	4.14	25.6	209	4.195	26.64	225.98
	4	3.90	23.5	183	3.969	23.35	181.15
0.1	2	4.63	34.1	348			
	3	4.26	27.8	250			
	4	4.00	24.3	199			
0.2	2	4.79	37.0	395			
	3	4.24	27.4	235			
	4	4.03	24.7	203			
0.3	2	4.72	35.6	370			
	3	4.30	29.2	270			
	4	4.07	25.3	201			
b)	2	5.00	47.00	504.00			
	3	4.50	34.18	357.06			
	4	4.40	30.91	277.93			

Tabla 7.14. Extrapolaciones a  $N \rightarrow \infty$  de los cocientes de los momentos; (a) Simulaciones para cadenas fuera de red con Volumen Excluido<sup>96</sup>; (b) Resultados para una cadena ideal dados por la Ecuación 4.24.

### 7.1.6 Propiedades locales

Empleamos las diferentes funciones de correlación de vectores y distancias de enlace que definimos en el Apartado 4.2.2. Con ello pretendemos estudiar la fuerte pérdida de correlación de los vectores de enlace en torno al punto de ramificación. Este efecto muestra la expansión que experimentan las cadenas que, según hemos visto en apartados anteriores, se concentra sobre todo en la región central de la estrella. De esta manera el polímero acomoda mejor las repulsiones interatómicas y no se produce un gran solapamiento entre los diferentes brazos.

Con el fin de detectar esa pérdida de correlación en la región central de la cadena, hemos obtenido el promedio cuadrático de las distancias entre eslabones  $\langle r_{ij}^2 \rangle$ , la correlación entre los vectores de enlace  $\langle \mathbf{l}_i \mathbf{l}_j \rangle$  y la función de correlación de vectores de enlace consecutivos.

#### A. Promedio Cuadrático de las Distancias Interatómicas.

Al calcular la correlación entre distancias interatómicas se consideran tres casos que representamos en las Figuras VII-1 y VII-2: en el primero se recorren los enlaces de un extremo de un brazo al de otro (línea continua); en el segundo se recorren los enlaces desde el centro de un brazo al centro de otro (línea discontinua); y en el tercero se recorren los enlaces desde el centro de la estrella al extremo de un brazo (línea de puntos). En los dos primeros casos se prevee que aparezca una discontinuidad al pasar por el centro de las cadenas ramificadas, lo que no ocurre en el caso de una cadena lineal.

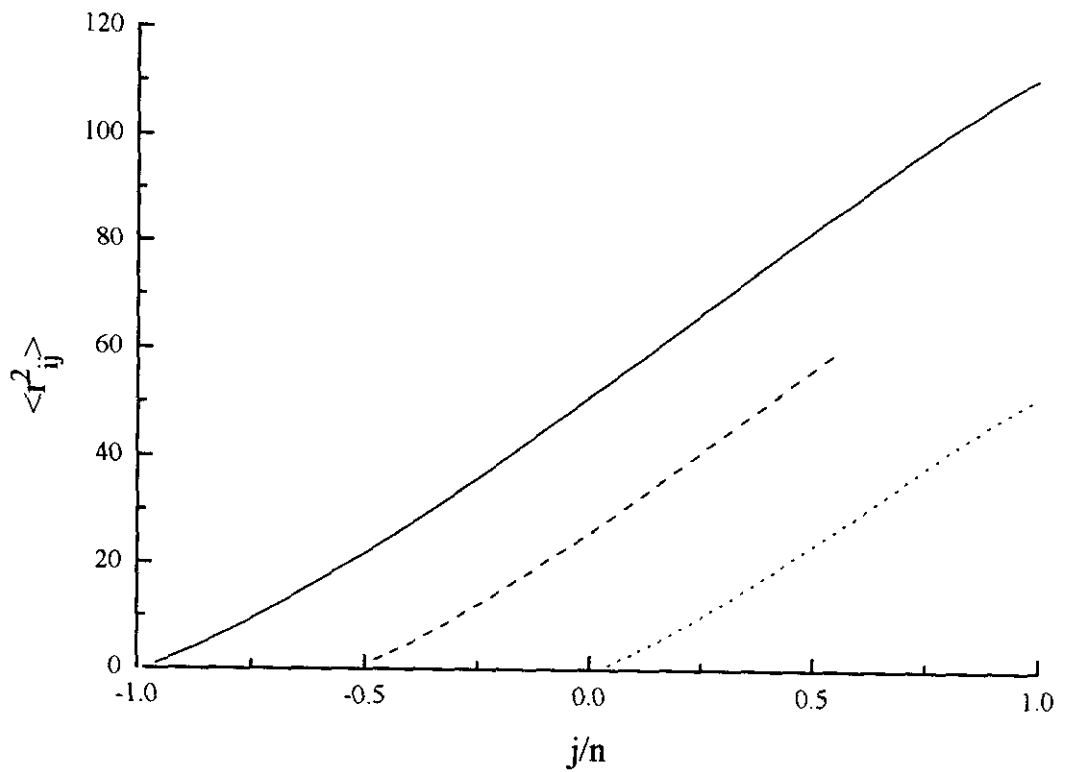


Figura VII-1. Promedio cuadrático de las distancias entre eslabones  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  para cadenas de 49 eslabones y 2 brazos. La línea continua corresponde al promedio de un extremo a otro de la cadena, la línea discontinua corresponde al promedio del centro de un brazo al centro de otro y la línea de puntos al promedio del centro de la cadena al extremo de un brazo.

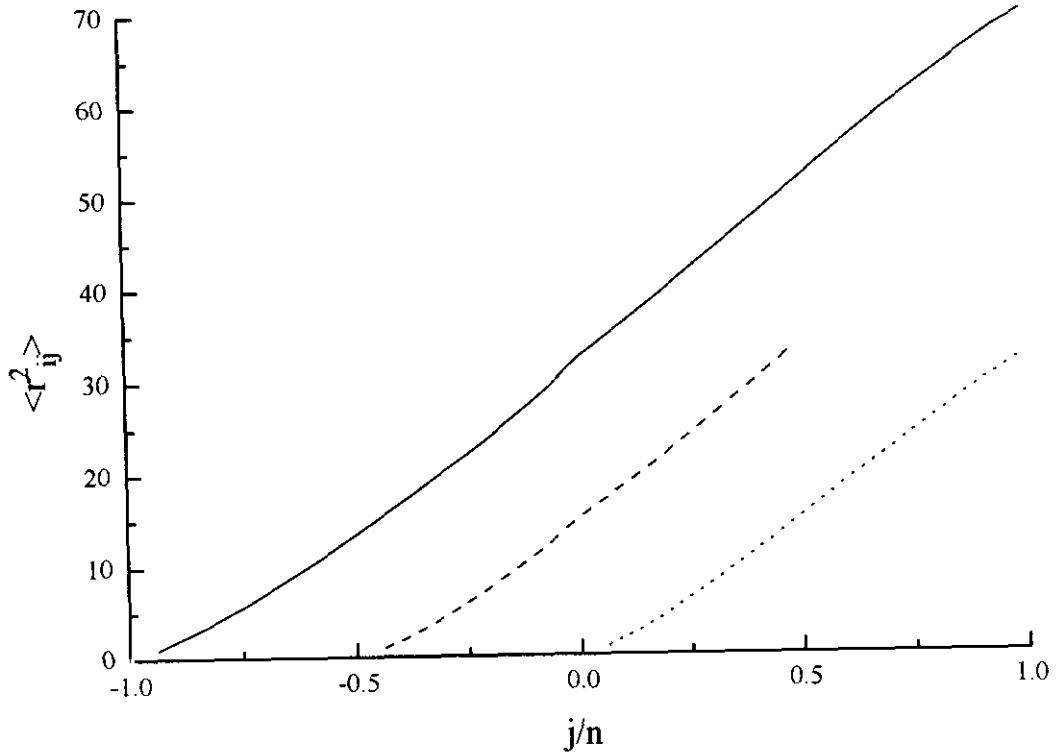


Figura VII-2. Promedio cuadrático de las distancias entre eslabones  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  para cadenas de 49 eslabones y 3 brazos. La línea continua corresponde al promedio de un extremo a otro de la cadena, la línea discontinua corresponde al promedio del centro de un brazo al centro de otro y la línea de puntos al promedio del centro de la cadena al extremo de un brazo.

En las Figuras VII-2 y VII-3, se observa en los casos de 3 y 4 brazos una cierta discontinuidad al pasar por el centro de la estrella (más pronunciado en el segundo caso) que nos indica una pérdida de correlación entre los brazos. De acuerdo con Forni y col.<sup>22</sup> esta observación sugiere que el tiempo necesario para la relajación completa dentro de cada brazo (aunque mayor que el tiempo de relajación del radio de giro) es más corto que el tiempo requerido por los brazos para perder memoria de sus posiciones



relativas a causa del obstáculo que suponen los brazos. Los resultados de Forni y col. (de Monte Carlo fuera de red) presentan una discontinuidad más pronunciada, si bien hay que tener en cuenta que en su caso el número de brazos es 12.

En las Figuras VII-4 y VII-5 representamos la variación de esta correlación con la concentración para diferentes números de brazos. De nuevo se observa que la influencia del núcleo de la estrella parece disminuir al aumentar la concentración y aproximarnos al régimen de campo medio de cadena ideal. Esto es debido a que el aumento de la concentración implica una densidad de interacciones (intra o interatómicas) semejante en el centro y los extremos de la estrella.

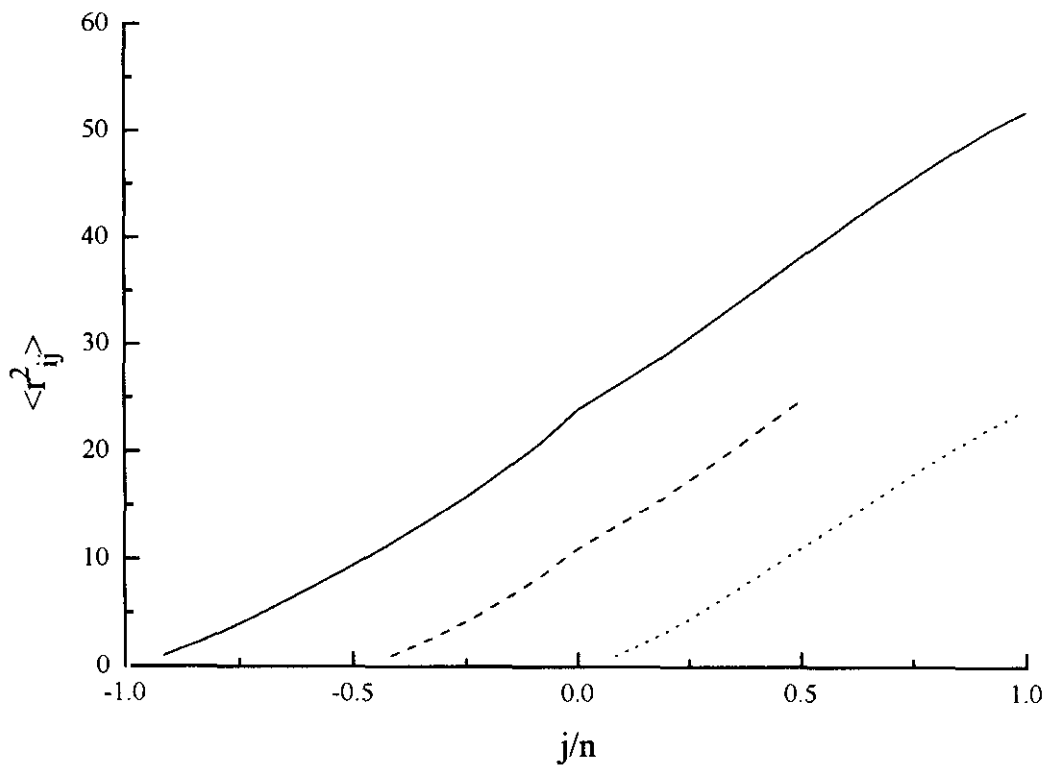


Figura VII-3. Promedio cuadrático de las distancias entre eslabones  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  para cadenas de 49 eslabones y 4 brazos. La línea continua corresponde al promedio de un extremo a otro de la cadena, la línea discontinua corresponde al promedio del centro de un brazo al centro de otro y la línea de puntos al promedio del centro de la cadena al extremo de un brazo.

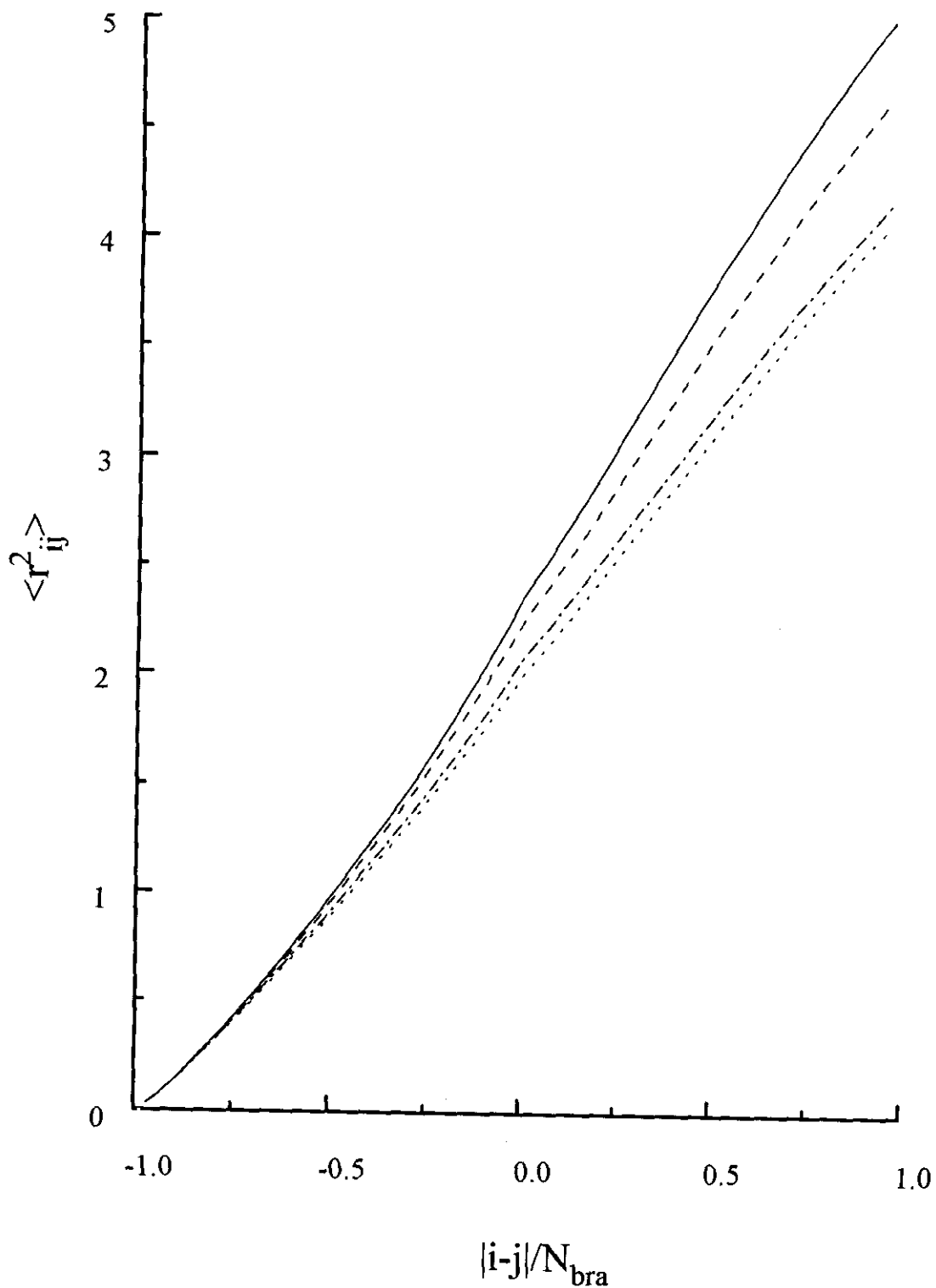


Figura VII-4. Variación con la concentración del promedio cuadrático de las distancias entre eslabones  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  para cadenas de 3 brazos y 97 eslabones: (—) para  $\Phi = 0.0$ ; (---) para  $\Phi = 0.1$ ; (.....) para  $\Phi = 0.2$  y (-·-·-) para  $\Phi = 0.3$ .

