

Dinámica browniana de soluciones de polímeros rígidos en el régimen semidiluido

MIGUEL ANGEL VALDEZ

*Departamento de Física, Universidad de Sonora
Apartado postal 1626, 83000 Hermosillo, Sonora, México*

Recibido el 8 de julio de 1994; aceptado el 15 de enero de 1995

RESUMEN. En este trabajo se simulan macromoléculas rígidas en solución semidiluida, empleando la técnica de dinámica browniana. Los resultados a tiempos cortos son similares a los obtenidos por Bitsanis, Davis y Tirrell. A tiempos largos se obtiene evidencia de la formación de "jaulas" en el movimiento traslacional y rotacional, las cuales son predichas por el modelo de Doi y Edwards. La presencia de interacciones hidrodinámicas favorece el carácter no-difusivo del movimiento rotacional de las macromoléculas. Se usa la técnica de vecinos aleatorios implementada por Lambrakos *et al.*, para calcular la interacción a primeros vecinos, la cual ahorra tiempo en las simulaciones. Los resultados para la viscosidad estacionaria se aproximan a los valores experimentales encontrados por Graf *et al.* para soluciones de virus FD y a la viscosidad calculada por Dahler *et al.* Para las simulaciones de birrefringencia se obtienen resultados cualitativamente aceptables comparados con los resultados de Chow y Fuller.

ABSTRACT. Brownian dynamics simulations are used to investigate rodlike macro-molecules in semidilute solutions. The results for the translational and rotational movements are similar at short times to the ones found by Bitsanis, Davis and Tirrell. At larger times evidences of the presence of "cages" are found for different concentrations. These "cages" were predicted originally by Doi and Edwards and later, a lot of theoretical and experimental work has been done, to justify or invalidate their existence. Hydrodynamic interactions produce a non diffusive rotational movement of the macromolecules, similar to the influence of a flow field on the rotational movement of the molecules. Results for the stationary shear viscosity are similar to the experimental ones found by Graf *et al.* using an aqueous suspensions of rodlike FD virus particles. It is found similar behavior to the theoretical result predicted by Dahler *et al.*

PACS: 05.40.+j; 02.70.Ns; 83.10.Nn

1. INTRODUCCIÓN

Las soluciones semidiluidas de polímeros rígidos presentan un comportamiento dinámico más simple que las soluciones de polímeros flexibles, debido a que en este dominio de concentraciones su comportamiento está determinado, primordialmente, por el entrelazamiento de sus moléculas y por dos grados de libertad internos que definen la orientación de las moléculas rígidas. Doi y Edwards [1] desarrollaron una teoría dinámica de las soluciones de polímeros rígidos basada en un concepto de "jaula polimérica". Según esta teoría, las moléculas vecinas a una molécula de referencia forman una jaula que inhibe su difusión traslacional perpendicular al eje de la molécula. No obstante, la molécula atrapada puede rotar dentro de los límites de su jaula y, eventualmente, la puede abandonar

realizando una traslación axial. Las jaulas permanecen formadas durante intervalos de tiempo suficientemente grandes para que las moléculas atrapadas alcancen su equilibrio térmico y se disuelvan aleatoriamente, como consecuencia del movimiento de traslación de las moléculas que las forman.

Para el caso de soluciones semidiluidas, Doi y Edwards predijeron que los coeficientes de difusión traslacional paralelo ($D_{t\parallel}$) y perpendicular ($D_{t\perp}$) a la dirección de la molécula son independientes de la concentración y satisfacen la relación [2]

$$D_{t\parallel} \simeq D_{t\parallel}^0, \quad D_{t\perp} \simeq 0, \quad (1)$$

donde $D_{t\parallel}^0$ es el coeficiente de difusión traslacional en dirección paralela a la molécula en solución diluida. Para el coeficiente de difusión rotacional encontraron la siguiente expresión:

$$\frac{D_r}{D_r^0} \simeq B(cL^3)^{-2}, \quad (2)$$

donde D_r^0 es el coeficiente de difusión rotacional en la solución diluida, L es la longitud de la molécula, c es el número de moléculas en la unidad de volumen y B es una constante numérica. Este modelo predice cualitativamente la influencia de la concentración y el peso molecular en las propiedades reológicas de estas soluciones.

Para probar la existencia de las jaulas en una solución polimérica en el régimen semidiluido ($1/L^3 \leq c \leq 1/L^2b$, b es el diámetro de las moléculas) se han realizado estudios teóricos y experimentales [3,4] y diferentes simulaciones [5,6,7]. Algunos demuestran su existencia y otros no encuentran ninguna evidencia de su formación en este régimen de concentración.

Estudios teóricos [8] basados en la teoría de Kirkwood y Riseman [9] y estudios experimentales [10] de las propiedades reológicas de soluciones poliméricas semidiluidas de macromoléculas rígidas muestran discrepancia con las predicciones de Doi y Edwards para la viscosidad en presencia de flujos de corte estacionarios. Los cálculos realizados por Chow y Fuller [11] con soluciones de polímeros rígidos bajo la influencia de flujos de corte utilizando modificaciones al modelo de Doi y Edwards, muestran buena concordancia con los experimentos realizados por ellos mismos [12]. Resultados similares se han obtenido recientemente en flujos de soluciones de Xantana [13].

El propósito de este trabajo es mostrar los resultados de la simulación dinámica browniana para algunas concentraciones en el régimen semidiluido de polímeros rígidos (12, 24, 48, 60, 72, 80 y 100 moléculas/ L^3) en condiciones estáticas y con la presencia de flujos de corte simples. Se establecen comparaciones, en algunos casos donde es posible, con resultados teóricos y experimentales. El modelo implementado representa una generalización al empleado por Bitsanis *et al.* [6] en lo que respecta a la interacción con el solvente, pues se considera a las cadenas poliméricas constituidas por muchas "cuentas" en lugar de una mancuerna. Se incluyen interacciones hidrodinámicas entre las cuentas de las cadenas poliméricas de manera aproximada utilizando la aproximación de Oseen [2] y Rotne Prager [14]. Los resultados muestran que la influencia de las interacciones hidrodinámicas en el movimiento rotacional de las moléculas es similar a la producida por un flujo de corte, pues

ambas interacciones modifican el carácter difusivo del movimiento rotacional a tiempos largos. A tiempos cortos se obtienen resultados similares a los obtenidos por Bitsanis *et al.* [6,7] para el movimiento translacional y rotacional en condiciones estacionarias.

2. MODELO

Como modelo para las moléculas poliméricas se toma el modelo de Zimm [15]; es decir, se considera a las moléculas como cadenas lineales rígidas compuestas por N cuentas de diámetro $b = L/N$. La dinámica del sistema, compuesto por $N \times M$ cuentas que constituyen M cadenas en el volumen L^3 , se describe mediante un sistema de ecuaciones de Langevin [2].

La interacción estérica, o de entrelazamiento, entre las cadenas rígidas se obtiene a partir de un potencial repulsivo de corto alcance (similar al potencial introducido por Fixman [16]) definido por la expresión

$$U_{\alpha\rho} = \epsilon \exp \left[- (R_{\alpha\rho}/\sigma)^2 \right] \cos(\delta), \quad (3)$$

donde $R_{\alpha\rho}$ es la distancia entre los centros de masa de las cadenas α y ρ , δ es el ángulo entre los ejes de las cadenas, ϵ y σ son parámetros que caracterizan la intensidad y el alcance de la interacción y están dados en la Ref. [6]. El potencial introducido por Fixman está definido por la siguiente expresión:

$$U_{\alpha\rho} = \frac{\epsilon \exp \left[- (d/\sigma)^2 \right]}{\sin(\delta)}, \quad (4)$$

donde d es la distancia mínima entre las cadenas α y ρ .

Ambos potenciales en absoluto impiden el entrecruzamiento entre cadenas. Sin embargo, las pruebas realizadas por Bitsanis *et al.* [6] muestran que la probabilidad máxima de cruzamiento entre cadenas en una simulación típica es del orden de 10^{-6} usando los parámetros $\epsilon = (50/3)k_B T$ y $\sigma = 0.03855 L$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta de la solución. La razón principal de utilizar la Ec. (3) para simular el no-cruzamiento entre las cadenas es que en presencia de flujo las moléculas tienden a alinearse fuertemente, de tal manera que con la expresión de Fixman se obtendría una repulsión muy grande aun cuando las moléculas estuvieran muy separadas. En la siguiente sección se discutirán las diferencias entre los resultados encontrados con ambos potenciales.

