

pantalla del osciloscopio dos líneas paralelas. Una correspondiente a la señal del fotomultiplicador cuando sobre él incide luz y la otra cuando no incide. La distancia entre esas líneas es proporcional a la intensidad luminosa incidente sobre el fotomultiplicador (FM), I_{α} en la Fig. VIII.8.

3 α -Con el sector giratorio en reposo de manera que permita el paso del haz luminoso, se aplica un pulso de campo eléctrico a la solución. Se observa en la pantalla del osciloscopio la variación de intensidad de luz en uno de los canales (ΔI_{β} en la Fig. VIII.8) y el pulso eléctrico en el otro. La duración del pulso de tensión se ajusta de manera que la señal de fotocorriente llegue a un valor estacionario.

4 α -Se fotografian las señales mencionadas en los pasos 2 α y 3 α , y se obtiene el oscilograma mostrado en la Fig. VIII.8.

Sobre la fotografía se miden las magnitudes ΔI_{β} y I_{α} .

El cálculo de la birrefringencia eléctrica a partir de las señales registradas se explica a continuación.

IX CALCULO DE LA BIRREFRINGENCIA ELECTRICA

IX.1 Relación entre la birrefringencia eléctrica y las señales ópticas medidas

Se necesita una expresión que relacione la birrefringencia eléctrica de la solución con las señales ópticas medidas. Esta se obtiene caracterizando las componentes del sistema óptico, ya descrito en la en la sección VIII.1, mediante las matrices de Mueller correspondientes $\langle S^S \rangle$ y determinando los parámetros de Stokes del haz emergente.

Las posiciones y orientaciones de los elementos del sistema óptico para determinar la birrefringencia se especifican en el diagrama de la Fig. IX.1. El haz incidente es no polarizado y de intensidad I_0 , el polarizador (P)

tiene su plano de transmisión formando un ángulo de $\pi/4$ radianes con el eje x . La muestra (celda de Kerr) presenta una birrefringencia $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$; con el eje óptico en la dirección x , coincidente con el campo eléctrico orientador E . La lámina cuarto de onda ($\lambda/4$) tiene su eje lento formando un ángulo de $(3/4)\pi$ con el eje x y el analizador (A) tiene su plano de transmisión formando un ángulo de $(3/4)\pi - \alpha$ con el eje x . Las matrices de Mueller de los dispo-

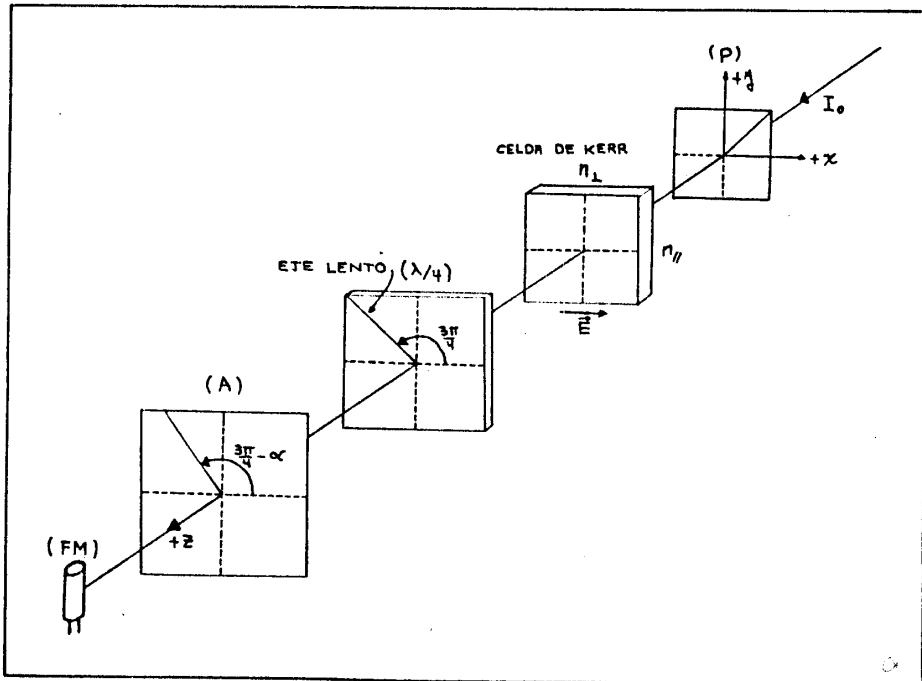


Figura IX.1

sitivos ópticos del sistema son las siguientes:

$$M_P = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad M_{\lambda/4} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IX.1})$$

$$M_A = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & -\text{sen}(2\alpha) & -\text{cos}(2\alpha) & 0 \\ -\text{sen}(2\alpha) & \text{sen}^2(2\alpha) & \text{sen}(2\alpha) \cdot \text{cos}(2\alpha) & 0 \\ -\text{cos}(2\alpha) & \text{sen}(2\alpha) \cdot \text{cos}(2\alpha) & \text{cos}^2(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IX.2})$$