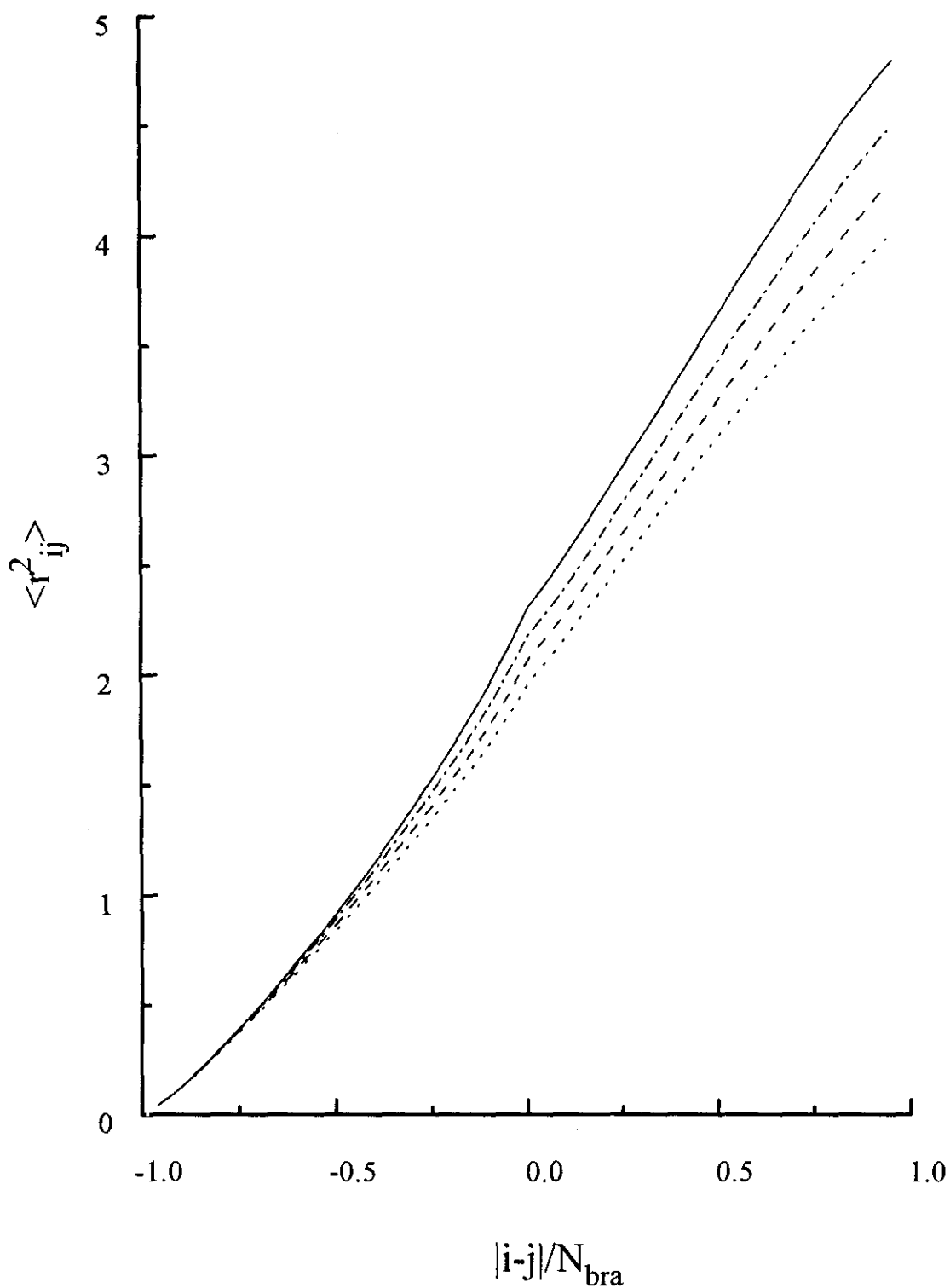


Figura VII-5. Variación con la concentración del promedio cuadrático de las distancias entre eslabones  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  para cadenas de 4 brazos y 97 eslabones: (—) para  $\Phi = 0.0$ ; (---) para  $\Phi = 0.1$ ; (.....) para  $\Phi = 0.2$  y (-·-·-) para  $\Phi = 0.3$ .

En general,  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  depende de la localización de los dos eslabones dentro de la cadena. Forni y col. propusieron que en la zona próxima al eslabón central muestra una dependencia del tipo:

$$\langle r_{ij}^2 \rangle \approx |j - i|^{2\nu_0} \tag{7.4}$$

Esta relación no tiene validez universal para tamaños de cadena finitos, sin embargo nos permite mostrar de alguna manera el alargamiento en la zona próxima al núcleo. En la Tabla 7.15 recogemos los resultados obtenidos para este exponente. El que los exponentes del ajuste de  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  sean mayores en las estrellas que en las cadenas lineales indica una expansión en la zona del núcleo de la estrella donde la densidad de eslabones es mayor. Se observa una cierta tendencia a disminuir el exponente al aumentar la concentración, de nuevo debido a que al aumentar esta, nos aproximamos al comportamiento de campo medio, con lo que la influencia del núcleo de la estrella disminuye.

De la misma manera que el pico en la zona central indica un aumento de la correlación, la ligera curvatura hacia abajo en los extremos indica una disminución de la correlación, puesto que los extremos tienen gran libertad de movimientos, tal y como ocurre con la función de correlación del producto de vectores de enlace consecutivos.

#### B. Función de Correlación del Producto de Vectores de Enlace.

El comportamiento del producto escalar promedio,  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ , muestra tanto la expansión en el centro de la estrella como la pérdida de correlación a lo largo de los brazos, definida en la Ecuación 4.37.

$\Phi$	f	$v_{ij}$ centro - mitad	$v_{ij}$ centro - extr.	$-\mu$
0.0	2	0.512	0.464	0.94
	3	0.524	0.494	0.92
	4	0.546	0.509	0.83
0.1	3	0.512	0.470	0.91
	4	0.519	0.481	0.87
0.2	3	0.503	0.460	0.91
	4	0.505	0.460	0.79
0.3	3	0.507	0.471	0.84
	4	0.494	0.467	0.85

Tabla 7.15. Exponente  $v_{ij}$ , para el ajuste de  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  con  $i$  recorriendo la cadena del centro a la mitad y con  $i$  recorriendo del centro al extremo; y exponente  $\mu$ , para el ajuste de  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ , los resultados se presentan para distintas disoluciones de diferentes números de brazos.

Forni y col. proponen para esta función de correlación promedio una relación parecida a la Ecuación 7.4

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle \cong |j - i|^{-\mu} \tag{7.5}$$

Hemos realizado un ajuste en el segmento de la región central alejado de los extremos, en la que tiene más importancia la separación topológica entre eslabones. Presentamos los resultados obtenidos en el ajuste de los datos de nuestras simulaciones correspondientes a los exponentes  $-\mu$  en la Tabla 7-15, Forni y col.<sup>22</sup> obtuvieron un valor de  $-\mu = 0.95$  para el caso de la cadena lineal, lo que está en acuerdo con el resultado obtenido. Forni y col. también obtuvieron este exponente para el caso de una

cadena de 12 brazos, en este caso  $-\mu = 0.82$ . No se observa una tendencia clara en los valores de  $-\mu$  al variar la concentración, si bien parece que las diferencias entre las cadenas de distinta funcionalidad se reducen al aumentar la concentración.

Para cadenas lineales Forni y col. predicen que  $\mu = 2 - 2\nu$ , con lo que  $\mu$  debe ser menor que 1. Si  $\mu$  fuese igual a 1 tendríamos que  $\langle S^2 \rangle \approx \langle R^2 \rangle \approx N$ , que es el caso de una cadena en estado sin perturbar. A pesar de la buena concordancia observada con los resultados de Forni y col., hay que tener en cuenta que es difícil de conseguir una estimación adecuada de  $\mu$  dados los límites del intervalo que podemos analizar, manteniendo los enlaces alejados de los extremos. Por ello es conveniente utilizar para esta estimación cadenas suficientemente grandes.

Los resultados obtenidos para  $-\mu$  en el caso de cadenas ramificadas son menores que el resultado para cadenas lineales, lo que refleja, de nuevo, la mayor expansión de la cadena e implica valores mayores del exponente  $\nu$ .

En la Figura VII-6 se recogen los resultados para dos, tres y cuatro brazos, como función de  $|i - j|$  y para un segmento de nueve eslabones: cuatro de un brazo, el central y cuatro de otro.

La diferencia entre las cadenas lineales y las ramificadas es llamativa. Para la cadena ramificada,  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ , presenta valores superiores a los de la cadena lineal, si  $i$  y  $j$  pertenecen al mismo brazo, e inferiores, si  $i$  y  $j$  pertenecen a distintos brazos. La mayor correlación entre eslabones del mismo brazo cerca del núcleo corresponde a la mayor expansión de los brazos de la cadena comparado con la cadena lineal. Los valores más pequeños del producto escalar para enlaces más allá del punto de ramificación no se deben a efectos de final de cadena, que de todos modos son menores en las estrellas que en las cadenas lineales. En realidad indican que los vectores de enlace sufren una brusca

pérdida de correlación, perdiendo memoria de la dirección anterior. Esta pérdida de memoria libera de alguna manera la interferencia estérica con otros brazos, y al tiempo deja a cada brazo la mayor libertad posible, minimizando de esa manera la pérdida de entropía conformacional debida a la expansión intramolecular. Este efecto es más acentuado al aumentar el número de brazos. Estos datos indican una vez más que la expansión de la cadena se concentra en el núcleo de la estrella.

### C. Función de Correlación de Vectores de Enlace Consecutivos.

En la representación de la función de correlación de vectores de enlace consecutivos (Figura VII-7) se puede observar un aumento de correlación en los casos de 3 y 4 brazos en la región próxima al centro, más pronunciada en el caso de 4 brazos que en el de 3. Como referencia se obtuvo también esta función para el caso de una cadena lineal, en la que no se observa ese incremento. En todos los casos se observa en la región de los extremos una disminución en la correlación, y que podemos atribuir a la mayor movilidad de los eslabones de esta región de las cadenas. En el caso de cadenas ramificadas, la correlación vuelve a caer en los enlaces directamente unidos al centro. Esta brusca pérdida de correlación se debe al paso de un brazo de la cadena a otro. La presencia del centro de la estrella impone un alargamiento de los brazos en su proximidad, pero no debe afectar a la posición relativa de los primeros eslabones de los brazos. Debe considerarse que tienen el mismo peso estadístico las conformaciones con los primeros vectores de enlace perpendiculares o en la misma dirección. De hecho, el intercambio de estos vectores es la única manera mediante la que nuestro modelo en red puede mover el eslabón central.

Si se observa la variación con la concentración (Figuras VII-8 y VII-9) puede constatar que la influencia del núcleo en la correlación de los enlaces cercanos disminuye con la concentración, al aproximarse su comportamiento al de una cadena ideal.

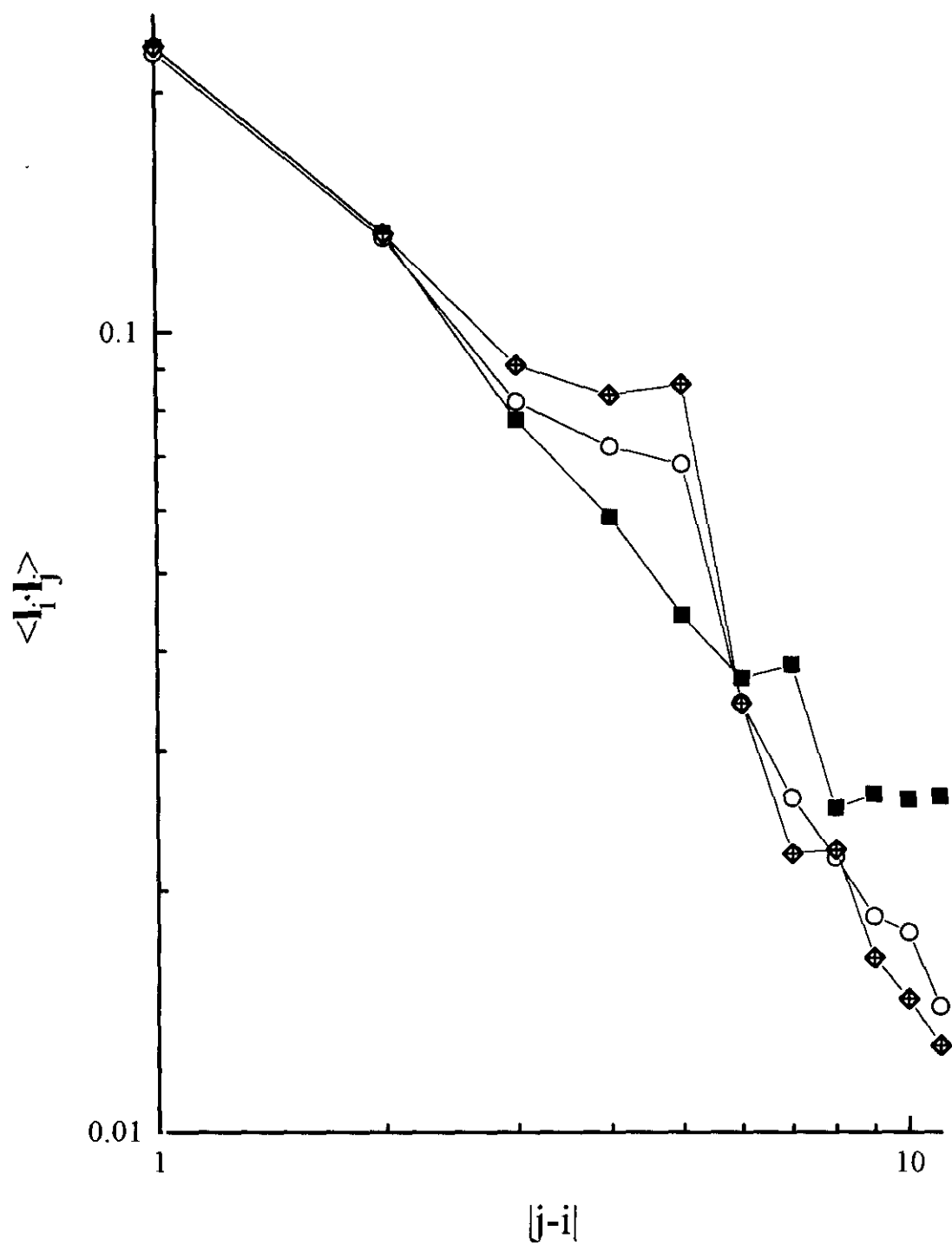


Figura VII-6. Correlación entre los vectores de enlace  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$  en la región central de cadenas de (■) 2, (○) 3 y (◆) 4 brazos y longitud total  $N=49$ .



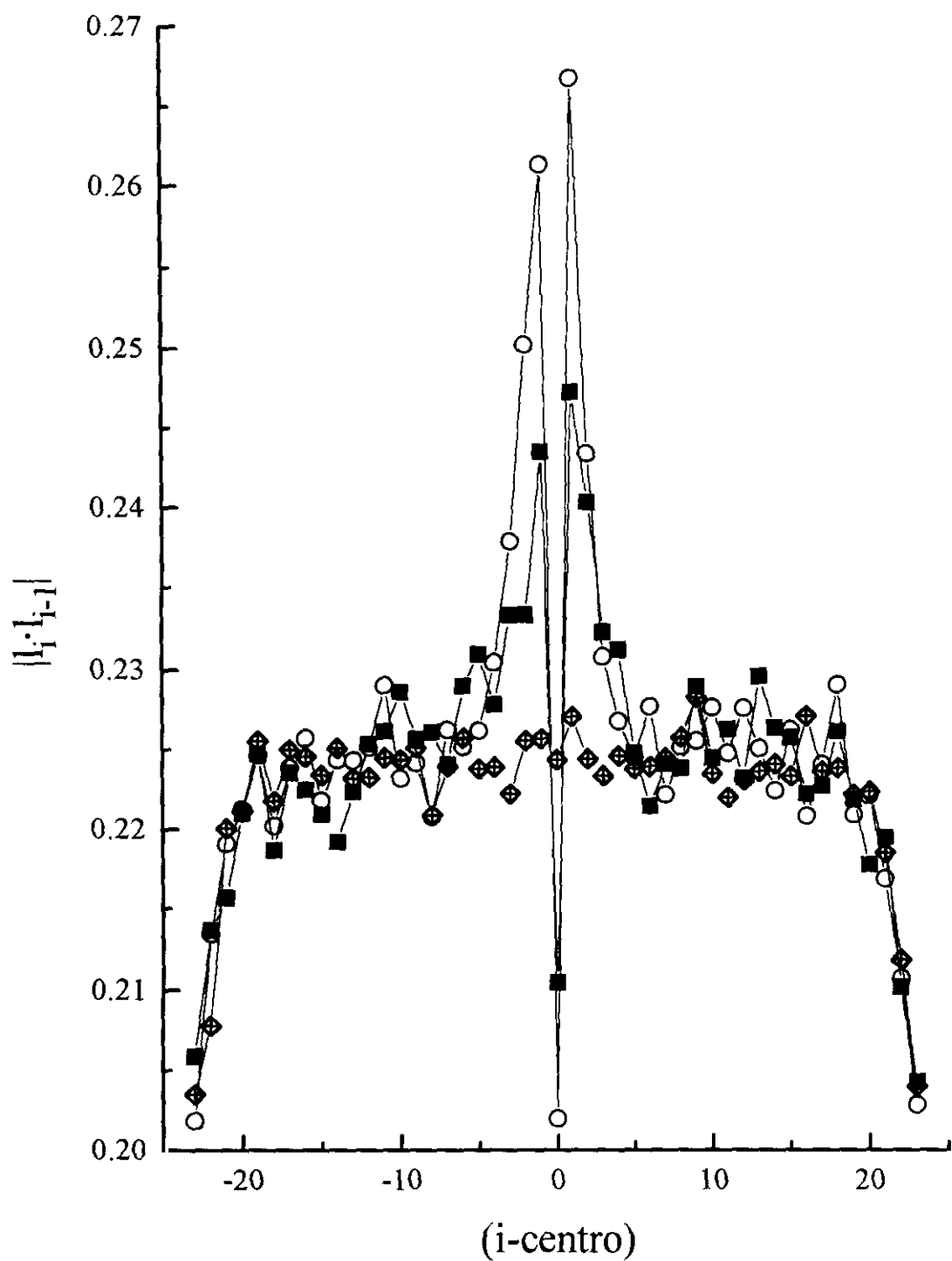


Figura VII-7. Funciones de correlación de enlaces consecutivos de cadenas de  $N_b=24$  y distinto números de brazos: (◆)  $f=2$ , (■)  $f=3$  y (○)  $f=4$ .