La ecuación de Langevin para la cuenta i es

$$m \frac{d\dot{\mathbf{r}}_i}{dt} = -\beta(\dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{v}_{si}) + \mathbf{F}_i^E + \mathbf{F}_i^\Omega + F_i^R, \quad i = 1, \dots, N \times M, \quad (5)$$

donde m es la masa de la cuenta i , \mathbf{r}_i y $\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}$ son, respectivamente, la posición y la velocidad de la cuenta con respecto a un sistema fijo de referencia. \mathbf{F}_i^E es la fuerza de restricción estérica, \mathbf{F}_i^Ω es la fuerza aleatoria debida a las moléculas del solvente, \mathbf{F}_i^R es

la fuerza de constricción que ayuda a mantener la rigidez de la cadena, $\beta = 3\pi\eta_0 b$ es el coeficiente de fricción de Stokes (con η_0 la viscosidad del solvente y \mathbf{v}_{si} es la velocidad del solvente en la posición \mathbf{r}_i , pero sin la cuenta i en esta posición. Esta velocidad viene dada por la expresión de Fixman [17]

$$\mathbf{v}_{si} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_{j \neq i}^{NM} \beta \mathbf{T}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_{sj}), \quad j = 1, \dots, NM. \quad (6)$$

Para el par de cuentas i, j el tensor \mathbf{T} es el tensor de Rotne-Prager [14] cuando ambas cuentas están en una misma cadena; de otra manera, el tensor \mathbf{T} es el tensor de Oseen [2]. Estos tensores están dados, respectivamente, por

$$\mathbf{T}_{ij}^R = \frac{1}{8\pi\eta_0 r_{ij}} \left[\mathbf{I} + \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{2b^2}{r_{ij}^2} \left(\frac{\mathbf{I}}{3} - \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \right]$$

y

$$\mathbf{T}_{ij}^O = \frac{1}{8\pi\eta_0 r_{ij}} \left[\mathbf{I} + \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right], \quad i, j = 1, \dots, NM, \quad (7)$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ es la separación entre cuentas y \mathbf{I} es el tensor identidad.

En la Ec. (6) \mathbf{K} es el tensor gradiente de velocidades de flujo y para un flujo simple de corte se tiene

$$\mathbf{K} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

donde $\dot{\gamma}$ es la razón de corte de flujo.

Bajo condiciones estacionarias puede eliminarse el término inercial en las Ecs. (5) [17], dado que típicamente el cociente β/m es del orden de 10^{13} seg^{-1} , por lo que la influencia de la aceleración en el desplazamiento promedio de una cadena es despreciable en esta escala de tiempos.

Sumando sobre las cuentas de una cadena, de las Ecs. (5) y (6) se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas para los centros de masa de cada cadena α :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{R}_\alpha}{dt} &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_\alpha + \frac{1}{\beta N} \mathbf{F}_\alpha^E + \frac{1}{\beta N} \mathbf{F}_\alpha^\Omega + \frac{1}{\beta N} \mathbf{F}_\alpha^R \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N \times M} \sum_{j=1}^{N \times M} \mathbf{T}_{ij} \cdot (\mathbf{F}_j^E + \mathbf{F}_j^R + \mathbf{F}_j^\Omega) \quad (j \neq i, \quad \alpha = 1, \dots, M), \end{aligned} \quad (9)$$

donde $\mathbf{R}_\alpha = (\frac{1}{N}) \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j$, \mathbf{F}_α^E es la fuerza estérica total, y \mathbf{F}_α^Ω la fuerza aleatoria total promedio sobre la cadena α . Los términos que dependen de las fuerzas de constricción

en la Ec. (9) pueden eliminarse fácilmente [18]. Las ecuaciones correspondientes a las rotaciones de cada cadena α se obtienen partiendo del vector $\dot{\mathbf{n}}_\alpha \times \mathbf{n}_\alpha$.

Las fuerzas aleatorias que actúan sobre una cuenta obedecen una distribución normal, definida por los siguientes momentos [2]:

$$\langle \mathbf{F}_j^\Omega(t) \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{F}_i^\Omega(t) \mathbf{F}_j^\Omega(t') \rangle = 2k_B T \beta \delta_{ij} \delta(t - t') \mathbf{I}, \quad (10)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker y $\delta(t - t')$ es la delta de Dirac. El símbolo $\langle \quad \rangle$ indica el promedio sobre el ensemble de M cadenas y en el límite $M \rightarrow \infty$ este promedio converge al promedio sobre el ensemble canónico.

Promediamos las Ecs. (9) utilizando las Ecs. (10) y el criterio de Ito [19]. Es decir, al promediar los términos que contienen las fuerzas aleatorias éstos son cancelados suponiendo que los factores deterministas que multiplican a las fuerzas aleatorias no están correlacionados con dichas fuerzas. De esta manera, las ecuaciones resultantes para el desplazamiento del centro de masa para cada cadena α en el promedio son de la forma

$$\left\langle \frac{d\mathbf{R}_\alpha}{dt} \right\rangle = \langle \Gamma_\alpha \rangle, \quad (11)$$

donde Γ_α representa el promedio en el ensemble de cadenas del lado derecho de la Ec. (9) y no contiene términos aleatorios.

De acuerdo a la discusión dada en la Ref. [6] consideramos que el método de Stratonovich para promediar los términos que contienen productos de variables aleatorias y deterministas en las ecuaciones estocásticas (9) es físicamente más apropiado, por lo que utilizamos este método de integración estocástica. Sin embargo, por simplicidad integramos a primer orden la Ec. (11) utilizando la formulación de Ito en un sistema de coordenadas esféricas. La integral obtenida se transforma en la correspondiente integral en el esquema de Stratonovich [19].

De esta forma se obtienen los momentos de los incrementos de las traslaciones de los centros de masa y de las rotaciones de las cadenas para cada intervalo de tiempo s . Los primeros momentos son

$$\begin{aligned} \langle \delta \mathbf{R}_\alpha \rangle = & \frac{1}{\beta_{TD}} \mathbf{F}_\alpha^E s + \frac{1}{\beta_{TH}} \mathbf{F}_\alpha^E \cdot (\mathbf{I} + \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha) s + \frac{3}{16\beta_{TD}^*} \left(\frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \right) \cdot \mathbf{F}_\alpha^E s \\ & + \frac{3s}{4\beta_{TD}} \sum_{\omega \neq \alpha}^M \left[A_\omega \mathbf{F}_\omega^E + \{ B_\omega (\mathbf{R}_{\alpha\omega} \cdot \mathbf{F}_\omega^E) - C_\omega (\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{F}_\omega^E) \} \mathbf{R}_{\alpha\omega} \right. \\ & \left. + \{ D_\omega (\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{F}_\omega^E) - C_\omega (\mathbf{R}_{\alpha\omega} \cdot \mathbf{F}_\omega^E) \} \mathbf{n}_\alpha \right] \\ & + \left(\frac{1}{\beta_{TH}} - \frac{3}{\beta_{rD}} \right) \left(\frac{1}{\beta_{rH}} + \frac{1}{\beta_{rD}} + \frac{1}{16\beta_{rD}} \right) k_B T \beta N L \mathbf{n}_\alpha s + \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_\alpha s, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \delta\theta_\alpha \rangle &= \left(\frac{1}{\beta_{rD}} + \frac{1}{\beta_{rH}} + \frac{1}{16\beta_{rD}^*} \right) \mathbf{Q}_\alpha^E \cdot \hat{\varphi}_\alpha s + \frac{\dot{\gamma}s}{4} \frac{\sin(2\theta_\alpha) \sin(2\varphi_\alpha)}{\sin(\theta_\alpha)} \\
 &+ \frac{3s}{4\beta_{rD}} \sum_{\omega \neq \alpha}^M \left[A'_\omega \mathbf{F}_\omega^E + \{ B'_\omega (\mathbf{R}_{\alpha\omega} \cdot \mathbf{F}_\omega^E) - C'_\omega (\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{F}_\omega^E) \} \mathbf{R}_{\alpha\omega} \right] \cdot \hat{\theta}_\alpha \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta_{rH}} + \frac{1}{\beta_{rD}} + \frac{1}{16\beta_{rD}^*} \right)^2 k_B T \beta N L^2 \cot(\theta_\alpha) s, \\
 \langle \delta\varphi_\alpha \rangle &= \left(\frac{1}{\beta_{rD}} + \frac{1}{\beta_{rH}} + \frac{1}{16\beta_{rD}^*} \right) \frac{\mathbf{Q}_\alpha^E \hat{\theta}_\alpha s}{\sin(\theta_\alpha)} - \dot{\gamma} s \sin^2(\varphi_\alpha) \\
 &+ \frac{3s}{4\beta_{rD} \sin(\theta_\alpha)} \sum_{\omega \neq \alpha}^M \left[A'_\omega \mathbf{F}_\omega^E + \{ B'_\omega (\mathbf{R}_{\alpha\omega} \cdot \mathbf{F}_\omega^E) + C'_\omega (\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{F}_\omega^E) \} \mathbf{R}_{\alpha\omega} \right] \cdot \hat{\varphi}_\alpha, \quad (12)
 \end{aligned}$$

donde $A_\omega, B_\omega, C_\omega, D_\omega, A'_\omega, B'_\omega$ y C'_ω son funciones definidas en el apéndice y que dependen de la distancia y orientación entre las cadenas α y ω ; $\mathbf{n}_\alpha, \hat{\varphi}_\alpha$ y $\hat{\theta}_\alpha$ son los vectores unitarios en coordenadas esféricas que definen la orientación de la cadena con respecto al sistema fijo de coordenadas; $\mathbf{R}_{\alpha\omega}$ es el vector distancia entre los centros de masa de las cadenas α y ω . En las ecuaciones anteriores se eliminó el símbolo de promediación sobre el ensamble del lado derecho de las ecuaciones por sencillez de la notación.