Mientras que la matriz de Mueller de la muestra es:

$$M_m = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \text{cos}(\delta) & -\text{sen}(\delta) \\ 0 & 0 & \text{sen}(\delta) & \text{cos}(\delta) \end{pmatrix} \quad (\text{IX.3})$$

Aquí δ es el retardo óptico de la solución que está dentro de la celda de Kerr y que se relaciona con su birrefringencia, Δn , mediante la expresión:

$$\delta = (2\pi l \Delta n) / \lambda \quad (\text{IX.4})$$

Donde l es el espesor de la celda de Kerr y λ es la longitud de onda de la luz empleada.

La matriz de Mueller correspondiente al sistema óptico completo es:

$$M = M_A \cdot M_{\lambda/4} \cdot M_m \cdot M_P \quad (\text{IX.5})$$

De lo cual resulta:

$$M = (1/4) \begin{pmatrix} 1 - \text{cos}(2\alpha + \delta) & 0 & 1 - \text{cos}(2\alpha + \delta) & 0 \\ -\text{sen}(2\alpha)(1 - \text{cos}(2\alpha + \delta)) & 0 & -\text{sen}(2\alpha)(1 - \text{cos}(2\alpha + \delta)) & 0 \\ -\text{cos}(2\alpha)(1 - \text{cos}(2\alpha + \delta)) & 0 & -\text{cos}(2\alpha)(1 - \text{cos}(2\alpha + \delta)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IX.6})$$

El vector de Stokes del haz incidente es $S_0 = (I_0, 0, 0, 0)^t$.
El vector de Stokes del haz emergente del sistema es $S = MS_0$

$$S_\delta = (I_0/4) \begin{pmatrix} 1 - \cos(2\alpha + \delta) \\ -\sin(2\alpha)(1 - \cos(2\alpha + \delta)) \\ -\cos(2\alpha)(1 - \cos(2\alpha + \delta)) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IX.7})$$

De este vector se obtiene que la intensidad luminosa que llega al fotomultiplicador, denominada I_δ , es:

$$I_\delta = (I_0/4)[1 - \cos(2\alpha + \delta)] \quad (\text{IX.8})$$

La intensidad del haz emergente en ausencia de campo eléctrico ($\delta = 0$), que se denomina I_α , es:

$$I_\alpha = (I_0/4)[1 - \cos(2\alpha)] \quad (\text{IX.9})$$

resultando que el cambio relativo de la intensidad luminosa con respecto a la intensidad I_α es:

$$\Delta I_\delta / I_\alpha = (I_\delta - I_\alpha) / I_\alpha = [\cos(2\alpha) - \cos(2\alpha + \delta)] / [1 - \cos(2\alpha)] \quad (\text{IX.10})$$

Si se tiene en cuenta la birrefringencia residual de las paredes de vidrio de la celda de Kerr, denominada δ_0 , la ec. (IX.10) debe escribirse

$$\Delta I_\delta / I_\alpha = [\cos(2\alpha + \delta_0) - \cos(2\alpha + \delta + \delta_0)] / [1 - \cos(2\alpha + \delta_0)] \quad (\text{IX.11})$$

IX.2 Corrección debida a la luz dispersada:

La luz dispersada en los componentes del sistema óptico para medir Δn , dispuestos como en la Fig. IX.1, hace que la intensidad de luz medida por el fotomultiplicador sea:

$$(I_\alpha)_{\text{medida}} = I_0 \sin^2(\alpha) + I_{SL} \quad (\text{IX.12})$$

donde I_{SL} es la intensidad de luz dispersada por los componentes ópticos y I_o' la intensidad de luz que emerge del polarizador P. La intensidad de luz residual I_{SL} es proporcional a la intensidad de luz incidente, es decir:

$$I_{SL} = K_{SL} \cdot I_o' \quad (IX.13)$$

Eliminando I_o' de las expresiones (IX.12) y (IX.13) se obtiene el valor de la constante K_{SL}

$$K_{SL} = [I_{SL} \cdot \text{sen}^2(\alpha)] / [(I_{\alpha})_{medida} - I_{SL}] \quad (IX.14)$$

Esta constante se obtiene midiendo la intensidad luminosa, I_{SL} , cuando A y P están en extinción y la intensidad luminosa $(I_{\alpha})_{medida}$ para un ángulo α cualquiera.