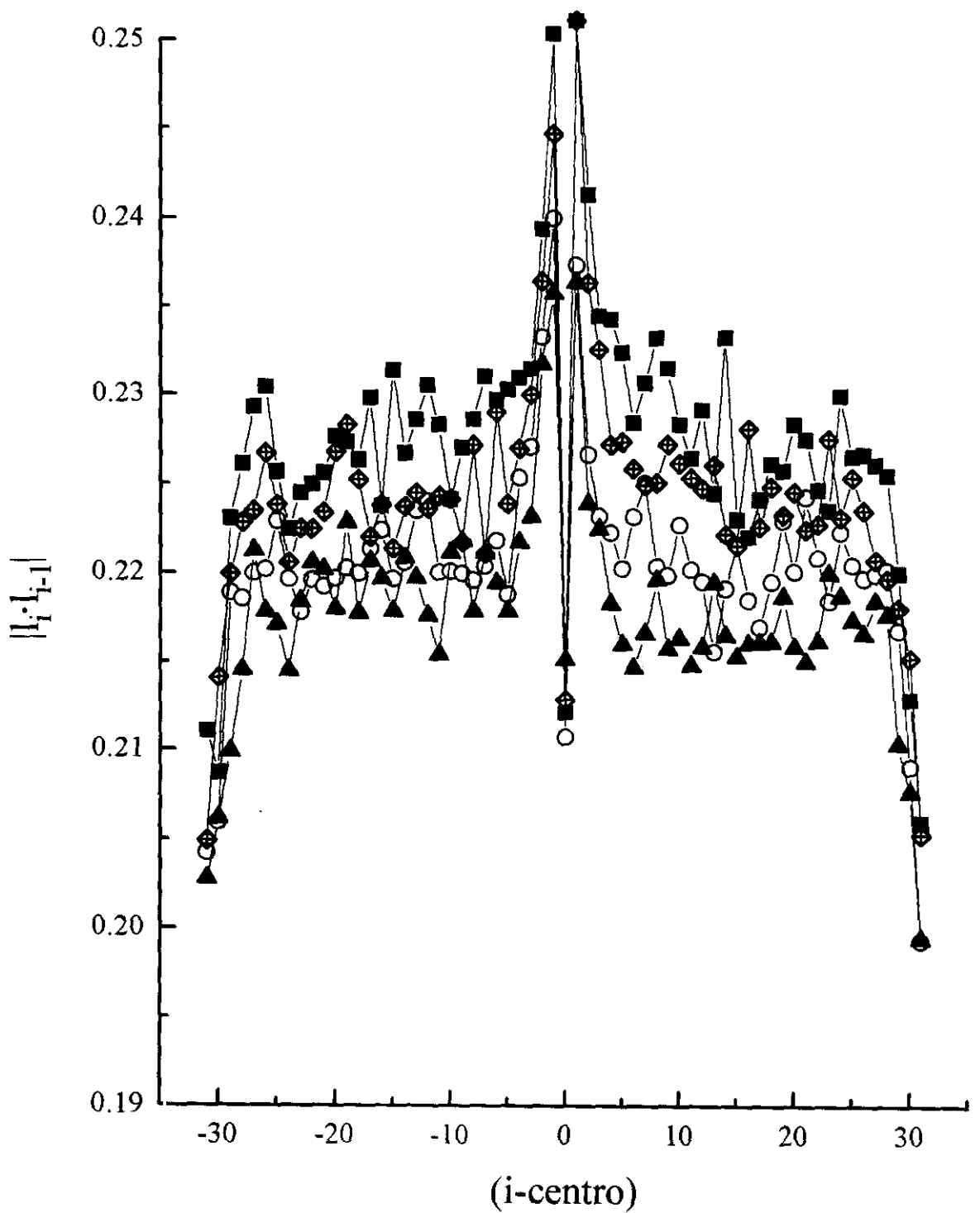


Figura VII-8. Funciones de correlación de enlaces consecutivos de tres brazos,  $N=97$  y distintas concentraciones: ( $\blacktriangle$ )  $\Phi = 0.0$ ; ( $\circ$ )  $\Phi = 0.1$ ; ( $\blacklozenge$ )  $\Phi = 0.2$  y ( $\blacksquare$ )  $\Phi = 0.3$ .

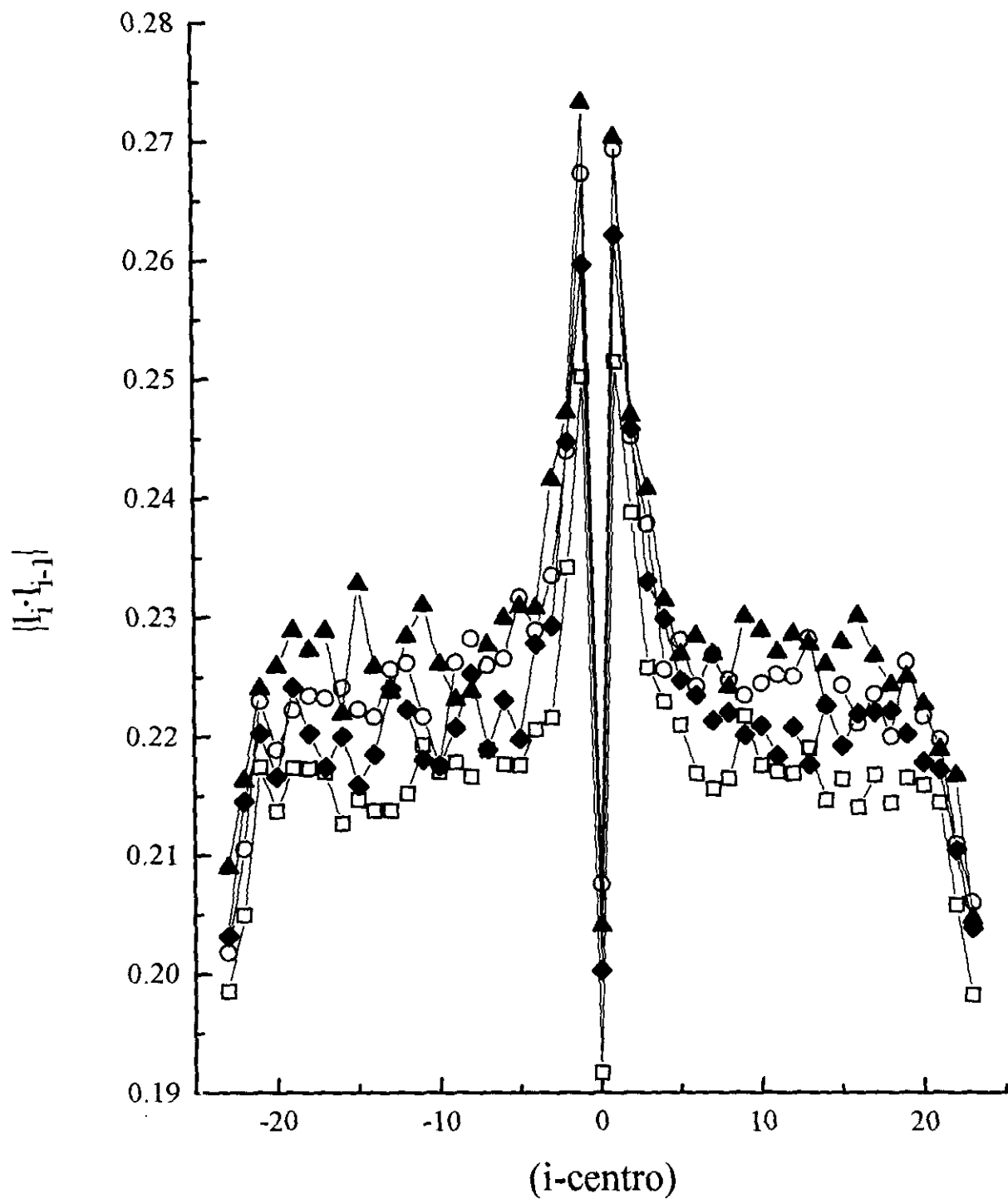


Figura VII-9. Funciones de correlación de enlaces consecutivos de cuatro brazos,  $N=97$  y distintas concentraciones: ( $\square$ )  $\Phi = 0.0$ ; ( $\blacklozenge$ )  $\Phi = 0.1$ ; ( $\circ$ )  $\Phi = 0.2$  y ( $\blacktriangle$ )  $\Phi = 0.3$ .

## 7.2 Modos Normales de Rouse.

El primer problema que se plantea al calcular los modos normales en estrellas es la diagonalización de la matriz  $\mathbf{A}$  (que mostramos en su forma generalizada para cualquier número de ramas en la Ecuación 2.25). Dado que no existe una expresión analítica exacta, como ocurría en el caso de cadenas lineales, tendremos que obtener los valores y vectores propios de dicha matriz mediante métodos estándar de tratamiento de matrices. Al calcular los valores propios se observa que los impares son  $(f-1)$  veces degenerados, mientras que los pares no lo son en ningún caso.

En el Apartado 4.5 se introducía el comportamiento de la función de correlación de los modos de Rouse con el tiempo, y se describía la función de correlación de las coordenadas de Rouse y su ajuste a una exponencial. También se describía la relación entre las amplitudes y tiempos de relajación de los distintos modos normales de un sistema. A partir de nuestros datos hemos realizado un estudio de los cocientes de las amplitudes y de los tiempos referidos al primer modo para distintas concentraciones funcionalidades de cadena y longitudes de brazo.

Hemos obtenido las funciones de correlación de los primeros 4 modos de Rouse para distintos sistemas de cadenas ramificadas de distinta longitud de brazo y a distinta concentración. Estas funciones se han ajustado de acuerdo a una exponencial, Ecuación 4.51, obteniéndose una serie de amplitudes y tiempos de relajación. Con el fin de comprobar que para sistemas ramificados se cumple también la relación dada por la Ecuación 4.52, hemos obtenido los cocientes de las amplitudes y tiempos del primer modo con respecto a las amplitudes y tiempos de los demás modos. En las Tablas 7.16 y 7.17 presentamos las extrapolaciones a longitud infinita de dichos cocientes. Se puede observar que la relación que existe entre amplitudes y tiempos de relajación tiende, al

aumentar la concentración, al límite asintótico  $1/p^2$  (Ecuación 4.52) debido al apantallamiento de los efectos de volumen excluido.

f	$\Phi$	$A_1/A_1$	$A_1/A_2$	$A_1/A_3$	$A_1/A_4$
3	0.0	1	5.02	11.0	18.0
	0.1	1	4.94	10.76	20.60
	0.2	1	4.06	9.71	17.91
	0.3	1	3.88	8.35	17.76
4	0.0	1	5.03	11.87	21.51
	0.1	1	4.64	10.90	19.22
	0.2	1	4.24	9.64	20.89
	0.3	1	4.61	9.77	17.35

Tabla 7.16. Extrapolaciones a longitud infinita de los cocientes de las amplitudes de los modos normales de Rouse.

f	$\Phi$	$\tau_1/\tau_1$	$\tau_1/\tau_2$	$\tau_1/\tau_3$	$\tau_1/\tau_4$
3	0.0	1	4.76	11.3	19.5
	0.1	1	4.72	10.34	18.43
	0.2	1	4.22	9.88	18.80
	0.3	1	3.96	8.58	15.00
4	0.0	1	3.93	11.55	20.06
	0.1	1	3.86	10.24	17.70
	0.2	1	3.62	10.26	16.09
	0.3	1	3.53	10.15	16.84

Tabla 7.17. Extrapolaciones a longitud infinita de los cocientes de los tiempos de relajación de los modos normales de Rouse.

Las Ecuaciones 2.39 y 2.40 muestran dependencias semejantes (en función de  $N^2$ ) con la longitud de cadena, tanto para la amplitud como para el tiempo de relajación del ajuste exponencial de la función de correlación de los modos de Rouse. Dicha predicción corresponde a un modelo de cadena gaussiana. Para determinar cual es esa dependencia en nuestro caso obtendremos los cocientes  $(A_j)_{N_{\max}} / (A_j)_N$  y  $(\tau_j)_{N_{\max}} / (\tau_j)_N$ , representando  $N_{\max}$  a la cadena de mayor longitud de las simuladas. Estos cocientes deben ser proporcionales a  $(N_{\max} \sqrt{N})^{\nu_K}$ , con lo que podemos determinar fácilmente el exponente  $\nu_K$ .

En las Tablas 7.18 y 7.19 se puede apreciar que el exponente correspondiente a las amplitudes oscila en torno a un valor medio ligeramente superior a 2.2, mientras que el exponente de los tiempos se encuentra en torno a 2. Esta diferencia es más acentuada en el caso de la cadena de 4 brazos que en el caso de la cadena de 3, y no aparece en el caso de la cadena lineal en el que los valores son iguales y cercanos a 2.2 en ambos casos. Probablemente, los errores numéricos involucrados en el cálculo de amplitudes y tiempos de relajación son responsables del comportamiento entre ambas magnitudes. También debe destacarse la escasa dependencia de los valores con la concentración, a igualdad de otras variables.

f	$\Phi$	$n_{k=1}$	$n_{k=2}$	$n_{k=3}$	$n_{k=4}$
2	0.0	2.14	2.25	2.23	2.25
3	0.0	2.18	2.22	2.239	2.32
	0.1	2.19	2.23	2.27	2.32
	0.2	2.09	2.21	2.27	2.24
	0.3	2.04	2.22	2.35	2.30
4	0.0	2.215	2.30	2.29	2.26
	0.1	2.16	2.27	2.33	2.32
	0.2	2.13	2.29	2.35	2.34
	0.3	2.14	2.21	2.38	2.37

Tabla 7.18. Exponente del ajuste del cociente de las amplitudes para distintos sistemas.

f	$\Phi$	$n_{k=1}$	$n_{k=2}$	$n_{k=3}$	$n_{k=4}$
2	0.0	2.13	2.20	2.15	2.25
3	0.0	2.099	1.97	2.04	2.03
	0.1	2.15	2.03	2.14	2.13
	0.2	2.12	2.04	2.11	2.04
	0.3	1.92	1.86	2.00	1.93
4	0.0	2.04	1.93	1.98	1.95
	0.1	2.06	1.86	1.90	2.03
	0.2	2.08	1.99	2.03	2.09
	0.3	2.09	2.04	2.07	1.97

Tabla 7.19. Exponente del ajuste del cociente de los tiempos de relajación para distintos sistemas.

### 7.3 Procesos de Relajación en Cadenas con Forma de Estrella

La teoría predice que en la relajación de un polímero con forma de estrella existen al menos tres procesos distintos<sup>142</sup>, que sólo pueden ser diferenciados en condiciones de volumen excluido, y cuyo comportamiento no coincide con lo predicho de acuerdo al esquema de modos normales de Rouse.