Los segundos momentos de los incrementos de los desplazamientos de traslación y angulares dados por las Ecs. (12), son aproximados considerando sólo la contribución browniana debida al solvente:

$$\langle (\delta \mathbf{R}_\alpha)^2 \rangle = \frac{6k_B T s}{\beta_{TD}}, \quad \langle (\delta(\theta_\alpha))^2 \rangle = \frac{2k_B T s}{\beta_{rD}}, \quad \langle (\delta\varphi_\alpha)^2 \rangle = \frac{2k_B T s}{\beta_{rD} \sin^2(\theta_\alpha)}. \quad (13)$$

En las ecuaciones anteriores, los parámetros $\beta_{TD}, \beta_{TH}, \beta_{rD}$ y β_{rH} están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$\beta_{TD} = \beta N, \quad \beta_{TH} = \frac{4\beta N}{3 \ln(\frac{N}{2})}, \quad \beta_{rD} = \frac{\beta N L^2}{12}, \quad \beta_{rH} = \frac{\beta_{TH} L^2}{12}. \quad (14)$$

En las Ecs. (12), $\mathbf{Q}_\alpha^E = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_i^E$ es la torca sobre la cadena α debida a la interacción estérica con las otras cadenas.

Las Ecs. (12) son una generalización de las ecuaciones de Kirkwood [2,20] para las traslaciones y rotaciones promedio de las cadenas rígidas en solución semidiluida.

Los términos subrayados en las Ecs. (12) son los términos de las ecuaciones obtenidas por Kirkwood. Los señalados con * representan la contribución de la interacción hidrodinámica intramolecular y provienen del tensor de Rotne-Prager. Los términos en las sumatorias representan la contribución de la interacción hidrodinámica intermolecular y

proviene de la aproximación de Oseen. Los términos señalados con ** aparecen sólo en la formulación del cálculo estocástico de Stratonovich.

Es pertinente mencionar que las Ecs. (12) y (13) se reducen a las ecuaciones dinámicas de Bitsanis, Davis y Tirrell [6] cuando se modela la molécula como mancuerna ($N = 2$) y se suprimen los términos debidos a las interacciones hidrodinámicas y al flujo. Para cadenas con N cuentas estas ecuaciones se reducen (incluyendo flujo de corte) a las expresiones

$$\begin{aligned}\langle \delta \mathbf{R}_\alpha \rangle &= \frac{1}{\beta_{TD}} \mathbf{F}_\alpha^E s + \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_\alpha s, \\ \langle \delta \theta_\alpha \rangle &= \frac{1}{\beta_{rD}} \mathbf{Q}_\alpha^E \cdot \hat{\varphi}_\alpha s + \frac{6}{\beta_{rD}} k_B T \cot(\theta_\alpha) s \\ &\quad + \frac{\dot{\gamma} s}{4} \sin(2\theta_\alpha) \sin(2\varphi_\alpha), \\ \langle \delta \varphi_\alpha \rangle &= \frac{1}{\beta_{rD}} \mathbf{Q}_\alpha^E \cdot \hat{\theta}_\alpha \frac{s}{\sin(\theta_\alpha)} - \dot{\gamma} s \sin^2(\varphi_\alpha).\end{aligned}\tag{15}$$

El tensor de esfuerzos dentro de la solución está dado por

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^s + \sigma_{ij}^p.\tag{16}$$

Aquí σ_{ij}^s es la contribución del solvente newtoniano al esfuerzo definida de manera usual [2] y σ_{ij}^p es la contribución al esfuerzo debido a la presencia de las cadenas poliméricas y está dada por

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^p &= 3\nu k_B T \langle n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \rangle - \nu \left\langle \left(\mathbf{n} \times \left(\mathbf{n} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \right) U \right)_i n_j \right\rangle \\ &\quad + \frac{\nu}{2} \beta_{rH} \mathbf{K}_{mn} \langle n_i n_j n_m n_n \rangle,\end{aligned}\tag{17}$$

donde U es la energía potencial entre cadenas, ν es el número de cadenas por unidad de volumen, $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker, y \mathbf{K}_{mn} es el tensor gradiente de velocidades y depende de flujo que se utilice. Si el flujo es de corte simple el tensor \mathbf{K} está dado por la Ec. (8).

3. LA SIMULACIÓN

En cada intervalo de tiempo s la simulación del comportamiento dinámico del sistema se efectúa calculando las traslaciones y rotaciones deterministas de las cadenas. Las traslaciones y rotaciones deterministas se calculan utilizando las Ecs. (12), en tanto que las aleatorias se evalúan generando números pseudoaleatorios distribuidos normalmente con media cero y varianza definida por la Ec. (13).

TABLA I.

Cantidad física	Unidad
Longitud	L
Energía	$k_B T$
Tiempo	$\beta L^2 / k_B T$
Difusividad traslacional	$k_B T / \beta$
Difusividad rotacional	$k_B T / \beta L^2$
Concentración	moléculas/ L^3
Angulo	radianes

En la simulación se consideran únicamente las interacciones a primeros vecinos. Con este fin, y a diferencia de otros trabajos que utilizan la técnica de listas de vecinos (Listas de Verlet) [21], se utiliza la técnica de vecinos aleatorios (galeras lagrangianas monótonas) desarrollada por Lambrakos *et al.* [22], la cual es más rápida que la técnica empleada habitualmente. Para evitar sesgos en los resultados de la simulación por problemas de frontera, se emplea la condición de frontera periódica [23].

La simulación se inicia distribuyendo las cadenas en forma homogénea dentro del volumen L^3 , orientadas al azar con distribución uniforme. Para determinar la proximidad del sistema al equilibrio térmico se sigue la evolución de la energía potencial total, la cual se alcanza, en promedio, a los tres mil pasos. Los parámetros dinámicos del sistema se calcularon a partir del paso cinco mil. El intervalo de tiempo fue igual al que se utiliza en la Ref. [6]: $s = 5.0 \times 10^{-6}$, en la unidad de tiempo del sistema de unidades definido en la Tabla I. Para tiempos largos se realizaron corridas hasta de 100,000 pasos.

Para probar la independencia de la forma explícita del potencial de interacción entre cadenas dados por las Ecs. (3) y (4) se realizaron simulaciones para una concentración de 100 moléculas/ L^3 con los dos potenciales y se encontraron diferencias en el ángulo cuadrático medio del orden del 4%; las diferencias fueron aún más pequeñas para concentraciones menores. Otras pruebas para encontrar diferencias en las simulaciones con los dos potenciales fueron realizadas anteriormente [24], encontrándose ligeras variaciones en la distribución de cadenas en el volumen L^3 . Debido al ahorro de tiempo, las simulaciones se realizaron con el potencial propuesto en la Ec. (3).

Se realizaron simulaciones para 12, 24, 48, 60, 72, 80 y 100 moléculas/ L^3 en condiciones estacionarias y también en presencia de flujos de corte. En este segundo caso no se consideraron interacciones hidrodinámicas, empleándose el algoritmo dado en las Ecs. (15). Las cadenas poliméricas se consideran formadas por $N = L/b = 50$ cuentas.

La computadora que se usó fue una Sun/1170 y el tiempo de cómputo para una concentración de 100 moléculas/ L^3 y 25,000 pasos fue de aproximadamente 10000 minutos.

4. RESULTADOS

4.1. Movimiento rotacional

El movimiento rotacional de las macromoléculas rígidas en solución semidiluida y en

ausencia de un campo de flujo se caracteriza determinando el ángulo polar cuadrático medio y el coeficiente de difusión rotacional.

