

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).

En la Fig. X.1 se muestra un corte esquemático del rotor de este instrumento con su celda y referencias así como algunas dimensiones características.

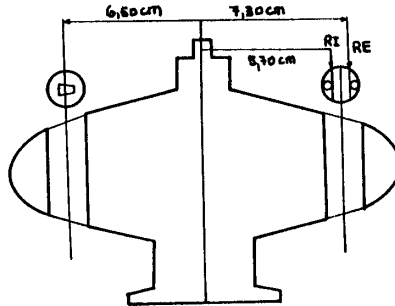


Figura X.1

Una solución de macromoléculas colocadas en la celda y con el rotor girando a una velocidad angular ω está actuada por un campo de aceleración $\omega^2 r$ donde r es la distancia desde el eje de rotación hasta un punto cualquiera dentro de la celda. De esta manera las moléculas se mueven con una velocidad (dr/dt) .

Se define como coeficiente de sedimentación S a la velocidad del desplazamiento de las moléculas dentro del campo de aceleración:

$$S = (dr/dt)/\omega^2 r \quad (X.1)$$

Inicialmente se puede imaginar a las moléculas distribuidas uniformemente en toda la celda. Cuando se aplica el campo de fuerzas, la región próxima al menisco aire-solución se libera totalmente del soluto. Se forma un frente móvil (ver Fig. X.2). A partir de la velocidad del movimiento de este frente se puede calcular el coeficiente de sedimentación. La posición del frente móvil se determina mediante el sistema óptico Schlieren cuyo esquema se exhibe en la Fig. X.3. Este sistema óptico está constituido por los siguientes elementos: Una ranura fuente R , una lente colimadora LC , una

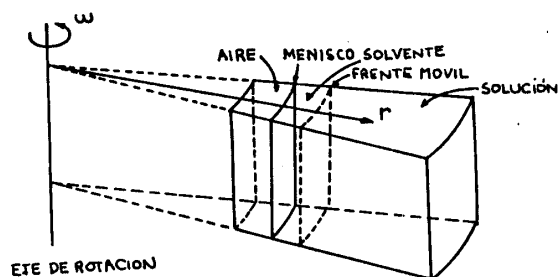
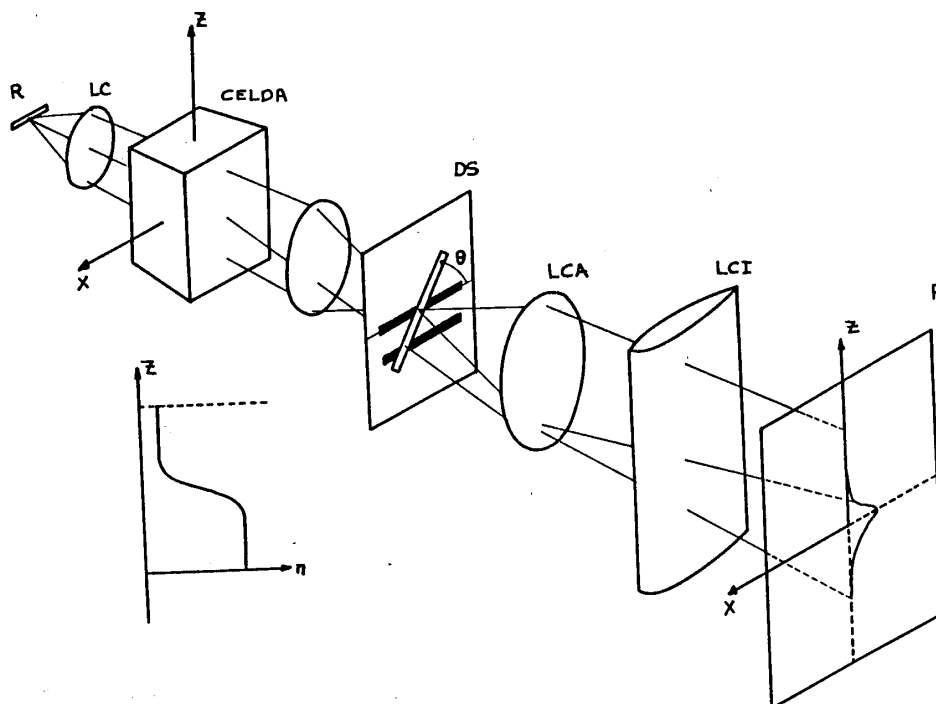


Diagrama de un experimento de sedimentación en el rotor de una ultracentrifuga analítica.

Figura X.2



Sistema óptico Schlieren para determinar la posición del frente móvil de una solución de macromoléculas en la celda de una ultracentrifuga analítica y gráfica del índice de refracción en función del eje de la celda (r).

Figura X.3

lente que enfoca la ranura R en el plano DS, el diafragma Schlieren DS con una ranura diagonal, una lente de cámara LCA que enfoca la celda en la placa fotográfica P y una lente cilíndrica LCI que enfoca en la dirección x el plano DS sobre la placa P, sin modificar el enfoque de la celda sobre P en la dirección r.

La celda de la ultracentrifuga tiene un gradiente de índice de refracción en la dirección r. Este gradiente ocurre en la región del frente entre el soluto y el solvente. Puede verse en la gráfica de n versus r en la parte inferior de la Fig. X.3.