#### Modos elásticos.

Son debidos a fluctuaciones de la forma global y su escala de tiempos es la de la difusión cooperativa sobre el tamaño de la cadena  $R$ . Es el proceso más rápido de los tres y puede ser medido directamente a través del estudio de las fluctuaciones del tensor de inercia  $\mathbf{M}$ , del  $S^2$ , del  $S_{\text{brazo}}^2$  o de la  $R_{\text{CE}}^2$ . Para el estudio de estos modos hemos empleado la función de autocorrelación de esta última magnitud, definida como:

$$C_R(t) = \frac{\langle R_{\text{CE}}(t)R_{\text{CE}}(0) \rangle - \langle R_{\text{CE}} \rangle^2}{\langle R_{\text{CE}}^2 \rangle - \langle R_{\text{CE}} \rangle^2} \quad 7.6$$

Determinamos el tiempo de relajación elástico,  $\tau_{\text{el}}$ , como la pendiente a tiempos largos de la representación semilogarítmica de la función de correlación  $C_R(t)$ . La teoría predice que, en el caso en que no hay interacción hidrodinámica, este tiempo varía con el número de eslabones de un brazo ( $N_b$ ) y el número de brazos de la cadena ( $f$ ) según:

$$\tau_{\text{el}} \approx N_b^{1+2\nu} f^{1-(1+2\nu)/2} \quad 7.7$$

En la Tabla 7.20 se puede observar que los resultados obtenidos para el tiempo de relajación elástico de disoluciones diluidas apenas varían con el número de brazos,



mientras que con la longitud del brazo el escalado se produce con un escalado aproximado de  $1 + 2\nu \cong 2.18$ , valor que obtenemos fijando  $\nu \cong 0.59$ .

### Difusión rotacional de la cadena.

Es el tiempo de relajación que requiere la cadena para rotar desplazándose una distancia comparable a su radio. Es menor en cadenas ramificadas que en cadenas lineales de la misma longitud de cadena. El tiempo de difusión rotacional puede ser analizado estudiando la función de correlación temporal del vector centro-extremo:

$$C_{RD}(t) = \langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle / \langle R^2 \rangle \quad 7.8$$

donde  $\mathbf{R}(t)$  es el vector centro-extremo. Hasta ahora no había sido posible obtenerlo<sup>143,144</sup> por procedimientos de simulación, ni siquiera para un número de brazos pequeño. Este tiempo de relajación, en el caso en el que no haya interacción hidrodinámica, cumple la ley de escala

$$\tau_d \approx N^{1+2\nu} f^{2-\nu} \quad 7.9$$

Presentamos los resultados obtenidos para  $\tau_d$  de cadenas en disolución diluida en la Tabla 7.20, siendo claramente más altos que los obtenidos para  $\tau_{el}$ . El exponente de la ley de escala con respecto a la longitud de cadena es ligeramente inferior al previsto como  $1 + 2\nu$ . El tiempo de relajación del modo de difusión rotacional de la cadena presenta una clara variación con la funcionalidad de la cadena. Con el fin de comprobar si cumple la ley de escala respecto a la funcionalidad prevista en la Ecuación 7.9 y dado que disponemos tan solo de datos para dos funcionalidades distintas empleamos el mismo procedimiento descrito en el Apartado 7.1.2. Así, obtenemos el valor de  $\tau_d$  de una cadena de 4 brazos a partir del de una cadena de 3 brazos e idéntica longitud de

brazo y la predicción teórica. Se puede comprobar en la Tabla 7.21 que el suponer un exponente de escalado  $2 - \nu$  para  $\tau_d$  es una buena aproximación.

$f$	$N_b$	$\tau_{el}$	$\tau_d$
3	12	15.2	164
	16	24.2	318
	24	59.0	663
	32	118.3	1194
	50	323	3550
	$2\nu + 1$	2.17	2.14
4	12	21.4	256.8
	16	26.9	403
	24	68	994
	32	113.2	1719
	50	319	4033
	$2\nu + 1$	2.15	1.99

Tabla 7.20. Tiempos de relajación obtenidos para el modo elástico y la difusión rotacional de la cadena de cadenas con 3 y 4 ramas en disolución diluida. Para distintas longitudes de brazo.

$N_b$	$\tau_d^{f=3}$	$\tau_d^{f=3}(f = 4/f = 3)^{2-\nu}$	$\tau_d^{f=4}$
12	164	246	256.8
16	318	477	403
24	663	994	994
32	1194	1790	1719
50	2290	3430	3120

Tabla 7.21. Cálculo del tiempo de relajación de difusión rotacional de una cadena de 4 brazos a partir del de otra cadena de 3 brazos.

Desenmarañamiento de dos o más brazos entrelazados.

Es un movimiento más lento que los anteriores, ya que aunque la estrella se mueva una distancia igual a su distancia centro-extremo, la disposición topológica de dos brazos puede quedar intacta. La magnitud empleada para su estudio es la función de correlación del producto de la distancia centro extremo de dos brazos:

$$C_c(t) = \frac{1}{f(f-1)} \sum_{i=1}^f \sum_{j \neq i}^f \langle [\mathbf{R}_i(0) \cdot \mathbf{R}_j(0)] [\mathbf{R}_i(t) \cdot \mathbf{R}_j(t)] \rangle \quad 7.10$$

Esta magnitud decae solamente cuando dos brazos fuertemente enmarañados se separan, no afectándoles la rotación global. Para ella, Grest y col.<sup>142</sup> sugieren que

$$\tau_c \approx e^{cf^{1/2}} \quad 7.11$$

No hemos podido obtener en los casos simulados valores satisfactorios para este tiempo de desenmarañamiento. Podemos atribuir los malos resultados obtenidos a la

fuerte dependencia que presenta la ley de escala con el número de brazos, y el pequeño número de brazos de nuestros sistemas simulados.

#### **7.4 Dispersión de Radiación en Cadenas con Forma de Estrella.**

De manera análoga a los trabajos experimentales de dispersión de neutrones en los que la sensibilidad al marcado de partes específicas de la cadena (variación de contraste) permite realizar diversos estudios, nosotros hemos asignado distintos factores de contraste a distintas regiones de las cadenas con el fin de estudiar su dinámica. Así, podemos estudiar el caso en el que contrasta toda la cadena, es decir, el caso de una cadena homopolimérica con forma de estrella, el caso en el que sólo contrasta uno de los brazos de la cadena, mientras el resto es isorrefractivo con el disolvente, el caso en que sólo contrasta la mitad exterior de los brazos, mientras que la interior es isorrefractiva con el disolvente, y, por último, el caso en el que contrasta la mitad interior de los brazos, mientras el exterior es isorrefractivo con el disolvente.

##### **7.4.1. Dispersión Estática.**

Las curvas de intensidad total de luz dispersada por cadenas con forma de estrella se muestran normalmente mediante gráficos de Kratky, en los que se representa  $P(q)q^2$  frente a  $q\langle S^2 \rangle^{1/2}$  o en gráficos de Kratky generalizados en los que se representa  $P(q)q^{1/\nu}$  frente a  $x^{1/2} = q\langle S^2 \rangle^{1/2}$ . En el caso en el que toda la cadena contrasta se observa, en ambos tipos de representaciones, un pico característico, que se hace más pronunciado al aumentar el número de brazos, y que no aparece en representaciones análogas para cadenas lineales, ni tampoco en el caso en el que sólo contrasta uno de los brazos.

Hemos comparado las representaciones de Kratky generalizadas de nuestros datos de simulación con tres expresiones teóricas límite: la Ecuación clásica de Benoit<sup>23</sup>, Ecuación 2.67, una ecuación propuesta por Alessandrini y Carignano<sup>25</sup> basada en la teoría de grupos de renormalización y que tiene en cuenta efectos de volumen excluido, Ecuación 2.68, y finalmente el desarrollo en serie de  $P(x)$  (dado por la Ecuación 4.18) propuesto por Bishop y col.<sup>96</sup>, Ecuaciones 4.18-4.21. Esta última expresión es válida para condiciones de Volumen Excluido si se introducen los correspondientes valores de los momentos definidos en el Apartado 4.1.3, si bien para un intervalo de valores del parámetro  $x$  reducido.

En las Figuras VII-10 y VII-11 presentamos los datos correspondientes a las representaciones de Kratky generalizadas de los factores de forma obtenidos para sistemas simulados de longitud de cadena  $N=97$ , de tres y cuatro brazos y para diferentes concentraciones,  $\Phi = 0.0 - 0.3$ . Se incluyen como comparación las representaciones de Kratky generalizadas de la Ecuación de Benoit, la de Alessandrini y el desarrollo propuesto por Bishop. Dado que al obtener las propiedades de dispersión en nuestras simulaciones fijamos  $x$  y no  $q$ , hemos tenido que emplear el radio de giro, junto con el exponente  $\nu_S$ , de las disoluciones diluidas simuladas recogidos en las Tablas 7.1 y 7.4, para poder hacer las representaciones de Kratky generalizadas de las tres expresiones teóricas.

En la Figura VII-10 presentamos los resultados obtenidos en las simulaciones de cadenas de tres brazos. Se observa que los valores teóricos presentan valores mayores a los obtenidos mediante simulación para valores de  $x^{1/2} \geq 2$ , es decir, en torno y más allá del máximo, que es muy poco pronunciado como corresponde a una funcionalidad tan baja. El desarrollo de Bishop no proporciona valores válidos para  $x$  tan elevados por lo que no se aprecia esta diferencia. Para los valores más elevados de  $x$ , los datos de simulación experimentan un ligero crecimiento, provocado por efectos de tamaño finito, de modo que se cruzan con la curva de Benoit. También lo hacen con la curva de

Alessandrini, si bien no se aprecia en la figura. La densidad local de unidades poliméricas en la parte central de las estrellas es siempre muy diferente de la de una cadena gaussiana sin perturbar (que es la que corresponde a la Ecuación de Benoit), por lo que se esperan diferencias apreciables<sup>146</sup> (tanto para este sistema como para el de cuatro brazos) entre los datos de simulación y la teoría para valores moderados o grandes de  $x$ . Los datos de la simulación se aproximan más a la curva correspondiente a la corrección de la Teoría de Grupos de Renormalización que a la expresión generalizada de Benoit.

Los resultados de nuestras simulaciones apenas varían con la concentración para valores de  $x$  pequeños, de hecho las desviaciones pueden atribuirse a desviaciones estadísticas. Estas diferencias se incrementan ligeramente para los valores de  $x$  más elevados, ya que estas curvas alcanzan un valor límite que depende de la funcionalidad de la cadena y del radio de giro, y éste se reduce un 20% del sistema más concentrado a la disolución diluida, como podemos apreciar en la Tabla 7.2.

En la Figura VII-11 presentamos los resultados correspondientes a las estrellas de cuatro brazos. De nuevo la variación con la concentración es mínima y no sistemática, por lo que parece claro que la variación en la concentración no altera significativamente los factores de forma en las representaciones de Kratky generalizadas. A diferencia del caso anterior, las curvas presentan un máximo más pronunciado y las diferencias con la expresión de Benoit son más acusadas. Esta vez la curva de Alessandrini muestra un acuerdo mucho mejor con los datos de simulación, excepto para los valores de  $x$  mayores, para los que tiende a un valor asintótico menor que los datos de simulación.

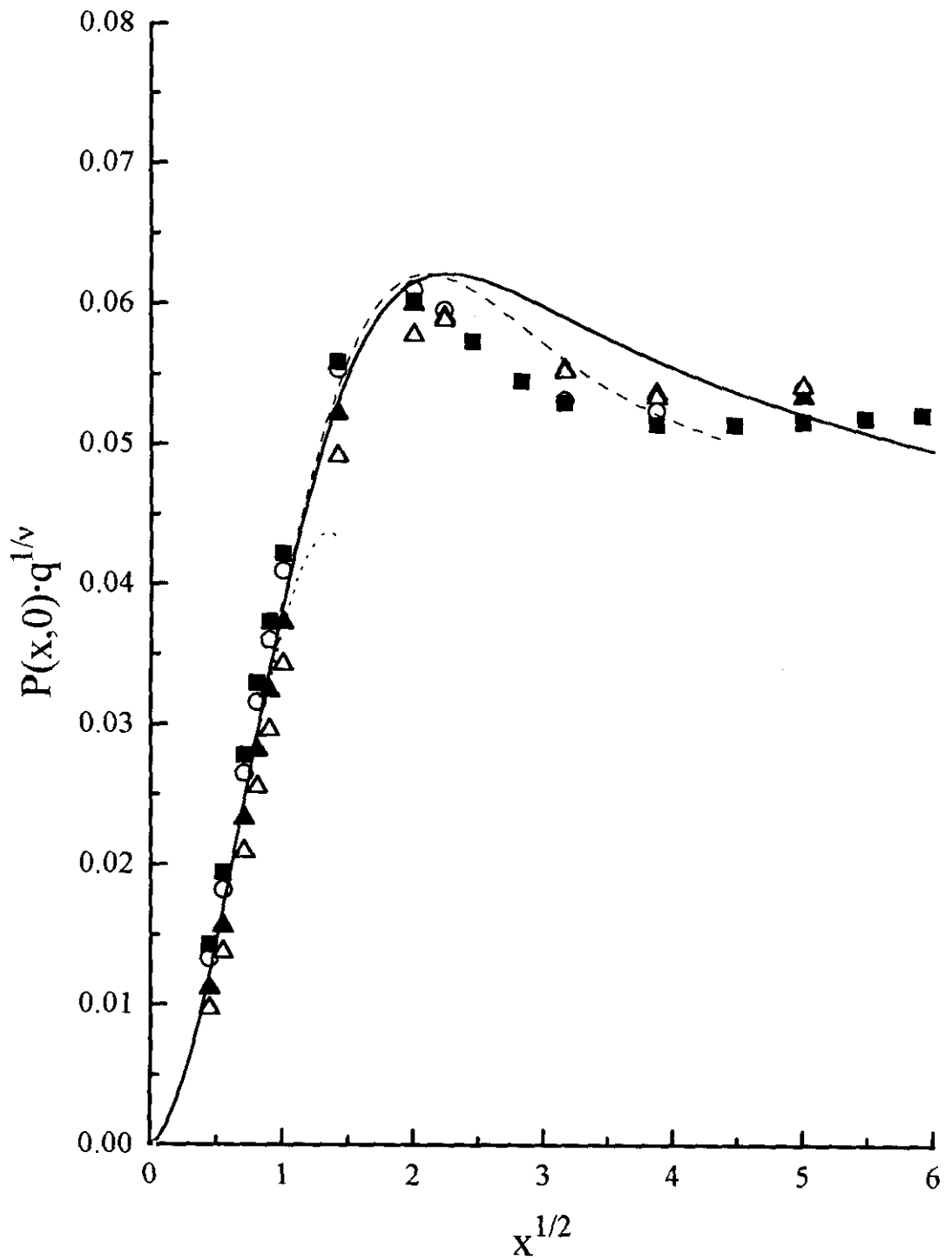


Figura VII-10. Representación de Kratky generalizada para cadenas de tres brazos a distintas concentraciones (■) resultados para  $\Phi = 0.0$ , (○) resultados para  $\Phi = 0.1$ , (▽) resultados para  $\Phi = 0.2$  y (▲) resultados para  $\Phi = 0.3$ ; Ecuación de Benoit para una estrella de tres brazos (—); Corrección de la teoría de grupos de renormalización (---); desarrollo en serie de Bishop (.....).