El ángulo polar cuadrático medio $\langle \theta^2 \rangle$ se define como [5]

$$\langle \theta^2 \rangle = \left\langle \left[\text{coss}^{-1}(\mathbf{n}(t) \cdot \mathbf{n}(0)) \right]^2 \right\rangle; \quad (18)$$

$\mathbf{n}(0)$ y $\mathbf{n}(t)$ son los vectores unitarios axiales de las cadenas al tiempo 0 y al tiempo t , respectivamente, $\langle \quad \rangle$ denota promedio sobre cadenas poliméricas y sobre diferentes condiciones iniciales de orientación del sistema de moléculas.

El coeficiente de difusión rotacional D_r se define a través de la ecuación de Debye [5], la cual es la ecuación de difusión para la orientación de las moléculas. La solución de esta ecuación proporciona la siguiente relación entre los polinomios de Legendre $p_l(\cos(\theta))$ y el coeficiente de difusión D_r [2,5]:

$$\langle p_l[\cos \theta(t)] \rangle = \exp[-l(l+1)D_r t], \quad l = 1, 2, \dots \quad (19)$$

El coeficiente D_r se calcula de dos formas. Empleando la relación anterior para $l = 1$ y $l = 2$ se obtiene

$$\begin{aligned} D_{r1}t &= -\frac{1}{2} \ln \langle p_1[\cos \theta(t)] \rangle, \\ D_{r2}t &= -\frac{1}{6} \ln \langle p_2[\cos \theta(t)] \rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

Esto permite establecer si en los resultados de la simulación, la evolución rotacional de las moléculas obedece la ecuación de Debye. Si éste es el caso D_{r1} y D_{r2} deben ser iguales y se dice que el flujo se encuentra en el régimen de difusión rotacional.

Para tiempos cortos ($D_r t \ll 1$), la relación (18) se escribe

$$\langle \theta^2 \rangle \simeq 4D_r t. \quad (21)$$

Bitsanis *et al.* [16], usando un modelo molecular de mancuernas rígidas para la interacción con el solvente sin incluir interacciones hidrodinámicas, han encontrado que el movimiento rotacional de moléculas rígidas en solución semiconcentrada (de 5 a 50 moléculas/ L^3) tiene un carácter difusivo, pues no encontraron diferencias significativas en los valores de D_{r1} y D_{r2} y tampoco encontraron mesetas en las gráficas de $\langle \theta^2 \rangle$, $D_{r1}t$ y $D_{r2}t$ [dadas por la Ec. (20)] respecto del tiempo. Sin embargo, estos mismos autores, simulando soluciones semiconcentradas en el intervalo de 50–150 moléculas/ L^3 , han encontrado evidencias de la formación de mesetas [7].

Estos autores han señalado que la presencia de interacciones hidrodinámicas podría limitar el carácter difusivo de este movimiento, como lo indican los resultados mostrados más adelante.

Otra medida del movimiento rotacional de las moléculas en la solución a tiempos largos en ausencia de flujo es el ángulo cuadrático medio que se reduce aproximadamente a [5]

$$\langle \theta^2 \rangle \sim \frac{\pi^2 - 4}{2} - \frac{3\pi^2}{8} \exp(-2D_r t) + \frac{10}{9} \exp(-6D_r t) \quad \text{para } t \gg (10 D_r)^{-1}. \quad (22)$$

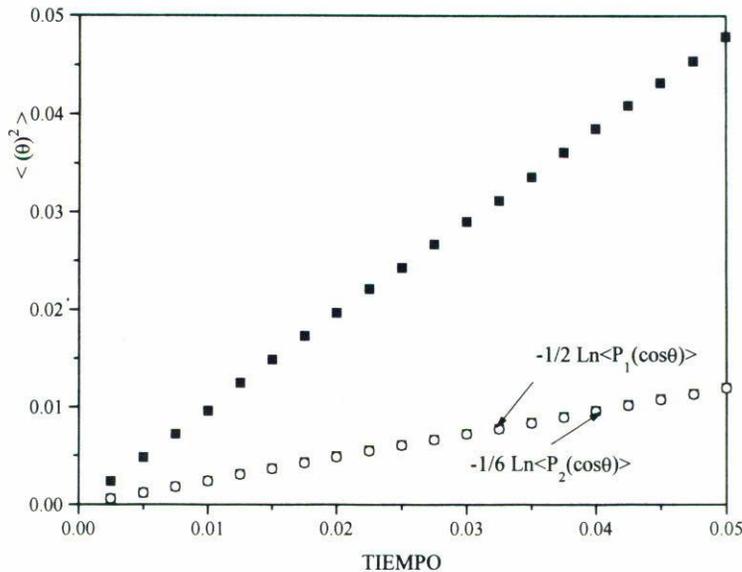


FIGURA 1. Ángulo cuadrático medio de un sistema de 100 moléculas/ L^3 para tiempos cortos; también se incluyen las gráficas correspondientes de las cantidades $D_{r1}t$ y $D_{r2}t$, las cuales se traslapan, manifestando el carácter difusivo predicho por la teoría de Debye.

En la siguiente sección se muestran algunos resultados de la simulación para el movimiento rotacional.

4.1.1. Movimiento rotacional sin interacciones hidrodinámicas ni flujo

A continuación se muestran los resultados de la simulación para el movimiento rotacional del sistema de moléculas sin incluir interacciones hidrodinámicas ni flujo. Es decir, el modelo utilizado es similar al de Bitsanis *et al.* excepto que las moléculas son simuladas como cadenas rígidas de $N = L/b = 50$ cuentas y el algoritmo usado está dado por las Ecs. (15).

En la Fig. 1 se muestra el comportamiento del ángulo cuadrático medio para tiempos cortos en unidades adimensionales dadas en la Tabla I para una solución de 100 moléculas/ L^3 . También se muestran las gráficas para las cantidades $D_{r1}t$ y $D_{r2}t$, obteniéndose una superposición de las dos. El coeficiente de correlación es igual a 0.999746 para $\langle \theta^2 \rangle$.

Esta figura muestra ausencia de mesetas en todas las gráficas, lo cual ya ha sido observado en la Ref. [6] con un modelo más simple. Esto prueba la ausencia de jaulas a tiempos cortos para la concentración de 100 moléculas/ L^3 . Los mismos resultados se obtienen para las concentraciones estudiadas (12, 24, 48, 60, 72, 80 y 100 moléculas/ L^3). La ausencia de mesetas en las gráficas de la Fig. 1 significa que para tiempos cortos las moléculas están prácticamente libres de rotar sin impedirse mutuamente su difusión rotacional.

En la Fig. 2 se muestra el comportamiento de las mismas cantidades que en la Fig. 1 pero para tiempos largos y una concentración de 24 moléculas/ L^3 . A diferencia de los resultados obtenidos en la Ref. [6], con la simulación utilizada en este trabajo se obtienen

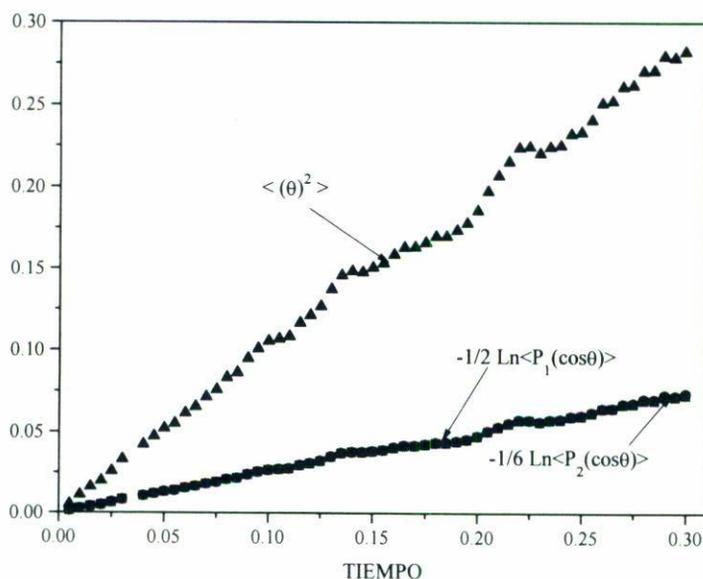


FIGURA 2. Gráfica de las mismas cantidades que en la Fig. 1 pero a tiempos largos y para un sistema de 24 moléculas/ L^3 . Se muestra la formación de mesetas en diferentes intervalos de tiempo.

mesetas en las gráficas para tiempos largos ($t > (20 D_r)^{-1}$). Para las otras concentraciones también se encontraron mesetas en las gráficas de $\langle \theta^2 \rangle$ y las cantidades $D_{r1}t$ y $D_{r2}t$ para tiempos largos, pero estas mesetas aparecen en momentos diferentes y se observa una duración variable en su permanencia.