La expresión para el valor corregido de $(\Delta I_{\delta} / I_{\alpha})$, en función de K_{SL} y el ángulo α , se obtiene de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} (\Delta I_{\delta} / I_{\alpha})_{medida} &= (I_{\delta} \text{ medida} - I_{\alpha} \text{ medida}) / I_{\alpha} \text{ medida} = \\ &= (I_{\delta} \text{ corregido} - I_{\alpha} \text{ corregido}) / (I_{\alpha} \text{ corregido} + I_{SL}) \end{aligned} \quad (IX.15)$$

donde se ha definido $I_{\text{corregida}} = I_{\text{medida}} - I_{SL}$.

Reemplazando aquí el valor de I_{SL} despejado de la ecuación (IX.14) de K_{SL} se obtiene

$$(\Delta I_{\delta} / I_{\alpha})_{medido} = [1 / (1 + K_{SL} / \text{sen}^2 \alpha)] \cdot (\Delta I_{\delta} / I_{\alpha})_{\text{corregido}} \quad (IX.16)$$

Finalmente se escribe:

$$(\Delta I_{\delta} / I_{\alpha})_{\text{corregido}} = (1 + K_{SL} / \text{sen}^2 \alpha) \cdot (\Delta I_{\delta} / I_{\alpha})_{\text{medido}} \quad (IX.17)$$

Para nuestro equipo $K_{SL} = 0,0012$.

La expresión completa para determinar δ a partir de las señales de fotocorriente registradas (ΔI_β y I_α), teniendo en cuenta la luz dispersada en los componentes ópticos del sistema y la birrefringencia residual de la celda de Kerr, es:

$$(\Delta I_\beta / I_\alpha)_{med} \cdot (1 + K_{SL} / \sin^2 \alpha) =$$

$$= [\cos(2\alpha + \delta_0) - \cos(2\alpha + \delta + \delta_0)] / [1 - \cos(2\alpha + \delta_0)] \quad (IX.18)$$

IX.3 Determinación de la birrefringencia eléctrica de saturación

Como se vió en la sección (I.5.2), para soluciones diluidas de macromoléculas rígidas con un eje de simetría común para sus propiedades eléctricas, ópticas e hidrodinámicas y el momento dipolar permanente a lo largo de este eje, la expresión para $\phi(\beta, \gamma)$ en el límite para $E \rightarrow \infty$ vale:

$$\phi(\beta, \gamma) = 1 - [3 / (\beta + 2\gamma)] \quad (I.44)$$

con $\beta = bE$ y $\gamma = cE^2$. Además $\Delta n = \Delta n_\infty \phi(\beta, \gamma)$.

Cuando la curva de birrefringencia muestra una aproximación a la saturación, para campos eléctricos elevados, se puede realizar una extrapolación a intensidad de campo infinito.

Casos particulares:

a) Orientación molecular debida un momento inducido ($\beta = 0$)

Para campos eléctricos elevados se verifica la relación

$$\Delta n = \Delta n_\infty \cdot [1 - 3 / (2cE^2)] \quad (IX.19)$$

Es decir que si se grafica Δn en función de $1/E^2$ se obtiene

Δn_{∞} para $1/E^2 \rightarrow 0$.

b) Orientación molecular originada por un momento permanente puro ($\gamma=0$).

La ecuación de la birrefringencia para campos eléctricos elevados es

$$\Delta n = \Delta n_{\infty} [1 - 3/(bE)] \quad (\text{IX.20})$$

por lo tanto se obtiene Δn_{∞} extrapolando $1/E \rightarrow 0$ en una gráfica de Δn en función de $1/E$.

c) Orientación molecular producida por la combinación de momentos dipolares eléctricos permanentes e inducidos ($\beta \neq 0$ y $\gamma \neq 0$).

Δn para E grande vale:

$$\Delta n = \Delta n_{\infty} [1 - 3/(bE + 2cE^2)] \quad (\text{IX.21})$$

Para campos eléctricos suficientemente elevados el término con E^2 predomina sobre el término lineal en E . Es así que puede obtenerse Δn_{∞} procediendo como en el caso a).

IX.4 Determinación del tiempo de relajación de la birrefringencia eléctrica

Se determina el área total limitada por la curva de decaimiento normalizada de la birrefringencia eléctrica ($\Delta n / \Delta n_{\infty}$ en función del tiempo) y el eje t . Como se muestra en la sección I.6.1, ec.(I.82), este área equivale al tiempo de relajación promedio (en birrefringencia), $\langle \tau \rangle$.

X ULTRACENTRIFUGACION ANALITICA

Se emplea una ultracentrifuga analítica Spinco-Beckman, modelo E con el sistema óptico Schlieren^(ee).