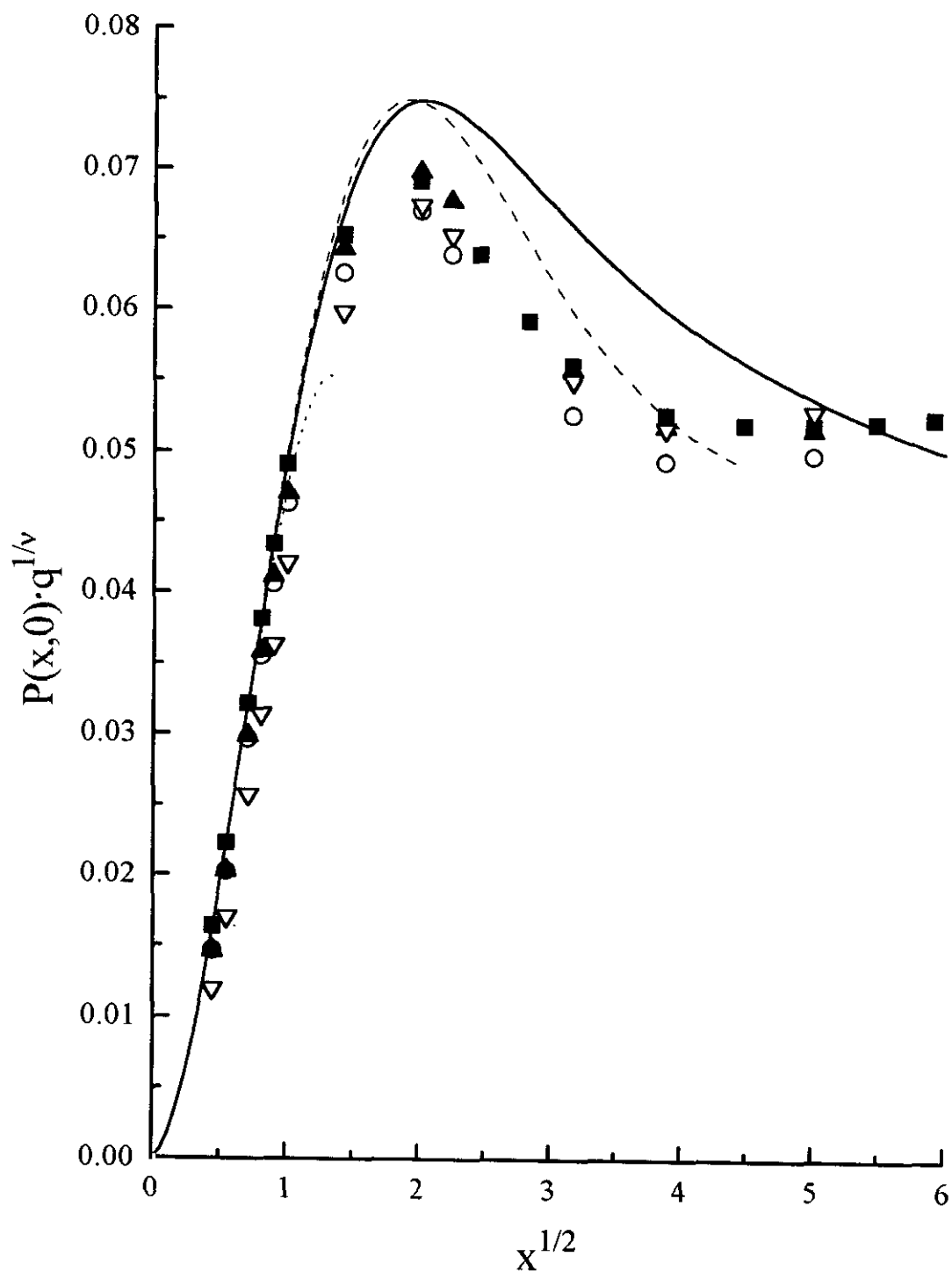


Figura VII-11. Representación de Kratky generalizada para cadenas de cuatro brazos a distintas concentraciones (■) resultados para  $\Phi = 0.0$ , (○) resultados para  $\Phi = 0.1$ , (▽) resultados para  $\Phi = 0.2$  y (▲) resultados para  $\Phi = 0.3$ ; Ecuación de Benoit para una estrella de cuatro brazos (—); Corrección de la teoría de grupos de renormalización (---); desarrollo en serie de Bishop (.....).



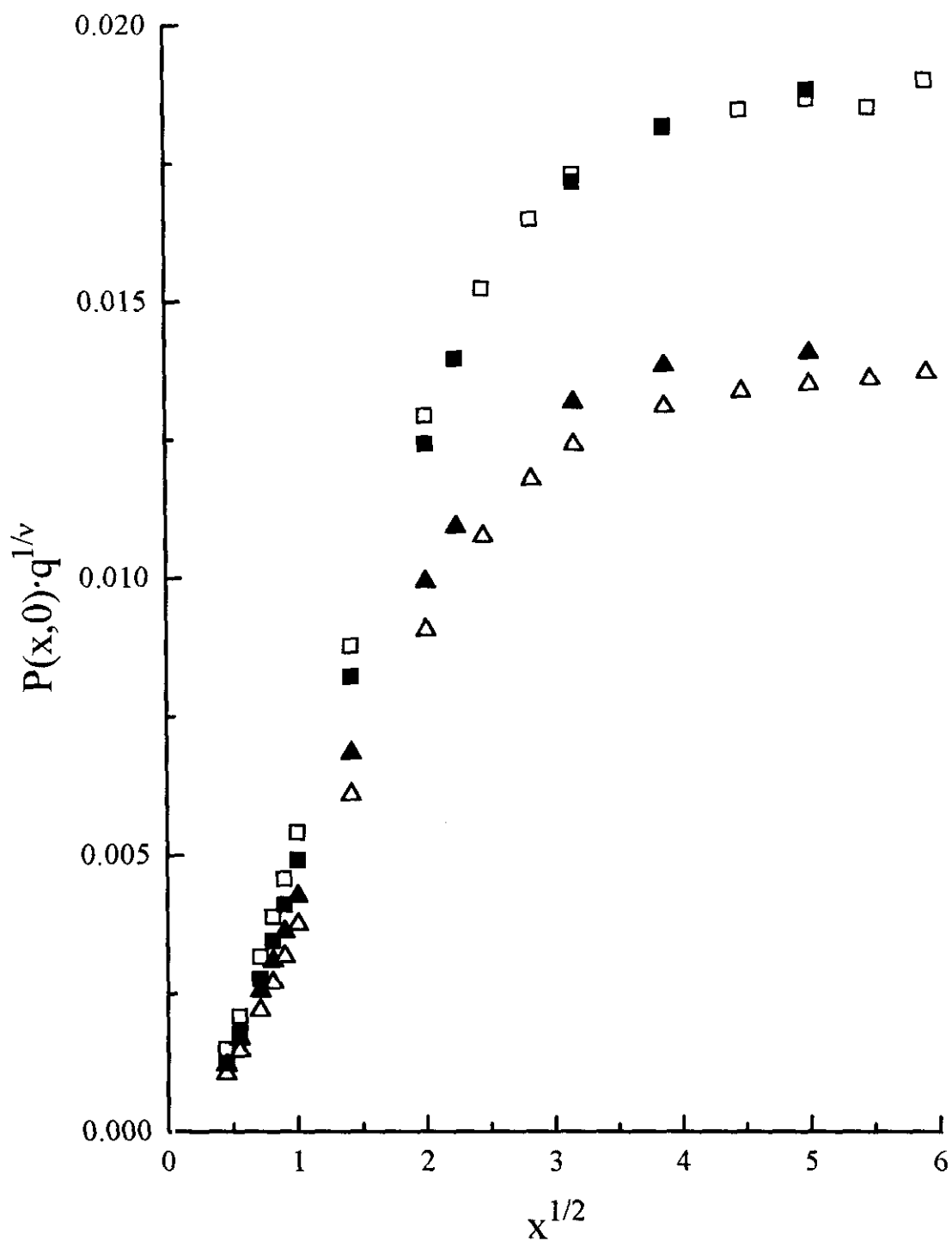


Figura VII-12. Representación de Kratky generalizada de cadenas de longitud  $N=97$  en las que sólo contrasta uno de los brazos: (□) cadena de tres brazos en disolución diluida; (■) cadena de tres brazos con una concentración  $\Phi = 0.3$ ; (Δ) cadena de cuatro brazos en disolución diluida; (▲) cadena de cuatro brazos con una concentración  $\Phi = 0.3$ .

En el caso en el que solo contrasta uno de los brazos mientras el resto de la cadena es isorrefractivo con el disolvente, se puede apreciar en la representación de Kratky generalizada que no aparece el pico característico del caso anterior (Figura VII-12). Además, la variación con la concentración es más acusada, alcanzándose un valor asintótico menor a concentraciones mayores.

#### 7.4.2 Dispersión Dinámica.

En el caso en el que toda la cadena contrasta con el disolvente, ajustamos los resultados obtenidos para la función de dispersión dinámica,  $P(\mathbf{q},t)$ , a una suma de exponenciales. Mediante los métodos estándar que ya hemos empleado anteriormente en el caso de cadenas lineales, hemos determinado que el mejor ajuste corresponde a una suma de dos términos exponenciales. Como se puede ver en las representaciones de las amplitudes relativas que mostramos en las Figuras VII-13 y VII-14, el primero de ellos es claramente predominante para valores de  $x$  pequeños o moderados, y el segundo tiende a aumentar su importancia para valores de  $x$  grandes. Estos modos corresponden, respectivamente, con la difusión traslacional de la cadena y el movimiento relativo de la parte exterior de la cadena con respecto al núcleo de acuerdo a Richter y col.<sup>134</sup>.

El estudio de la dinámica interna de cadenas con forma de estrella se realiza normalmente en términos de la constante de relajación del modo principal o del cumulante, ambos en forma reducida. Esta reducción se efectúa en función del valor asintótico constante predicho por la teoría,  $\Gamma/q^3$  y  $\Omega/q^3$  si hay interacción hidrodinámica (modelo de Zimm) o  $\Gamma/q^4$  y  $\Omega/q^4$  si no la hay (modelo de Rouse), lo que corresponde a nuestras simulaciones. De esta manera se observan más nítidamente las diferencias entre el comportamiento de cadenas lineales y el de cadenas ramificadas, puesto que, aunque para valores de  $q$  elevados en ambos casos las constantes de relajación reducidas

alcanzan un valor asintótico, para valores pequeños de  $q$  se observan importantes diferencias entre ambos casos.

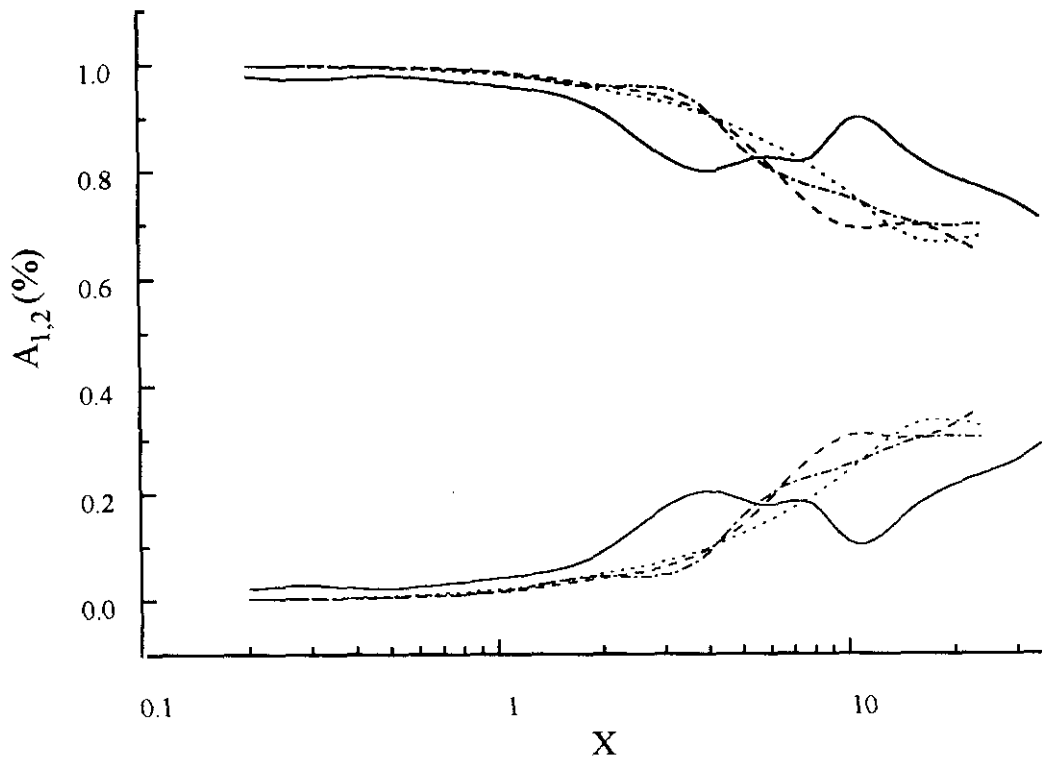


Figura VII-13. Resultados de las amplitudes relativas de los dos modos obtenidos para una cadena de tres brazos y  $N=97$ : para  $\Phi = 0.0$ , (—), para  $\Phi = 0.1$  (---), para  $\Phi = 0.2$  (·-·-·) y para  $\Phi = 0.3$  (·····). En trazo grueso se muestran los resultados de  $A_1$  y en trazo delgado los de  $A_2$ .

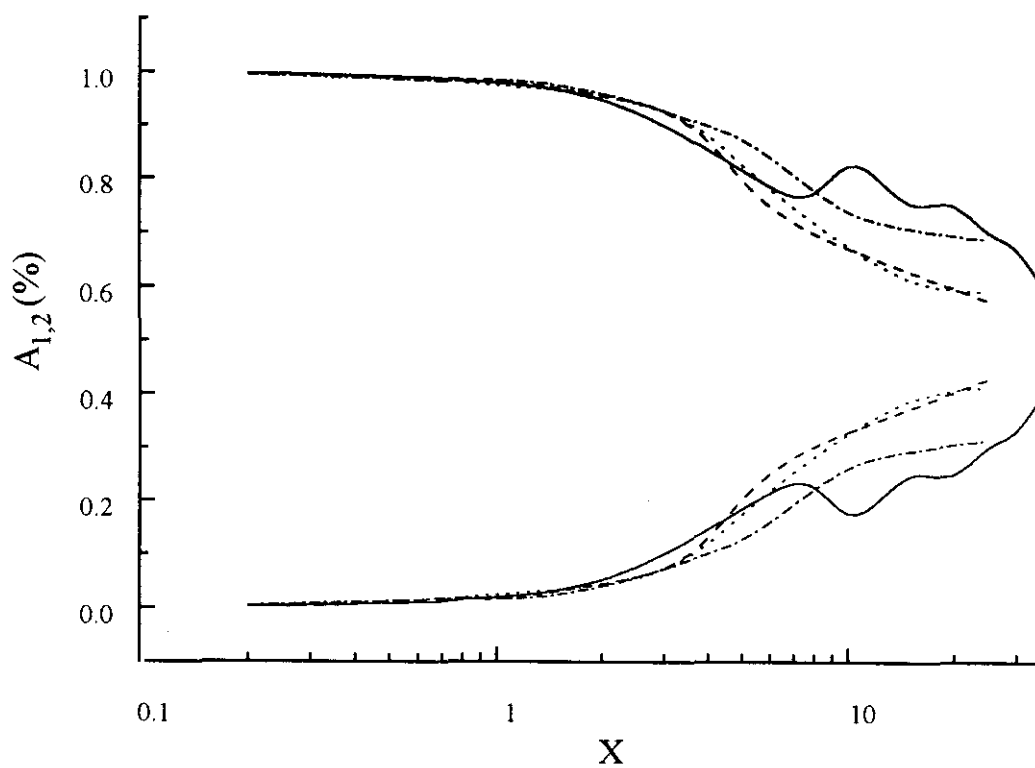


Figura VII-14. Resultados de las amplitudes relativas de los dos modos obtenidos para una cadena de cuatro brazos y  $N=97$ : para  $\Phi = 0.0$ , (—), para  $\Phi = 0.1$  (---), para  $\Phi = 0.2$  (-.-.-) y para  $\Phi = 0.3$  (.....).

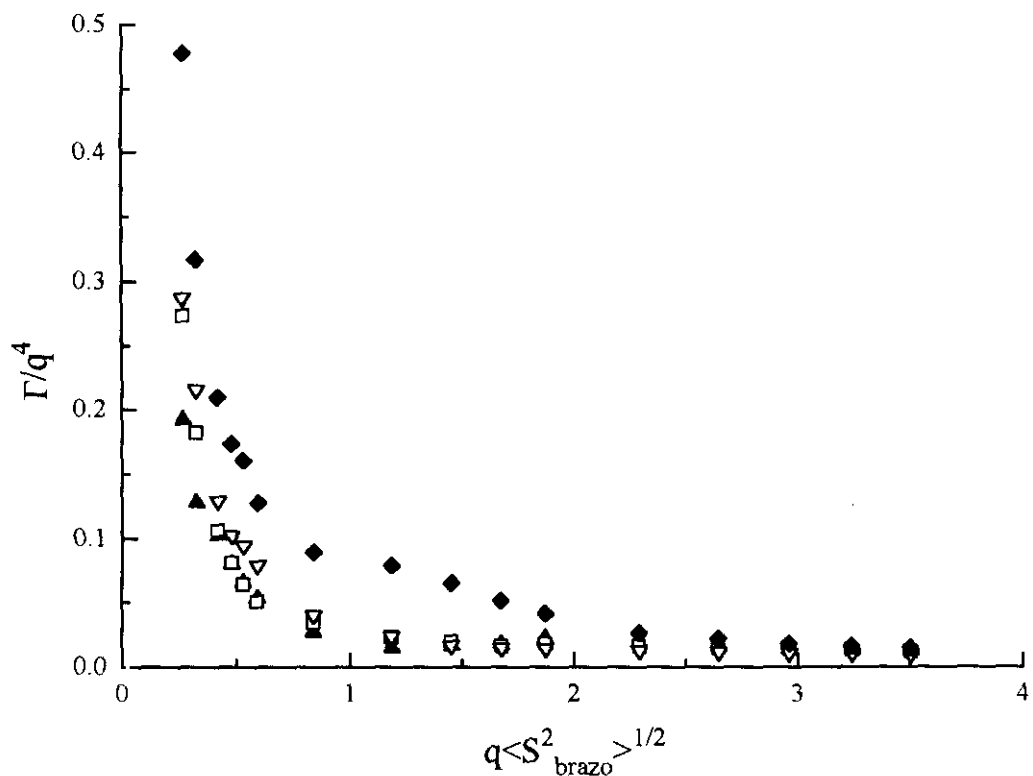


Figura VII-15. Constante de relajación reducida del modo principal obtenido del ajuste de  $P(q,t)$  para distintas condiciones de contraste. Caso de una cadena de tres brazos en disolución diluida: homopolímero con forma de estrella ( $\blacktriangle$ ), sólo uno de los brazos contrasta ( $\square$ ), contrasta el núcleo de la cadena ( $\nabla$ ) y el caso en el que contrasta el exterior ( $\blacklozenge$ ).