El tiempo mínimo promedio de duración de las mesetas ($0.005 \beta L^2 / k_B T$) obtenido en las simulaciones para diferente concentración se encuentra más cercano a la vida media de las jaulas calculada por Teraoka *et al.* [3] ($.002 \beta L^2 / k_B T$) que al valor más probable predicho por la teoría de Doi y Edwards modificada por Keep y Pecora ($.02 \beta L^2 / k_B T$) [4]. Los resultados obtenidos en esta escala de tiempo son diferentes a los obtenidos en la Ref. [6] para el intervalo de concentraciones de 5–50 moléculas/ L^3 , pues estos autores no obtienen mesetas en las gráficas mencionadas. Sin embargo, estos mismos autores [7] encuentran un comportamiento similar al encontrado en este trabajo en el intervalo de concentraciones 50–150 moléculas/ L^3 . Las diferencias tal vez se deban a que en el modelo implementado en este trabajo los desplazamientos traslacionales y rotacionales promedio de las cadenas son comparativamente menores a los correspondientes en el modelo de Bitsanis *et al.*, lo que ocasiona que aun a bajas concentraciones las cadenas tarden más en disolverse, en caso de formarse, que en este último modelo.

La Fig. 3 muestra la comparación del coeficiente de difusión rotacional obtenido en este trabajo para las diferentes concentraciones con resultados experimentales y los obtenidos por simulación por otros autores. El coeficiente de difusión rotacional se obtiene de la pendiente de la gráfica de $\langle \theta^2 \rangle$ contra el tiempo, usando la aproximación para tiempos cortos [Ec. (21)].

Los resultados experimentales presentados en la gráfica fueron obtenidos por Mori *et al.* [25] utilizando el polímero PBLG (glutamato de polibenzilo) y el solvente m-cresol, bajo

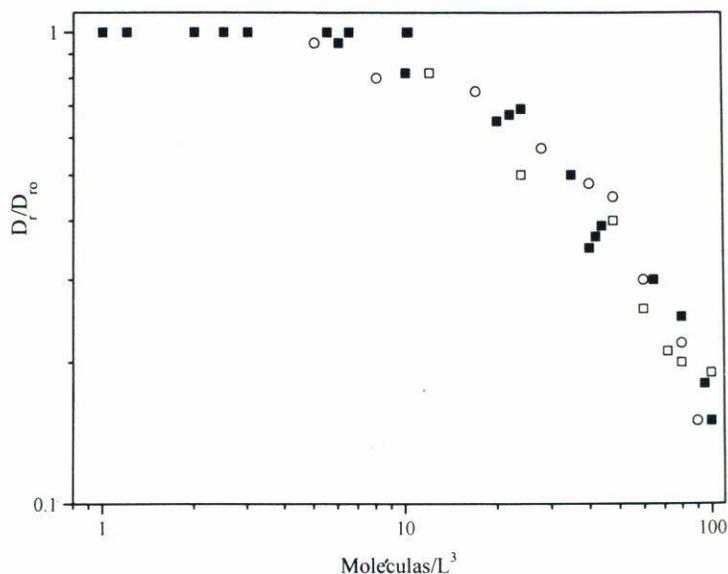


FIGURA 3. Comparación de los coeficientes de difusión rotacional determinados por la simulación realizada en la Ref. [6] (\circ), la simulación realizada en este trabajo (\square) y los experimentos realizados con la técnica de birrefringencia eléctrica por Mori *et al.* (Ref. [25]) (\blacksquare).

el efecto de un campo eléctrico y usando la técnica de birrefringencia eléctrica. La razón L/b de las moléculas varía entre 30 y 70, con una longitud de persistencia aproximada de 100 nm.

Los resultados muestran un comportamiento muy similar a los de Bitsanis *et al.* [6,7] y existe buena concordancia con los resultados experimentales a pesar de que éstos fueron obtenidos con una molécula semiflexible. Tal y como lo comprueban Bitsanis *et al.*, esta flexibilidad no es fundamental en el comportamiento rotacional a tiempos cortos de estas moléculas.

4.1.2. Movimiento rotacional con interacciones hidrodinámicas

En la Fig. 4 se muestra el comportamiento del ángulo cuadrático medio $\langle \theta^2 \rangle$ contra el tiempo para tiempos largos, al igual que las cantidades $D_{r1}t$ y $D_{r2}t$. Los resultados son obtenidos para una concentración de 72 moléculas/ L^3 , usando todos los términos de las Ecs. (12), excepto los correspondientes al flujo. El comportamiento mostrado comprueba la hipótesis de la Ref. [6] respecto al efecto que produce la inclusión de las interacciones hidrodinámicas en el modelo; es decir, que los coeficientes de difusión rotacional resultan ser diferentes dependiendo de cuál de las cantidades $D_{r1}t$ o $D_{r2}t$ se utilice [Ec. (20)].

De la misma Fig. 4 podemos apreciar que el límite asintótico de $\langle \theta^2 \rangle$ es similar al obtenido por la Ec. (22) para tiempos largos (~ 2.9) y no depende de la concentración de moléculas en el intervalo estudiado según los resultados de las simulaciones.

De esta forma, podemos afirmar que las interacciones hidrodinámicas intermoleculares inhiben el comportamiento difusivo del movimiento rotacional, aunque para tiempos largos

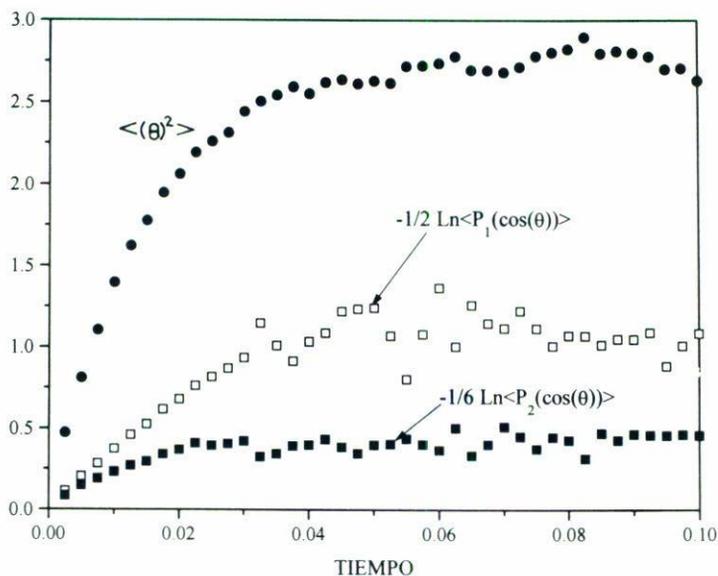


FIGURA 4. Gráfica para el ángulo cuadrático medio y las cantidades $D_{r1}t$ y $D_{r2}t$ para un sistema de 72 moléculas/ L^3 incluyendo interacciones hidrodinámicas. Se manifiesta un carácter no difusivo a tiempos largos.

los resultados para $\langle \theta^2 \rangle$ son similares a los predichos por la teoría de Debye [5], lo cual no sucede con el modelo usado en las Refs. [6,7].

4.1.3. Movimiento rotacional en presencia de un flujo de corte

Utilizamos las Ecs. (15) para simular la presencia de un flujo de corte puesto instantáneamente a $t = 0$, con una razón de corte $\dot{\gamma} = 75$ (unidades correspondientes en la Tabla I).

En la Fig. 5 se muestran los resultados para un sistema de 12 moléculas/ L^3 . Eliminando las interacciones hidrodinámicas encontramos para el ángulo cuadrático medio y las cantidades $D_{r1}t$ y $D_{r2}t$ un comportamiento muy similar al observado por el efecto de las interacciones hidrodinámicas en la Fig. 4. A medida que aumenta la razón de corte se acentúa el comportamiento no-difusivo del movimiento rotacional, inhibiendo el movimiento browniano a tiempos relativamente cortos.

El valor asintótico del ángulo cuadrático medio es muy similar al encontrado para el caso de la Fig. 4 y permanece constante a partir de una razón de corte mínima y además de que es independiente de la concentración de moléculas en el intervalo estudiado, modificándose únicamente el tiempo en que se alcanza el límite.