El sistema óptico Schlieren funciona de la siguiente manera: Se forman una sucesión de imágenes de la ranura R en el diafragma DS. Las que están sobre el eje óptico corresponden a los rayos que atraviesan la celda en las regiones de gradiente nulo. Mientras que las formadas fuera del eje corresponden a los rayos que atraviesan a la celda en las zonas con un gradiente de índice de refracción. Cuanto mayor es el gradiente, más lejos del eje se forman las imágenes de R.

Debido a la ubicación de la lente de cámara LCA, cualquier rayo que atraviese al sistema, independientemente de su desviación, se enfoca en la placa fotográfica en el punto correspondiente de la imagen de la celda. Como la lente cilíndrica LCI enfoca las desviaciones laterales del plano DS en la placa, cualquier rayo desviado aparece en la misma con un corrimiento lateral proporcional a la desviación hacia abajo que sufre la luz en la celda. Esta desviación es proporcional al gradiente de índice de refracción. Puede demostrarse que la desviación lateral es:

$$X = (\text{cte.}) \cdot (\cotg \theta) \cdot (dn/dr) \quad (X.2)$$

Este dispositivo óptico permite obtener fotografías como la que se muestra en la Fig. X.4, en la que puede verse la desviación lateral X en la región donde existe un gradiente de

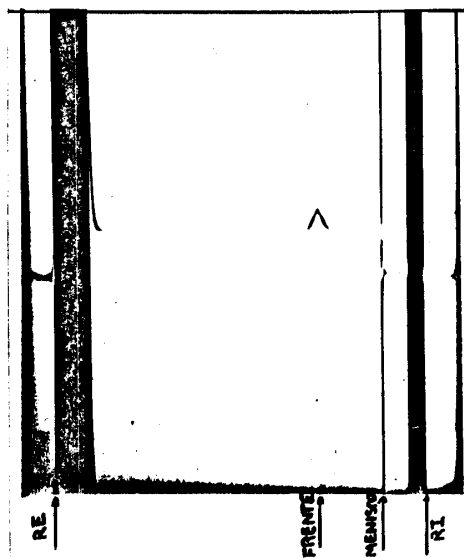
índice de refracción. El máximo del pico observado determina la posición del frente móvil solvente-solución.

Teniendo en cuenta que $v=dr/dt=S\omega^2r$, e integrando se obtiene:

$$\ln r = \omega^2 St + \text{cte. (en unidades cgs)} \quad (\text{X.3})$$

De manera que una gráfica de $\ln r$ versus t da una recta de cuya pendiente se extrae el coeficiente de sedimentación S .

$$S = (tg)/\omega^2 \text{ donde } \omega = ((2\pi/60)(\text{vueltas/minuto})) \text{ radianes/s.} \quad (\text{X.4})$$



Fotografía obtenida mediante el sistema óptico Schlieren. En ella se observan las referencias interna (RI) y externa (RE), el menisco aire-solución y el pico cuyo máximo corresponde al frente solvente-solución.

Figura X.4

r puede expresarse en cm medidos sobre fotografías ampliadas, en lugar del valor real, pues esto solo afecta a la

constante de la ecuación (X.3) y no a su pendiente. Por lo que r puede ponerse:

$$r = (5,7/1,6) \cdot (RE - RI) + \text{distancia medida en foto ampliada desde RI a la frontera solvante-solución (pico en el método Schlieren)} \quad (X.5)$$

XI REFRACTOMETRIA DIFERENCIAL

Para determinar el incremento del índice de refracción de una solución con respecto al del solvente, $\delta n = n - n_0$, se construyó un refractómetro diferencial similar al presentado por BRICE y HALWER⁽⁸⁷⁾. Un esquema de ese instrumento se exhibe en la Fig. XI.1. Se compone de los siguientes elementos:

FL: fuente luminosa (lámpara de sodio)

L: lente condensadora

R: rendija

CD: celda diferencial del tipo "doble prisma"

P: lente proyectora

C: catetómetro colocado para medir desplazamientos horizontales, d .

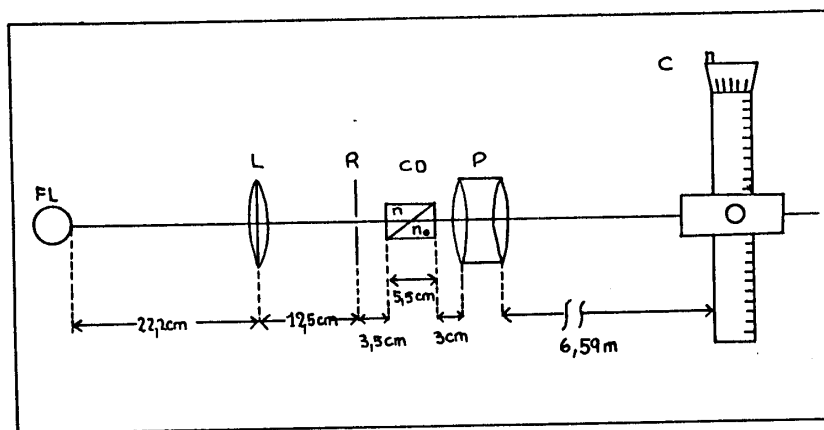


Figura XI.1