En el caso en que contrasta toda la cadena, la teoría predice que en la representación del cociente del exponente  $\Gamma/q^4$  frente a  $q\langle S^2_{\text{brazo}} \rangle^{1/2}$  se observa un mínimo pronunciado, en la misma región en la que el diagrama de Kratky presenta su máximo. Por tanto, la presencia de ambos extremos debe de estar relacionada con particularidades de la estructura de la estrella. En la Teoría de Líquidos, el mínimo en la constante de relaja-

ción reducida,  $\Gamma / q^4$  en nuestro caso, se conoce como estrechamiento de de Gennes<sup>146</sup>. En el caso de líquidos, el pico de  $S(\mathbf{q})$  renormaliza la velocidad de relajación para fluctuaciones de densidad. Este efecto implica a partículas distintas en líquidos. Pero en el caso de cadenas con forma de estrella, el mínimo implica fluctuaciones de densidad de una sola molécula, y se debe a las interacciones entre los brazos de la misma estructura. Richter y col.<sup>134</sup> comprobaron experimentalmente que el mínimo de la constante de relajación reducida ( $\Gamma / q^4$ ) se debe a movimientos colectivos de los brazos.

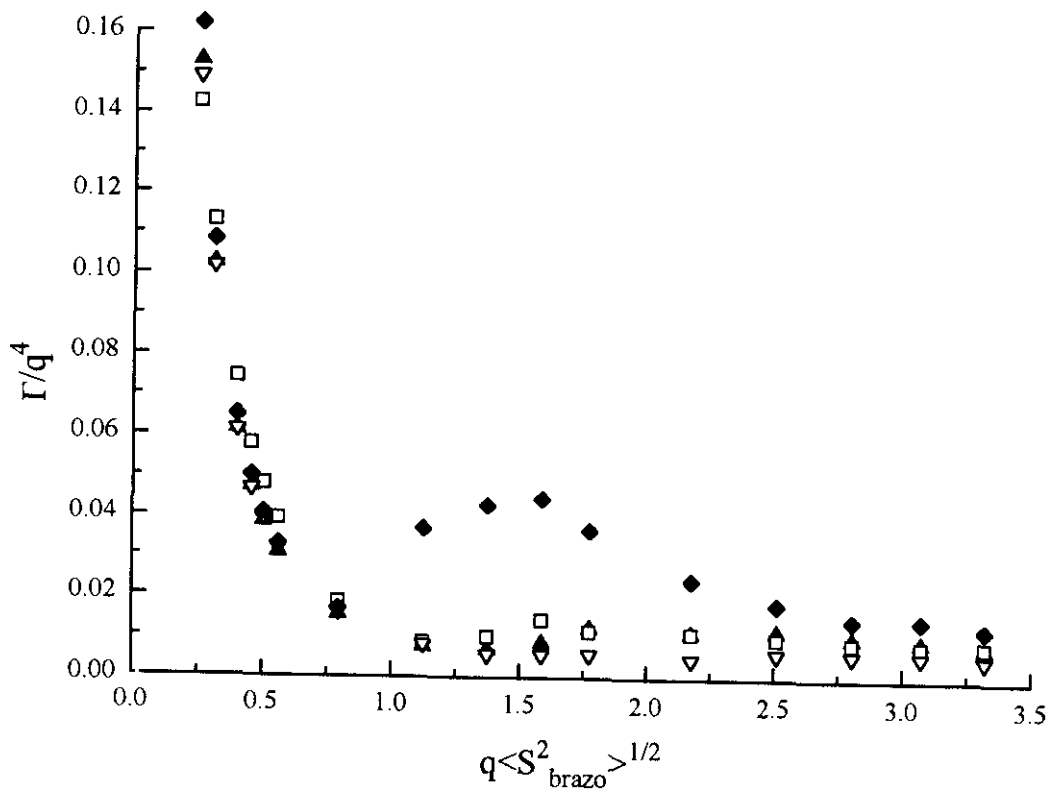


Figura VII-16. Constante de relajación reducida del modo principal obtenido del ajuste de  $P(q,t)$  para distintas condiciones de contraste. Caso de una cadena de cuatro brazos en disolución diluida: homopolímero con forma de estrella (▲), sólo uno de los brazos contrasta (□), contrasta el núcleo de la cadena (▽) y el caso en el que contrasta el exterior (◆).

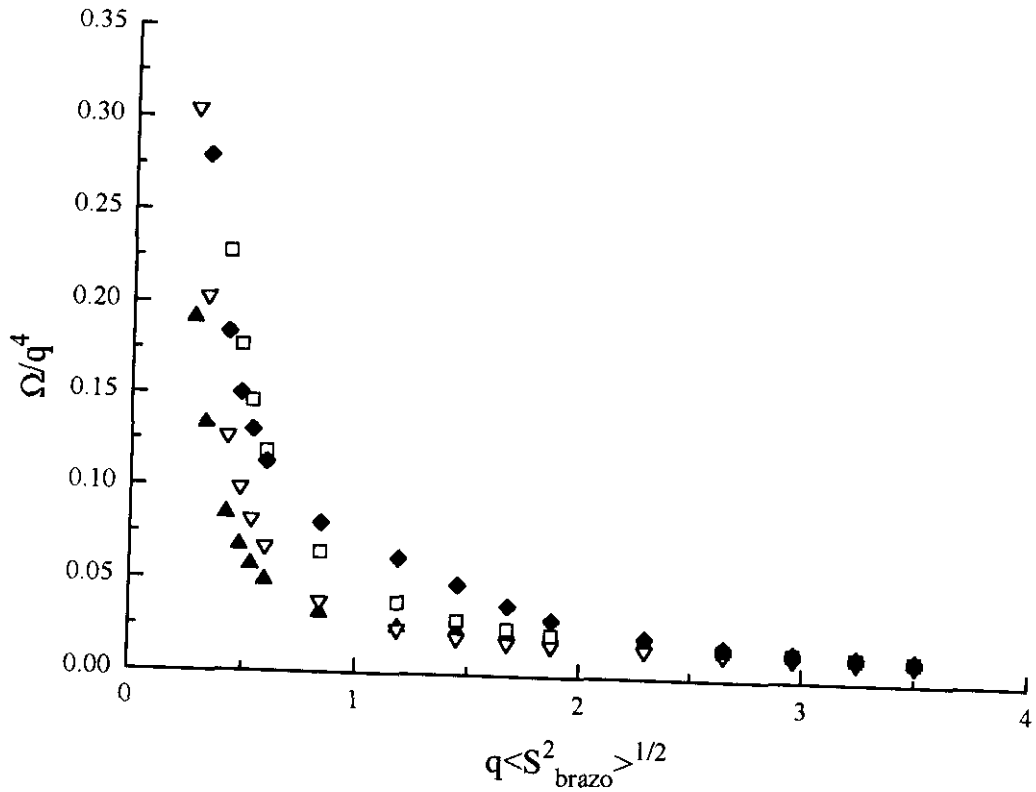


Figura VII-17. Resultados del Cumulante reducido, obtenidos para una cadena de tres brazos y 97 eslabones, para distintas condiciones de contraste: homopolímero con forma de estrella (▲), sólo uno de los brazos contrasta (□), contrasta el núcleo de la cadena (▽) y el caso en el que contrasta el exterior (◆).

En las Figuras VII-15 y VII-16 presentamos los resultados correspondientes a disoluciones diluidas de cadenas de tres y cuatro brazos, para la constante de decaimiento reducida del modo principal, y los distintos casos para los contrastes enumerados anteriormente. En ellas se aprecia que se alcanza bien el régimen de valores de  $q$  grandes para los que  $\Gamma / q^4$  es una constante. Sin embargo, el mínimo es prácticamente indetectable.

table en contraste con otros resultados experimentales y de simulación anteriores<sup>133,147</sup>, debido principalmente al pequeño número de brazos que se pueden simular en nuestro modelo de red. Si consideramos el resultado del caso de la estrella con un brazo marcado, la teoría predice que en la representación de  $\Gamma / q^4$  frente a  $q\langle S^2 \rangle^{1/2}$  no aparece ningún mínimo (tal y como ocurre en el caso de una cadena lineal de homopolímero). Comparando las curvas de estos dos casos se ve que la correspondiente al contraste global queda claramente por debajo de la asociada al contraste de un brazo. Esta diferencia entre ambos comportamientos se debe a las interacciones entre los brazos de la misma cadena. En las representaciones del cumulante reducido (Figuras VII-17 y VII-18), obtenido a partir de los mismos resultados de  $P(\mathbf{q},t)$ , se observa un comportamiento similar.

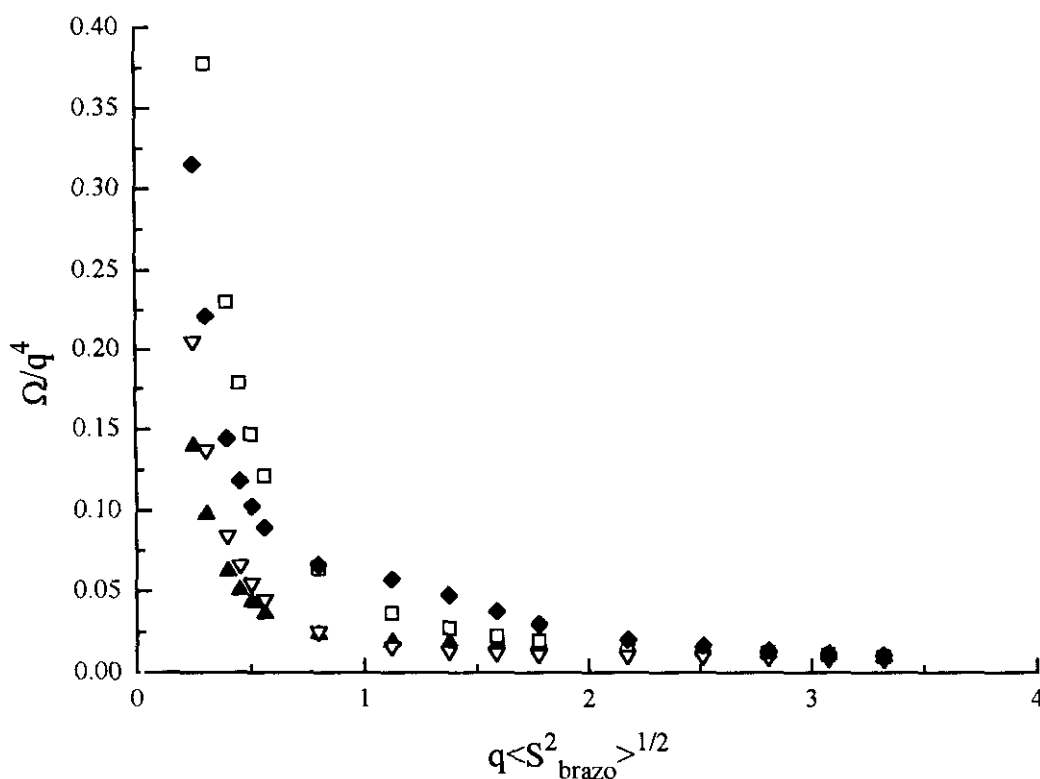


Figura VII-18. Resultados del Cumulante reducido, obtenidos para una cadena de cuatro brazos y 97 eslabones, para distintas condiciones de contraste: homopolímero con forma de estrella ( $\blacktriangle$ ), sólo uno de los brazos contrasta ( $\square$ ), contrasta el núcleo de la cadena ( $\nabla$ ) y el caso en el que contrasta el exterior ( $\blacklozenge$ ).



Para comprender de manera más detallada las propiedades de relajación de una molécula con forma de estrella donde el núcleo podemos etiquetar de manera diferente a la mitad exterior de los eslabones de cada uno de los brazos<sup>147</sup>. En este caso hay dos posibilidades, en la primera se hace contrastar la mitad interior de las cadenas, mientras la mitad exterior es isorrefractivo con el disolvente, y en el segundo contrasta la mitad exterior, mientras la mitad interior es isorrefractivo con el disolvente.

En el primer caso, se observa un comportamiento análogo al de una cadena de homopolímero con forma de estrella. El modo dominante es un modo difusivo que describe el movimiento del centro de la estrella. En las Figuras VII-19 y VII-20, se aprecia que el comportamiento de las amplitudes en el caso en el que contrasta el núcleo de la estrella la relación de intensidades es muy similar al del caso en el que contrasta toda la cadena (Figuras VII-13 y VII-14).

En el segundo caso, aparece un mínimo y a continuación un máximo con el punto de inflexión en torno a  $q\langle S^2 \rangle^{1/2} \cong 1$ . Para valores de  $x$  pequeños este modo sigue un comportamiento difusivo, pero en torno al punto de inflexión pasa a estar dominado por el movimiento relativo del exterior con respecto al núcleo. En las Figuras VII-19 y VII-20, se aprecia que en este caso el primer modo pierde importancia en favor del segundo modo en la misma zona ( $x^{1/2} \cong 2$ ) en la que aparece el máximo en los diagramas de Kratky.

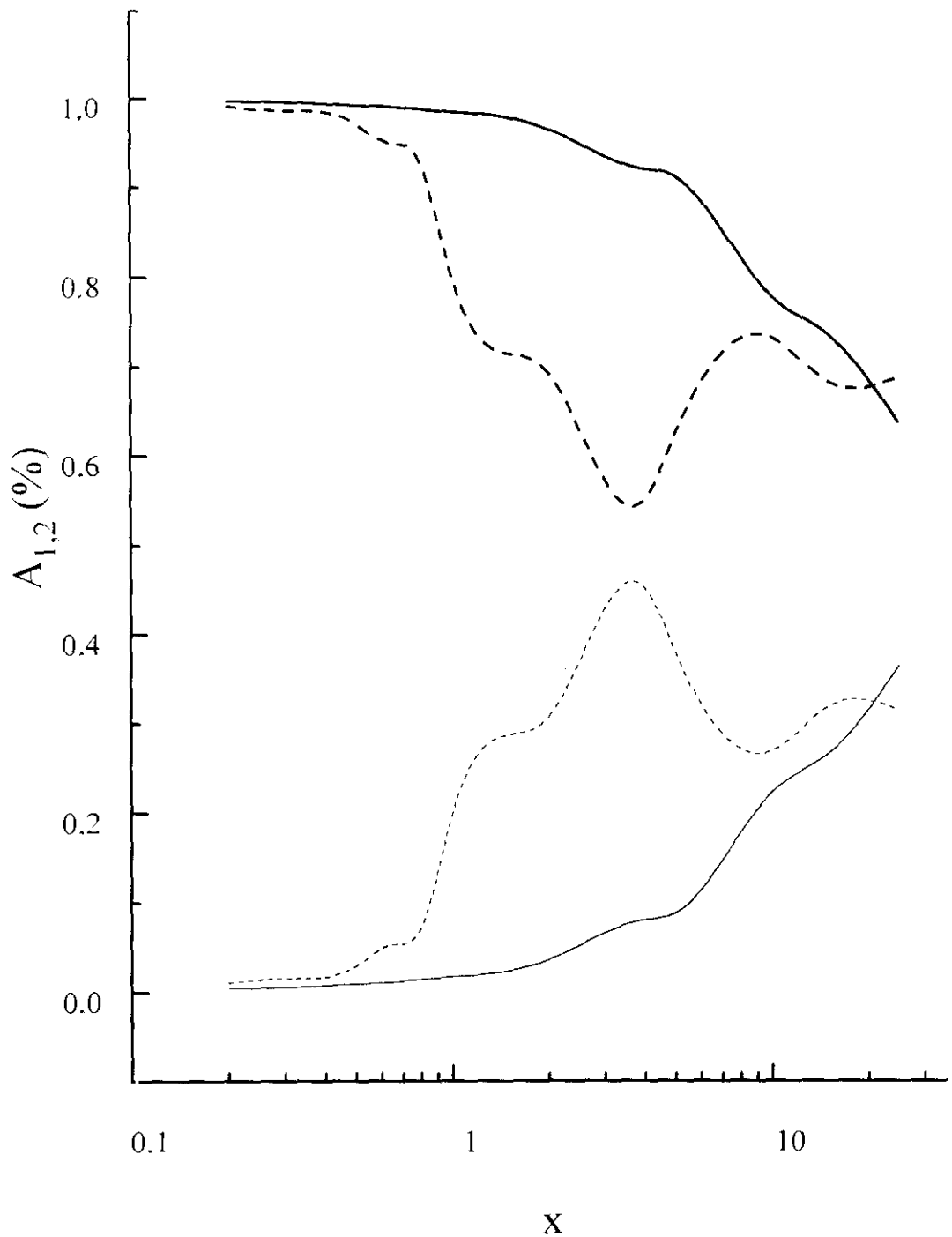


Figura VII-19. Resultados de las amplitudes relativas de los dos modos obtenidos para una cadena de tres brazos,  $\Phi = 0.1$  y  $N=97$ : para el caso en que contrasta el núcleo, (—), para el caso en el que contrasta el exterior de la cadena (---).  $A_1$  se muestra en trazo grueso y  $A_2$  en trazo delgado.