4.2. Movimiento traslacional

Los resultados de la simulación para el desplazamiento cuadrático medio a tiempos cortos ($t < (10 D_r)^{-1}$) son similares a los obtenidos en la Ref. [6] en el intervalo de concentracio-

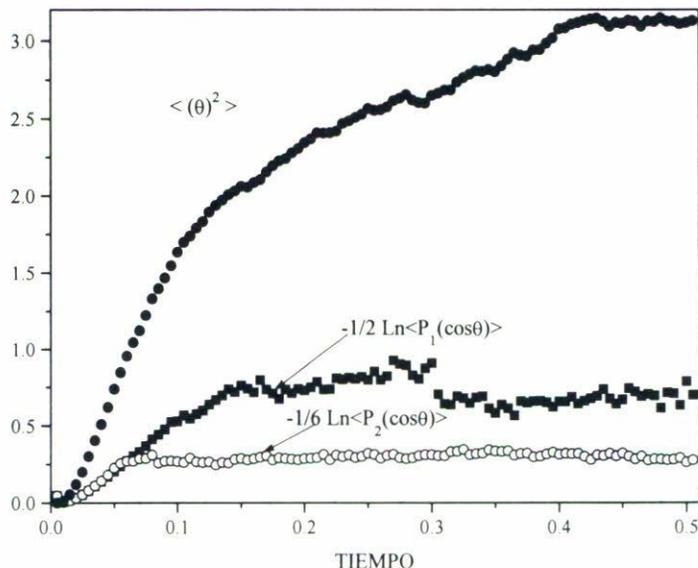


FIGURA 5. Comportamiento para el ángulo cuadrático medio y las mismas cantidades que en la Fig. 4 a tiempos largos incluyendo un flujo de corte con $\dot{\gamma} = 75$. Se utiliza un sistema de 12 moléculas/ L^3 y no se incluyen interacciones hidrodinámicas.

nes estudiadas, sin considerar flujo ni interacciones hidrodinámicas en el algoritmo dado por las Ecs. (15).

En la Fig. 6 se observa para una concentración de 24 moléculas/ L^3 , que para tiempos largos ($t \geq (10 D_r)^{-1}$) se presentan mesetas en las gráficas para el desplazamiento cuadrático medio. Esto indica que las moléculas se encuentran libres para trasladarse a tiempos cortos, influenciadas sólo por la repulsión estérica entre las moléculas vecinas, limitando más fuertemente el movimiento perpendicular a la dirección de las cadenas, aunque sin que este movimiento transversal sea impedido totalmente como lo proponen Doi y Edwards. A tiempos más largos las moléculas pueden quedar atrapadas y casi fijas para luego ser liberadas nuevamente por influencia del movimiento browniano. La vida media de estas “jaulas traslacionales” de moléculas varía desde aproximadamente $\tau \simeq 0.005 \beta L^2 / k_B T$ hasta $\tau = 0.05 \beta L^2 / k_B T$. Estos valores quedan comprendidos por los encontrados por Teraoka *et al.* [3] y los predichos por la teoría original de Doi–Edwards [2], respectivamente.

A pesar de utilizar el mismo intervalo de tiempo ($t = 5.0 \times 10^{-6} \frac{\beta L^2}{k_B T}$) que en las simulaciones realizadas en la Ref. [6] los resultados a tiempos largos son diferentes, debido tal vez a la diferencia en los modelos utilizados, aunque para concentraciones mayores (50–150) estos autores encuentran resultados similares [7].

En cuanto a la influencia de las interacciones hidrodinámicas sobre el movimiento traslacional, nosotros [24] hemos encontrado que el desplazamiento cuadrático medio presenta mesetas de una duración promedio más corta ($\tau \simeq .0025 \frac{\beta L^2}{k_B T}$). El movimiento, tanto para el centro de masas como en dirección transversal a la dirección de las moléculas,

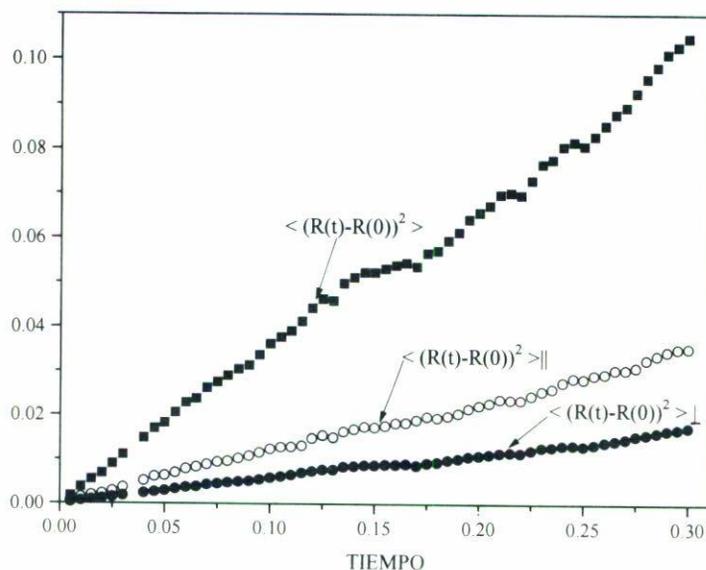


FIGURA 6. Comportamiento a tiempos largos del desplazamiento cuadrático medio del centro de masas, en dirección paralela ($\langle (R(t) - R(0))^2 \rangle_{\parallel}$) y en dirección perpendicular a la dirección de las moléculas ($\langle (R(t) - R(0))^2 \rangle_{\perp}$) para un sistema de 24 moléculas/ L^3 sin incluir interacciones hidrodinámicas.

prácticamente se interrumpe en forma periódica, mostrando evidencia de liberación y formación de jaulas en forma alternada.

En la Fig. 7 se muestra la influencia de la aplicación de un flujo de corte simple ($\dot{\gamma} = 75$) sobre el movimiento traslacional de un sistema de 12 moléculas/ L^3 . Como lo han observado otros autores para sistemas concentrados de partículas coloidales esféricas [26], el efecto de un flujo de corte simple consiste en limitar la contribución browniana al movimiento de las partículas y aumentar la contribución de las fuerzas hidrodinámicas de corte. En las simulaciones realizadas por esos autores, el comportamiento para el desplazamiento cuadrático medio del centro de masas y en dirección del flujo varía como un polinomio cúbico en el tiempo, para tiempos muy largos ($t > (D_r)^{-1}$). En la Fig. 7 se aprecia un comportamiento cúbico (correlación ~ 0.9995) en el tiempo para las 3 gráficas, aunque este comportamiento no difiere apreciablemente del comportamiento cuadrático (correlación ~ 0.9993). Este comportamiento en el tiempo empieza a manifestarse a partir aproximadamente de $\dot{\gamma} > 0.05$, lográndose disminuir apreciablemente la interacción browniana y eliminar la aparición de mesetas (jaulas) para el desplazamiento traslacional y rotacional, como se aprecia en la Fig. 5. Esto significa que la interacción de las moléculas con el flujo ayuda a impedir la formación de las jaulas a partir de una razón de corte mínima [27].

4.3. Birrefringencia y ángulo de extinción

Usando la regla de Lorentz-Lorentz [11], la cual supone coaxialidad del tensor de polarizabilidad molecular y del tensor de índice de refracción, se puede relacionar la birrefringencia

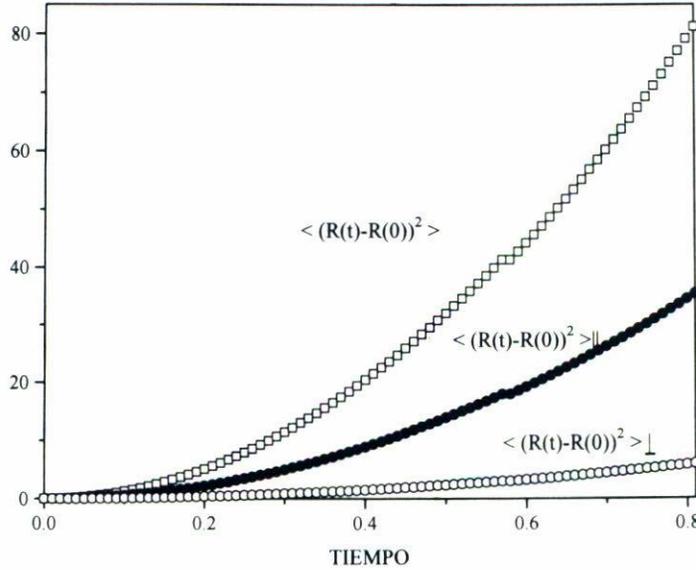


FIGURA 7. Gráfica del desplazamiento cuadrático medio igual que en la Fig. 6 pero bajo la influencia de un flujo de corte ($\dot{\gamma} = 75$). Se utiliza un sistema de 12 moléculas/ L^3 .

$\Delta\eta$ y el ángulo de orientación χ (ángulo de extinción) con la orientación de las moléculas, según las relaciones

$$\Delta\eta = cM \left[\langle n_x^2 - n_y^2 \rangle^2 + 4\langle n_x n_y \rangle^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{23}$$

$$\chi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{\langle n_x n_y \rangle}{\langle n_x^2 - n_y^2 \rangle} \right),$$

donde M es una constante asociada con la anisotropía intrínseca de la polarizabilidad de la solución polimérica, n_x y n_y son las componentes del vector unitario de la dirección de la molécula de prueba a lo largo y perpendicular al flujo de corte, respectivamente.