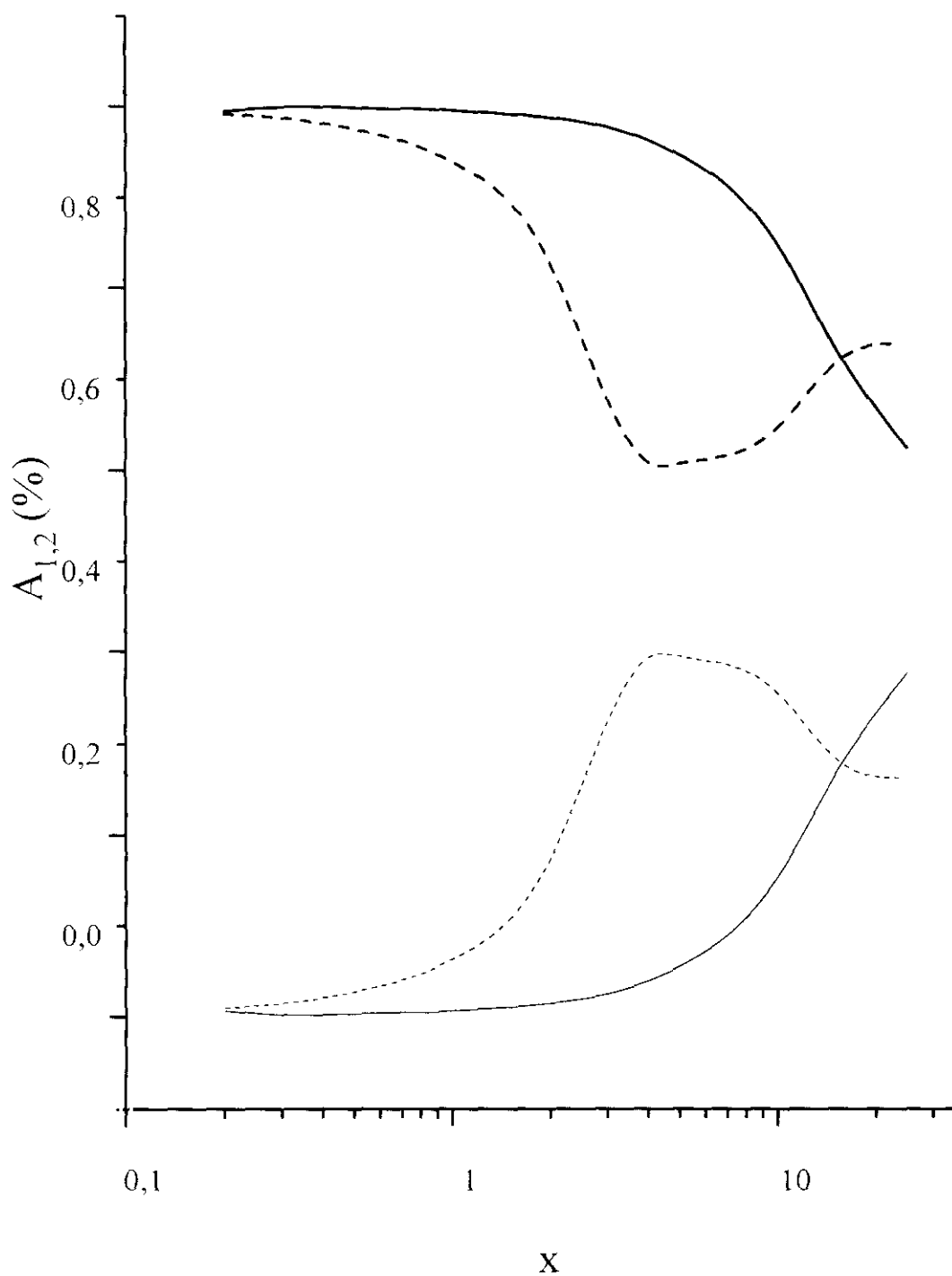


Figura VII-20. Resultados de las amplitudes relativas de los dos modos obtenidos para una cadena de cuatro brazos,  $\Phi = 0.1$  y  $N=97$ : para el caso en que contrasta el núcleo, (—), para el caso en el que contrasta el exterior de la cadena (---).  $A_1$  se muestra en trazo grueso y  $A_2$  en trazo delgado.

## 7.5 Coeficiente de Difusión.

Se ha obtenido también el coeficiente de difusión de acuerdo con el procedimiento descrito para su cálculo en el Apartado 4.6 basado en la Ecuación de Einstein (Ecuación 4.53). Realizamos el ajuste de dicha Ecuación para el intervalo de tiempos  $2\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle < t < 10\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle$ , aunque en los sistemas de 4 brazos de menor longitud dicho intervalo ha debido ser reducido ligeramente. Klein y col.<sup>148</sup> proponen para el coeficiente de difusión una variación con  $f$  y  $N$  según  $D_t = D_1 e^{-\alpha(f-2)N} / N$ . Shull y col.<sup>149</sup> también proponen una dependencia exponencial con el número de brazos según  $D_t \approx e^{-0.41f}$ . En la Tabla 7.22 mostramos la variación del coeficiente de difusión con la longitud ( $\tau_D \approx N^{\gamma_D}$ ). Al aumentar el número de brazos, el exponente  $\gamma_D$  presenta valores cada vez más alejados del valor teórico de  $-1$  observado en cadenas lineales, probablemente por los efectos de tamaño finito debidos a la presencia del núcleo de la estrella.

Teniendo en cuenta la relación que existe entre el radio hidrodinámico y el coeficiente de difusión, Ecuación 4.6, podemos obtener  $\gamma_D$  a partir del ajuste de los inversos de los resultados obtenidos para el radio hidrodinámico. En este caso, el exponente que obtenemos coincide aproximadamente con el propuesto para una cadena ideal en la que se tiene en cuenta la interacción hidrodinámica<sup>15,20</sup>,  $\gamma_D = 1/2$ .

Para determinar la dependencia del coeficiente de difusión con la funcionalidad de la cadena hemos ajustado el coeficiente de difusión a una función del tipo  $D_t(f) = Ae^{-\alpha f}$  para cada una de las longitudes de brazo. Evidentemente los resultados que presentamos en la Tabla 7.23 corresponden al ajuste de tan sólo tres puntos para cada una de las longitudes y por tanto deben ser considerados con una cierta cautela, sin embargo la concordancia con la previsión de Shull<sup>149</sup> es muy buena.

f	N	$\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle$	$\tau_d$	$D_t \cdot 10^2$	$\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle / D_t \tau_d$	$\langle R_H \rangle$
1	25	7.65	171.1	1.165	3.84	2.621
	33	10.69	305.1	0.867	4.04	2.947
	49	17.74	742	0.573	4.17	3.544
	65	24.6	1626	0.417	3.63	4.038
	97	39.0	3120	0.292	4.23	4.89
	101	41.7	3760	0.269	4.12	5.022
			$\gamma_R = 2.21$	$\gamma_D = -1.053$	$\gamma_D = -0.49$	
3	37	3.165	164	0.586	3.29	2.950
	49	4.537	318	0.432	3.31	3.346
	73	7.59	663	0.312	3.67	4.075
	97	10.76	1194	0.249	3.62	4.691
	151	18.7	3550	0.160	3.30	5.88
			$\gamma_R = 2.14$	$\gamma_D = -0.923$	$\gamma_D = -0.50$	
4	49	3.208	256.8	0.351	3.56	3.175
	65	4.607	403	0.282	4.06	3.619
	97	7.66	994	0.191	4.03	4.422
	129	10.88	1719	0.155	4.08	5.129
	201	18.81	4033	0.102	4.57	6.48
			$\gamma_R = 1.99$	$\gamma_D = -0.52$	$\gamma_D = -0.52$	

Tabla 7.22. Resultados del radio de giro, tiempo de relajación de la distancia extremo-extremo de un brazo, coeficiente de difusión traslacional, el cociente dado por la Ecuación  $\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle / D_t \tau_d$  y el radio hidrodinámico, a dilución infinita.

Finalmente hemos obtenido el cociente  $\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle / D_t \tau_d$ , empleando el tiempo de relajación de la función de correlación de la distancia centro-extremo,  $\tau_d$ , (en el caso de la cadena con  $f=1$  empleamos el tiempo de relajación correspondiente a la distancia extremo-extremo,  $\tau_R$ ), que mostramos en la Tabla 7.20, y el promedio cuadrático del radio de giro de un brazo. El cociente  $\langle S_{\text{brazo}}^2 \rangle / D_t \tau_d$  muestra valores en todos los casos próximos a cuatro, tanto para la cadena lineal como para las ramificadas, si bien las cadenas de tres brazos presentan resultados ligeramente menores.

$N_b$	$\alpha$
12	0.600
16	0.562
24	0.549
32	0.495
50	0.484
100	0.384
$\rightarrow \infty$	0.41

Tabla 7.23. Resultados del ajuste del coeficiente de difusión,  $\alpha$ , para una disolución diluida a una función exponencial del número de brazos.

## **8. Resumen y Conclusiones.**

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio detallado en un amplio intervalo de concentraciones y longitudes de cadena de sistemas poliméricos de distinta complejidad: cadenas de copolímero de dibloque lineales mono y polidispersas y cadenas de homopolímero ramificadas con forma de estrella de tres y cuatro brazos. En el caso de cadenas lineales se ha abordado el estudio de los sistemas en un amplio intervalo de temperaturas (reflejadas en los diferentes parámetros de interacción). Para este estudio empleamos un algoritmo de simulación numérica Monte Carlo basado genéricamente en el modelo de cadenas autoevitantes en una red cúbica simple. A este algoritmo le hemos aplicado diferentes modificaciones para simular sistemas polidispersos y sistemas ramificados.

Así, hemos procedido a la evaluación de propiedades de cadena individuales de sistemas de cadenas de copolímero de dibloque lineales monodispersas mediante el uso de simulaciones de equilibrio y dinámicas. Se han determinado las siguientes propiedades: dimensiones de cadena, coeficiente de difusión traslacional, tiempos de relajación, propiedades locales y funciones de dispersión de radiación estáticas y dinámicas. Esto nos ha permitido caracterizar tanto la variación de las dimensiones con la concentración, la calidad termodinámica del disolvente y la longitud de cadena, como la dinámica de estos sistemas en condiciones de buen disolvente. Asimismo, se han caracterizado la segregación de disolventes y la formación de estructuras ordenadas en disolventes selectivos propios de este tipo de cadenas. Se ha modificado el algoritmo de Monte Carlo de manera que nos ha permitido caracterizar la dinámica de cadenas de copolímeros de dibloque polidispersos. Finalmente, se ha modificado el algoritmo con el fin de estudiar las propiedades estáticas y dinámicas de cadenas de homopolímeros con forma de estrella y tres o cuatro brazos de distinta longitud y en distintas condiciones de concentración.

A la vista de los resultados de nuestras simulaciones descritos en esta Memoria hemos podido elaborar las siguientes conclusiones:



1) Nuestro estudio de las propiedades de equilibrio de cadenas de copolímero dibloque en disolución diluida proporciona resultados que muestran el efecto de la segregación de los bloques, en buena concordancia cuantitativa con los predichos por la teoría de grupos de renormalización y los obtenidos con simulaciones que utilizan modelos fuera de red.

2) La segregación de disolvente en una disolución no diluida de copolímero dibloque compite con la segregación intramolecular, produciéndose por ello a temperaturas más bajas que en el caso de cadenas de homopolímero de la misma longitud, aunque este efecto se atenúa al aumentar el número de eslabones de las cadenas.

3) El estudio de la función de dispersión colectiva nos ha permitido caracterizar la formación de mesofases laminares para copolímeros dibloque en disolventes no selectivos, ajustándose los resultados semicuantitativamente a la teoría de Leibler con correcciones de campo autoconsistente (con el parámetro de interacción corregido de acuerdo a la concentración total de polímero), excepto en la zona de concentraciones correspondiente a disoluciones diluidas y para los sistemas muy concentrados en los que el error numérico es considerable.

4) También hemos detectado la formación de agregados micelares y mesofases cilíndricas y laminares en sistemas de copolímeros dibloque en disolventes selectivos, identificando las distintas propiedades que caracterizan mejor cada una de estas ordenaciones intermoleculares.

5) Asignando factores de contraste opuestos para las unidades de los bloques A y B, hemos obtenido funciones de dispersión estática de radiación (o factores de forma) en buen acuerdo con las curvas predichas teóricamente teniendo en cuenta el efecto de volumen excluido (disoluciones diluidas) o para cadenas sin perturbar (disoluciones más concentradas con volumen excluido apantallado).

6) Las funciones de dispersión de radiación dinámicas con el mismo tipo de asignaciones se ajustan bastante bien a las previsiones de la teoría de Rouse (de acuerdo al tratamiento de Pecora en la formulación elaborada por nosotros para este caso particular). Sin embargo, se observan desviaciones para disoluciones concentradas. En cualquier caso, estas desviaciones son significativamente más pequeñas que las suministradas por la habitual descripción a través de la teoría de respuesta única en términos de los primeros cumulantes.

7) Introduciendo un cierto grado de polidispersidad similar al experimental en la composición de los bloques de las cadenas simuladas, hemos podido reproducir el comportamiento de las funciones de dispersión de radiación dinámica en muestras reales de copolímeros dibloque en un disolvente de contraste óptico nulo. Se identifican dos modos principales, uno de ellos enteramente difusivo debido a la heterogeneidad de los bloques, mientras que el segundo corresponde a lo predicho por la teoría de Rouse-Pecora para valores de la variable de dispersión intermedios, con una contribución no difusiva muy importante debida a la relajación interna más amplia de la cadena. La variación de las intensidades relativas de los modos con la concentración (cuyo aumento favorece al modo de heterogeneidad) está también en concordancia con los datos experimentales.

8) El algoritmo que proponemos para los movimientos del eslabón central en cadenas en forma de estrella de tres y cuatro brazos reproduce de manera satisfactoria las distintas propiedades estáticas obtenidas anteriormente para una cadena por distintos procedimientos de simulación. Además, proporciona resultados compatibles con las variaciones esperadas de los tiempos de relajación de Rouse con la longitud de la cadena a distintas concentraciones. Otras funciones de correlación relacionadas con las fluctuaciones del tamaño y la orientación de la cadena siguen el comportamiento esperado teóricamente de acuerdo a las leyes de escala, apartándose del esquema de Rouse. No ha sido posible reproducir el

movimiento de desenmarañamiento de los brazos debido a la baja funcionalidad (tres y cuatro brazos) de las cadenas simuladas.

9) Las razones entre las dimensiones (radio de giro cuadrático medio o radio hidrodinámico) de las cadenas en forma de estrella y las lineales no varían apreciablemente con la concentración, siendo siempre parecidas a las que se obtienen con el simple modelo que supone distancias entre eslabones de acuerdo a la estadística de Gauss. Este comportamiento puede explicarse teóricamente en los límites de cadenas diluidas (igual participación del volumen excluido en las dos estructuras) y muy concentradas o fundido (volumen excluido totalmente apantallado).

10) El factor de forma estático de las cadenas en forma de estrella en representaciones tipo Kratky a todas las concentraciones reproduce aproximadamente el comportamiento predicho por la descripción de la teoría de grupos de renormalización (aplicable a disoluciones diluidas con volumen excluido). Este comportamiento se aleja bastante de la curva predicha por Benoit, que no considera las fuertes interacciones en el núcleo de la estrella.

11) Las funciones de dispersión dinámicas de las cadenas en forma de estrella obtenidas por simulación presentan dos modos característicos, en principio atribuibles al movimiento traslacional de la cadena y al interdifusivo de los extremos de la molécula respecto a su núcleo. El comportamiento de estos dos modos se ha estudiado estableciendo distintas situaciones en las que sólo contrasta una parte diferenciada de la estrella, obteniéndose resultados que en general concuerdan con los predichos cualitativamente por la teoría.

## **9. Bibliografia.**

- 1.- G. Odian en *Principles of Polimerization*, Wiley-Interscience, New York (1981).
- 2.- J. E. McGrath en *Anionic Polimerization*, n° 166 de la ACS Symposium Series, Ed. J. E. McGrath, American Chemical Society, Washington, D.C. (1981).
- 3.- M. Szwarc en *Advances in Polymer Science*, Vol. 49, Springer-Verlag, New York (1983).
- 4.- I. Goodman en *Developments in Block Copolymers I*, Ed. I. Goodman, Applied Science Publications, New York (1982).
- 5.- J. E. L. Roovers y S. Bywater, *Macromolecules* **5**, 385 (1972).
- 6.- B. J. Bauer y L. J. Fetters, *Rubber Chem. Techn.* **51**, 406 (1978).
- 7.- N. Hadjichristidis y L. J. Fetters, *Macromolecules* **13**, 191 (1980).
- 8.- F. S. Bates y G. H. Fredrickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525 (1980).
- 9.- G. H. Fredrickson y F. S. Bates, *Annu. Rev. Matter. Sci.* **26**, 501 (1996).
- 10.- L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- 11.- G. H. Fredrickson y L. Leibler, *Macromolecules* **22**, 1238 (1989).
- 12.- H. Benmouna, M. Duval y R. Borsali, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **25**, 1839 (1987).
- 13.- A. Z. Akcasu en *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications*, Ed. W. Brown, Oxford University Press, (1993).
- 14.- Z. Liu, C. Pan, T. P. Lodge y P. Stepanek, *Macromolecules* **28**, 3221 (1995).
- 15.- M. Doi y S. F. Edwards en *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Science Publications, Oxford (1986).
- 16.- A. Rey y J. J. Freire, *J. Chem. Phys.* **101**, 2455 (1994).
- 17.- T. Jian, S. H. Anastasiadis, A. N. Semenov, G. Fytas, K. Adachi y T. Kotaka, *Macromolecules* **27**, 4762 (1994).
- 18.- G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang y D. Richter, *Adv. Chem. Phys.* **94**, 67 (1996).
- 19.- M. Daoud y J. P. Cotton, *J. Phys.* **43**, 531 (1982).
- 20.- H. Yamakawa en *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York (1971).

- 21.- M. Kurata y M. Fukatsu, *J. Chem. Phys.* **41**, 2934 (1964) .
- 22.- A. Forni, F. Ganazzoli y M. Vacatello, *Macromolecules* **29**, 2994 (1996).
- 23.- H. Benoit, *J. Polym Sci.* **11**, 507 (1953) .
- 24.- W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **48**, 1 (1983).
- 25.- J. L. Alessandrini y M. A. Carignano, *Macromolecules* **25**, 1157 (1992).
- 26.- B. H. Zimm y W. H. Kilb, *J. Polym. Sci.* **37**, 19 (1959).
- 27.- P.-G. de Gennes en *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1979).
- 28.- H. Iatrou y N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **26**, 2479 (1993).
- 29.- K. Binder en *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Ed. K. Binder, Oxford University Press, Oxford (1995).
- 30.- A. López Rodríguez, A. Rey y J. J. Freire, *Macromolecules* **25**, 3266 (1992).
- 31.- H. Fried y K. Binder, *J. Chem. Phys.* **94**, 8349 (1991).
- 32.- A. Sikorski y P. Romiszowski, *J. Chem. Phys.* **104**, 8703 (1996).
- 33.- F. J. Flory en *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1963).
- 34.- H. J. Larson en *Introduction to Probability Theory and Statistical Inference*, Wiley, New York (1982).
- 35.- F. T. Wall y F. T. Hioe, *J. Chem. Phys.* **74**, 4410 (1970).
- 36.- V.W. Oseen, *Hydrodynamik*, Akademische Verlagsgellschaft, Leipzig (1927).
- 37.- P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
- 38.- W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Turkolosky y W. T. Vetterling en *Numerical Recipes* Cambridge University Press, Cambridge (1986).
- 39.- J. A. Escudero y J. J. Freire, *Polymer J.* **14**, 277 (1982).
- 40.- B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**, 269 (1956).
- 41.- A. Rey y J. J. Freire, *J. Chem. Phys.* **104**, 758 (1996).
- 42.- J. P. Valleau y S. G. Whittington en *Statistical Mechanics. A Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 5, Ed. B. J. Berne, Plenum Press, New York (1977).

- 43.- B. J. Berne y R. Pecora en *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York (1976).
- 44.- P. Debye, *J. Phys. Coll. Chem.* **51**, 18 (1947).
- 45.- K. F. Freed en *Renormalization Group Theory of Macromolecules*; Wiley; New York (1987).
- 46.- W. Burchard, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **18**, 1 (1988).
- 47.- W. Burchard, K. Kajiwara, D. Neger y W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **17**, 222 (1984).
- 48.- R. Pecora, *J. Chem. Phys.* **43**, 1562 (1965).
- 49.- R. Pecora, *J. Chem. Phys.* **49**, 1032 (1968).
- 50.- A. Perico, P. Piaggio y C. Cuniberti, *J. Chem. Phys.* **62**, 2690 (1975).
- 51.- Z. Akcasu y H. Gurol, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **14**, 1 (1976).
- 52.- J. G. Kirkwood, *J. Polym Sci.* **12**, 1 (1954).
- 53.- A.Z. Akcasu y M. Benmouna, *Macromolecules* **11**, 1193 (1978)
- 54.- K. Osaki, *Adv. Polym. Sci.* **12**, 1 (1973).
- 55.- B. H. Zimm, *Macromolecules* **13**, 592 (1980).
- 56.- J. J. Freire, J. Pla, R. Prats y J. Garcia de la Torre, *Macromolecules* **17**, 1815 (1984).
- 57.- S. S. Sorlie y R. Pecora, *Macromolecules* **23**, 487 (1990).
- 58.- A. Baumgärtner, *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, Ed. K. Binder, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1984).
- 59.- K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Ed. K. Binder, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1979).
- 60.- K. Binder, *Colloid Polymer Science* **266**, 871 (1988).
- 61.- A. López Rodríguez, Tesis Doctoral (1991).
- 62.- P.-G. de Gennes, *J. Phys. Let (Paris)* **31**, 235 (1970).
- 63.- M. L. Mansfield, *J. Chem. Phys.* **77**, 1554 (1982).
- 64.- T. Pakula, *Macromolecules* **20**, 679 (1987).
- 65.- N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21** 1632 (1953).

- 66.- K. Binder en *Molecular Level Calculations of the Structures and Properties of Non-Crystalline Polymers*, Ed. K. Binder, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1989).
- 67.- K. Kremer y K. Binder, *Computer Phys. Rept.* **7**, 259 (1988).
- 68.- A. Baumgärtner, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 419 (1984)).
- 69.- E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* **18**, 734 (1950).
- 70.- G. W. King, *Nat. Bur. Stand. Appl. Math. Ser.* **12**, (1951).
- 71.- J. Skolnick y A. Kolinski, *Adv. Chem. Phys.* **78**, 223 (1990).
- 72.- T. Dotera y A. Hatano, *J. Chem. Phys.* **105**, 8413 (1996).
- 73.- A. Sariban y K. Binder, *J. Chem. Phys.* **86**, 5859 (1987).
- 74.- F. T. Wail, S. Windwer y F. J. Gans en *Methods in Computational Physics*, Vol. 1, Ed. B. Alder, S. Fernbach y M. Rotenberg, Academic Press, New York (1963).
- 75.- A. Baumgärtner y K. Binder, *J. Chem. Phys.* **75**, 2994 (1981).
- 76.- K. Kremer, *Macromolecules* **16**, 1632 (1983).
- 77.- M. T. Gurler, C. C. Crabb, D. M. Dahlin y J. Kovac, *Macromolecules* **16**, 398 (1983).
- 78.- A. López Rodríguez y J. J. Freire, *Macromolecules* **24**, 3578 (1991).
- 79.- J. Skolnick, A. Kolinski y R. Yaris, *J. Chem. Phys.* **84**, 1922 (1987); **85**, 2585 (1988).
- 80.- N. Bishop y S. Frinks, *J. Chem. Phys.* **87**, 3675 (1987).
- 81.- S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 613 (1965).
- 82.- J. C. Le Guillou y J. Zinn Justin, *J. Phys. Rev. Lett.* **39**, 3936 (1991).
- 83.- C. Williams, F. Brochard y H. L. Frisch, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 433 (1981).
- 84.- M. K. Kosmas, *J. Phys. A: Math Gen.* **14**, 2779 (1981).
- 85.- J. F. Douglas y K. F. Freed, *J. Chem. Phys.* **86**, 4280 (1987).
- 86.- Y. Sdranis y M. K. Kosmas, *Macromolecules* **24**, 1341 (1991).
- 87.- C. H. Vlahos, A. Horta, L. A. Molina y J. J. Freire, *Macromolecules* **27**, 2726 (1994).
- 88.- K. Binder y K. Fried, *Macromolecules* **26**, 6878 (1993).
- 89.- A. Weyersberg y T. A. Vilgis, *Phys. Rev. E* **48**, 377 (1993).
- 90.- G. Zifferer, *Makromol. Chem.* **182**, 1555 (1991).
- 91.- W. Burchard, M. Schmidt y W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **13**, 1265 (1980).



- 92.- A. Rey, J. J. Freire y J. García de la Torre, *Macromolecules* **20**, 342 (1987).
- 93.- B. H. Zimm y W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 1301 (1949).
- 94.- J. Roovers, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Vol. 2, Ed. Wiley; New York, (1985).
- 95.- J. F. Douglas y K. F. Freed, *Macromolecules* **17**, 2344 (1984).
- 96.- M. Bishop, J. H. R. Clarke y J. J. Freire, *J. Chem. Phys.* **102**, 5094 (1995).
- 97.- B. Duplantier, *J. Phys. (Paris)* **47**, 1633 (1986).
- 98.- T. A. Witten y L. Schafer, *J. Chem. Phys.* **74**, 2582 (1982).
- 99.- P. M. Lam, *Mol. Phys.* **17**, 57 (1969).
- 100.- K. Solc y R. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **54**, 2756 (1971).
- 101.- G. Wei y B. E. Eichinger, *J. Chem. Phys.* **93**, 1430 (1990).
- 102.- J. Rudnick y G. Gaspari, *J. Phys. A: Math. Gen.* **19**, L191 (1986).
- 103.- J. Batoulis y K. Kremer, *Macromolecules* **22**, 4277 (1989).
- 104.- Y. Yang, J. Lu, D. Yan y J. Ding, *Macromol. Theory Simul.* **3**, 731 (1994).
- 105.- A. López Rodríguez, J. J. Freire y A. Horta, *J. Phys. Chem.* **96**, 3954 (1992).
- 106.- P. H. Verdier, *J. Chem. Phys.* **52**, 5612 (1970).
- 107.- S. W. Provencher, *Makromol. Chem.* **180**, 201 (1979).
- 108.- S. W. Provencher, *Comput. Phys. Comm.* **27**, 213 (1982).
- 109.- J. J. Freire y J. García de la Torre, *Chem. Phys.* **49**, 139 (1980).
- 110.- M. Fixman, *J. Chem Phys.* **78**, 1954 (1983).
- 111.- M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **84**, 4085 (1986).
- 112.- N. Boudenne, S. H. Anastasiadis, G. Fytas, M. Xenidou, N. Hadjichristidis, A. N. Semenov y G. Fleischer, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 506 (1996).
- 113.- P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).
- 114.- M. Doi y S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **74**, 1789, 1802 y 1818 (1978).
- 115.- W. McMullen, K. Freed y B. Cherayil, *J. Chem Phys.* **86**, 4280 (1987).
- 116.- B. Minchau, B. Dünweg y K. Binder, *Polym. Commun.* **31**, 348 (1990).

- 117.- H. Tang y K. F. Freed, *J. Chem. Phys.* **96**, 8621 (1992).
- 118.- Y. Zhan y W. L. Mattice, *Macromolecules* **27**, 677 (1994).
- 119.- M. W. Matsen y M. Schick, *Macromolecules* **27**, 4014 (1994).
- 120.- T. Haliloglu, R. Balaji y W.L. Mattice, *Macromolecules* **27**, 1473 (1994).
- 121.- F. S. Bates, *Science* **251**, 898 (1991).
- 122.- M. Benmouna, H. Benoit, R. Borsali y M. Duval, *Macromolecules* **20**, 2620 (1987).
- 123.- R. Borsali, H. Benoit, J.-F. Legrand, M. Duval, C. Picot, M. Benmouna y B. Farago, *Macromolecules* **22**, 4119 (1989).
- 124.- M. Duval, C. Picot, H. Benoit, R. Borsali, M. Benmouna y C. Lartigue, *Macromolecules* **24**, 3185 (1991).
- 125.- J. J. Freire y K. Adachi, *Macromolecules* **28**, 4747 (1995).
- 126.- D. Richter, L. Willner, A. Zirkel, B. Farago, L. J. Fetters y J. S. Huang, *Macromolecules* **27**, 7437 (1994).
- 127.- T. C. Grisgera y J. L. Alessandrini, *J. Chem. Phys.* **104**, 6027 (1996).
- 128.- G. Fytas, S. H. Anastasiadis y A. N. Semenov, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **79**, 117 (1994).
- 129.- T. Jian, S. H. Anastasiadis, A. N. Semenov, G. Fytas, G. Fleischer y A. D. Vilesov, *Macromolecules* **28**, 2439 (1995).
- 130.- Z. Liu, C. Pan, T. P. Lodge y P. Stepanek, *Macromolecules* **20**, 2620 (1987).
- 131.- L. Leibler y H. Benoit, *Polymer* **22**, 195 (1981).
- 132.- A. N. Semenov, S. H. Anastasiadis, N. Boudenne, G. Fytas, M. Xenidou y N. Hadjichristidis, manuscrito enviado para publicar (comunicación particular).
- 133.- D. Richter, B. Stühn, B. Ewen y D. Nерger, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2462 (1987).
- 134.- D. Richter, B. Farago, J. S. Huang, L. J. Fetters y B. Ewen, *Macromolecules* **22**, 468 (1989).
- 135.- J. J. Freire, A. Rey y J. García de la Torre, *Macromolecules* **19**, 457 (1986).
- 136.- T. M. Birshtein y E. B. Zhulina, *Polymer* **25**, 1453 (1984).
- 137.- T. M. Birshtein y E. B. Zhulina, *Polymer* **27**, 1078 (1986).

- 138.- M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannick, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, G. Picot y P.-G. de Gennes, *Macromolecules* **8**, 804 (1975).
- 139.- G. Zifferer, *Makromol. Chem.* **191**, 2717 (1990).
- 140.- J. F. Douglas, J. Roovers y K. F. Freed, *Macromolecules* **23**, 4168 (1990).
- 141.- M. Bishop, J. H. R. Clarke, A. Rey y J. J. Freire, *J. Chem. Phys.* **94**, 4009 (1991).
- 142.- G. S. Grest, K. Kremer, S. T. Millner y T. A. Witten, *Macromolecules* **22**, 1904 (1989).
- 143.- S.-J. Su, M. S. Denny y J. Kovac, *Macromolecules* **24**, 917 (1991).
- 144.- S.-J. Su y J. Kovac, *J. Phys. Chem.* **96**, 3931 (1992).
- 145.- L. Willner, O. Jucknischke, D. Richter, B. Farago, J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowsky, L. Fetters, J. S. Huang, M. Y. Yin y N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **27**, 3821 (1994).
- 146.- P. G. de Gennes, *Physica (Utrecht)* **25**, 825 (1959).
- 147.- D. Richter, B. Farago, L. J. Fetters, J. S. Huang, B. Ewen, *Macromolecules* **23**, 1845 (1990).
- 148.- J. Klein, D. Fletcher y L. J. Fetters, *J. Chem. Soc. Faraday Symp.* **18**, 159 (1983).
- 149.- K. R. Shull, E. J. Kramer y L. J. Fetters, *Nature* **345**, 790, (1990).