A continuación mostramos algunos de los resultados de la simulación de la birrefringencia y ángulo de extinción para un sistema de 12 moléculas/ L^3 sin incluir interacciones hidrodinámicas en el modelo, dado por las Ecs. (15).

En la Fig. 8 se muestra la gráfica de la birrefringencia $\frac{\Delta\eta}{\Delta\eta_{\infty}}$ contra el tiempo (adimensional) para un flujo de corte que instantáneamente se activa inicialmente con una razón de corte $\dot{\gamma} = 200$ respecto al tiempo, donde se ha normalizado respecto a la birrefringencia en el estado estacionario a tiempos muy largos ($\Delta\eta_{\infty}$). También se muestran los resultados de los modelos de Doi-Edwards-Marrucci-Grizzuti (DEMG) y la aproximación de campo de flujo débil [11].

La simulación realizada muestra un comportamiento muy similar a la aproximación de campo débil, debido a que en ambos casos se considera el tensor $\langle \mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{n} \rangle \approx \langle \mathbf{n}\mathbf{n} \rangle \langle \mathbf{n}\mathbf{n} \rangle$, el cual aparece en el tensor de esfuerzos dado anteriormente [Ec. (17)] [2].

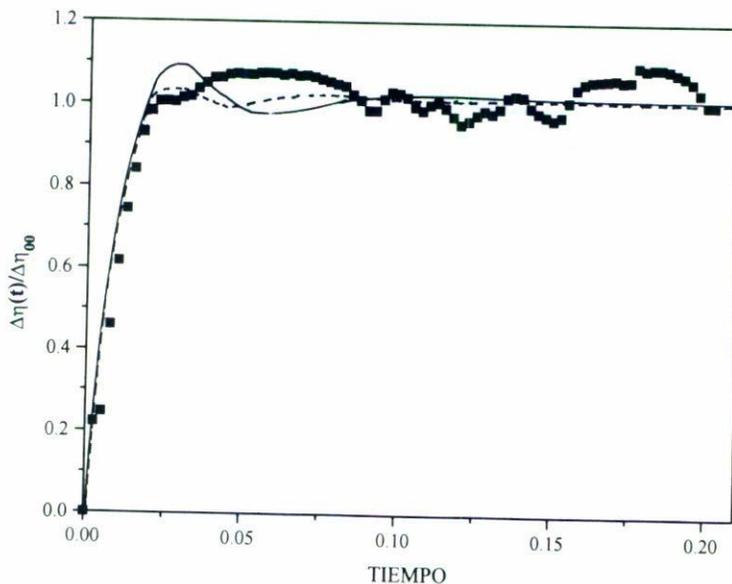


FIGURA 8. Comparación de la birrefringencia obtenida con el modelo de DEMG (—), el modelo de campo débil (- - -) y el resultado de la simulación para un sistema de 12 moléculas/ L^3 y una razón de corte $\dot{\gamma} = 200$ (■).

Cualitativamente podemos observar que la simulación y los dos modelos predicen el mismo comportamiento, aunque sólo la solución exacta (DEMG) [11] predice un pico como se observa en la Fig. 8.

En la Fig. 9 se muestra la birrefringencia como en el caso anterior pero para una razón de corte $\dot{\gamma} = 75$. También se muestra el resultado experimental obtenido por Chow y Fuller [12] para una solución semidiluida de proteína de colágeno cuyas moléculas son aproximadamente rígidas. Aunque las soluciones de colágeno no fueron monodispersas y la concentración no es exactamente la misma que se usó en la simulación, el comportamiento es bastante similar al producido por esta simulación, salvo que no se obtiene el pico que se observa experimentalmente y en el modelo de DEMG para soluciones polidispersas [11].

El comportamiento del ángulo de extinción respecto al tiempo se muestra en la Fig. 10 para $\dot{\gamma} = 200$. También se comparan los resultados para el modelo de campo débil y el modelo de DEMG.

Como se observa, nuevamente tanto el modelo de campo débil como la simulación predicen el mismo comportamiento cualitativo, pero el valor asintótico obtenido por la simulación está por debajo y más cercano al obtenido con el modelo de DEMG.

4.4. Viscosidad

Los resultados para la viscosidad de corte en condiciones estacionarias debida a la contribución de las macromoléculas en presencia de un flujo de corte se obtienen dividiendo la componente $x - y$ del tensor de esfuerzos [dado por la Ec. (17)] entre la razón de corte $\dot{\gamma}$ correspondiente.

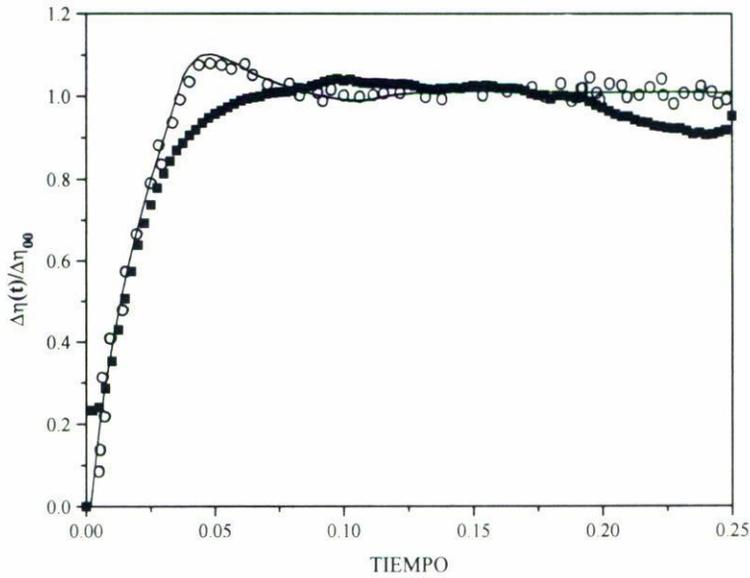


FIGURA 9. Simulación de la birrefringencia para un sistema de 12 moléculas/ L^3 y bajo un flujo de corte con una razón $\dot{\gamma} = 75$ (\square). Se compara el resultado con el modelo de DEMG (—) y el resultado experimental para una solución semidiluida de moléculas de colágeno (Ref. [12]) (\circ).

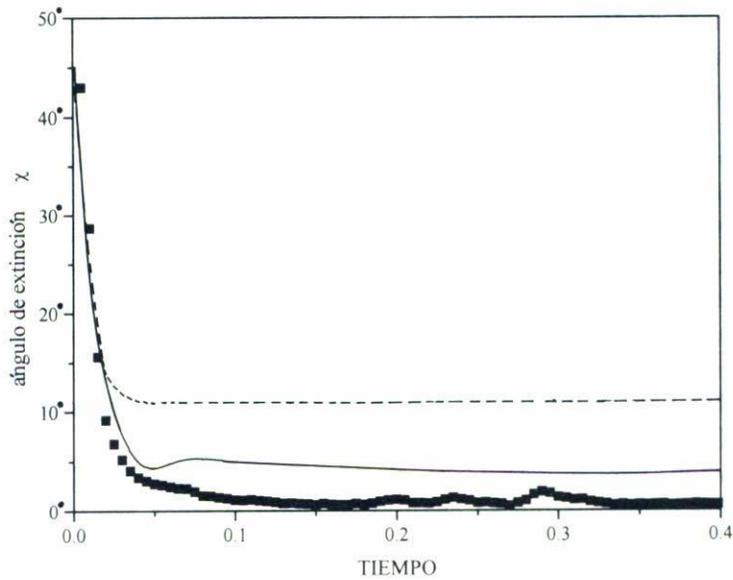


FIGURA 10. Gráfica para el ángulo de extinción, comparando los resultados de la simulación (\blacksquare) con los resultados de los modelos de DEMG (—) y campo débil (- -) (Ref. [11]), para un sistema de 12 moléculas/ L^3 en presencia de un flujo de corte ($\dot{\gamma} = 200$).

Utilizamos un sistema de 24 moléculas/ L^3 y usamos el modelo dado por las Ecs. (12) y (15) con y sin la contribución de las interacciones hidrodinámicas.

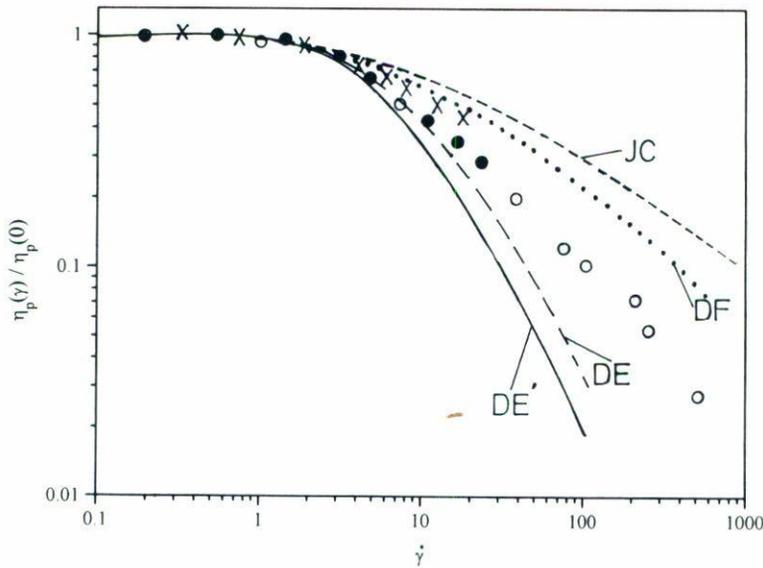


FIGURA 11. Contribución de la viscosidad de corte estacionaria $\eta_p(\dot{\gamma})$ debida a la presencia de las moléculas poliméricas respecto a la viscosidad en el límite cuando $\dot{\gamma} \rightarrow 0(\eta_p(0))$, respecto a la razón de corte en unidades adimensionales. La curva (DE) es tomada de la Ref. [1] y corresponde a la obtenida por Doi y Edwards, las otras tres fueron obtenidas por Dahler *et al.* [8] y son explicadas en el texto. Los resultados de la simulación para un sistema de 24 moléculas/ L^3 se muestran con (o) y los resultados experimentales de Graf *et al.* [10] para 30 y 46 virus/ L^3 se muestran con los símbolos (x) y (•), respectivamente.

Los resultados para diferentes razones de corte se observan en la Fig. 11. También presentamos los resultados de distintos modelos y resultados experimentales [8,10]. Los valores de la viscosidad ($\eta_p(\dot{\gamma})$) son divididos por el valor de la viscosidad límite cuando $\dot{\gamma} \rightarrow 0(\eta_p(0))$.

Los datos experimentales fueron obtenidos por Graf *et al.* [10] para una solución simi-diluida de virus (FD) para las concentraciones de 30 y 46 moléculas/ L^3 . Las otras curvas fueron obtenidas por Dahler *et al.* [8]. La curva señalada con DE' corresponde a la aproximación usada por estos autores para obtener los resultados originales de Doi y Edwards (curva señalada con DE) [1]. La curva señalada con DF corresponde al modelo completo utilizado por Dahler *et al.* considerando interacciones hidrodinámicas entre cuentas de la misma cadena polimérica y la curva señalada con JC fue obtenida por los mismos autores considerando interacciones hidrodinámicas apantalladas y se ajusta a la curva obtenida en la Ref. [28]. Los resultados mostrados, correspondientes a la simulación, fueron realizados sin considerar la interacción hidrodinámica intra e inter molecular. Como se aprecia, los resultados caen en una zona intermedia entre los resultados de Doi y Edwards [1] y los obtenidos en la Ref. [8] considerando interacciones hidrodinámicas promedio entre las "cuentas" de la misma cadena polimérica. Cuando se incluyen las interacciones hidrodinámicas en la simulación, se obtiene una viscosidad que se aproxima aun más al comportamiento obtenida por Dahler *et al.* [24].

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha aplicado la dinámica browniana para simular un sistema de moléculas poliméricas rígidas en el régimen simidiluido. Los resultados obtenidos para el movimiento rotacional y translacional a tiempos cortos son similares a los obtenidos por Bitsanis *et al.*, pero a tiempos mayores los resultados confirman la existencia de jaulas, aun a concentraciones no tan altas como las obtienen otros autores.

Tal y como lo han sugerido algunos autores, en este trabajo se muestra que la presencia de interacciones hidrodinámicas, al igual que la presencia de flujo en una solución polimérica, eliminan el carácter difusivo del movimiento rotacional.

El modelo se comporta más adecuadamente en el régimen estacionario, como se observa en los resultados de la viscosidad, y probablemente esta deficiencia se deba al despreciar la influencia de la inercia en el modelo y a considerar la aproximación de campo débil. A diferencia del modelo de Bitsanis *et al.* [6], el modelo empleado en este trabajo proporciona el límite asintótico similar al dado por la teoría de Debye para el movimiento rotacional de un sistema de agujas infinitamente delgadas a tiempos largos. Consideramos que la inclusión de las interacciones hidrodinámicas en el movimiento traslacional y rotacional como fue realizada en este trabajo de manera aproximada, representa un acercamiento al entendimiento de un problema tan complejo como lo es el de las interacciones hidrodinámicas entre muchos cuerpos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer el apoyo brindado por el Departamento de Física de la Universidad de Sonora para la realización de este trabajo.

APÉNDICE

Los parámetros de las Ecs. (12) son aproximaciones continuas de las sumatorias que aparecen en el cálculo de las interacciones hidrodinámicas entre cuentas de diferentes cadenas, y dependen de la separación y orientación de las moléculas. Estos parámetros están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$A_{\omega} = Ln \left[\frac{\sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu + 1} + 1 + \lambda\mu}{(1 + \lambda)\mu} \right] + Ln \left[\frac{\sqrt{\mu^2 - 2\lambda\mu + 1} + 1 + \lambda\mu}{(1 + \lambda)\mu} \right],$$

$$B_{\omega} = \frac{4}{\mu^2(1 - \lambda^2)} \left[\frac{1 + \lambda\mu}{\sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu + 1}} + \frac{1 - \lambda\mu}{\sqrt{\mu^2 - 2\lambda\mu + 1}} \right],$$

$$C_{\omega} = \frac{2}{\mu(1 - \lambda^2)} \left[\frac{\mu - \lambda}{\sqrt{\mu^2 - 2\lambda\mu + 1}} - \frac{\mu + \lambda}{\sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu + 1}} \right],$$

$$D_{\omega} = -\frac{1}{(1-\lambda^2)} \left[\frac{1-2\lambda^2-\lambda\mu}{\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu+1}} + \frac{1-2\lambda^2+\lambda\mu}{\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu+1}} \right] + A_{\omega},$$

$$A'_{\omega} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu+1} - \sqrt{\mu^2-2\lambda\mu+1} - \lambda\mu A_{\omega} \right],$$

$$B'_{\omega} = C_{\omega}, \quad C'_{\omega} = D_{\omega}.$$

Los parámetros λ y μ están definidos por

$$\lambda = \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{\alpha\phi}, \quad \mu = \frac{2R_{\alpha\phi}}{L}, \quad \hat{\mathbf{R}}_{\alpha\phi} = \frac{\mathbf{R}_{\alpha\phi}}{R_{\alpha\phi}},$$

donde \mathbf{n}_{α} y $R_{\alpha\phi}$ fueron definidos en el texto.

REFERENCIAS

1. M. Doi y S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (1978) **74** 560.
2. M. Doi y S.F. Edwards, *Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press (1986).
3. I. Teraoka, N. Ocubo y R. Hayakawa, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2712.
4. G.T. Keep y R. Pecora, *Macromolecules* **18** (1985) 1167; **21** (1988) 817.
5. J.J. Magda, H.T. Davis y M. Tirrell, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 6674.
6. I. Bitsanis, H.T. Davis y M. Tirrell, *Macromolecules* **21** (1988) 2828.
7. I. Bitsanis, H.T. Davis y M. Tirrell, *Macromolecules* **23** (1990) 1157.
8. J.S. Dahler, S. Fesciyan y N. Xystris, *Macromolecules* **16** (1983) 1673.
9. J.G. Kirkwood y J. Riseman, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 56.
10. C. Graf, H. Kramer, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, C. Johner, C. Martin y R. Weber, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 4920.
11. A.W. Chow y G.G. Fuller, *Macromolecules* **18** (1985) 786.
12. A.W. Chow, G.G. Fuller, D.G. Wallace y J.A. Madri, *Macromolecules* **18** (1985) 793.
13. E.L. Meyer, G.G. Fuller, R.C. Clark y W.M. Kulicke, *Macromolecules* **26** (1993) 504.
14. J. Rotne y S. Prager, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 4831.
15. B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 269.
16. M. Fixman, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 337; **55** (1985) 2429.
17. M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3831; **69** (1978) 1527.
18. G. Ciccoti, *Mol. Phys.* **47** (1982) 1253.
19. H. Haken, *Synergetics*, Vol. I, Springer-Verlag (1978).
20. J.G. Kirkwood, *Macromolecules*, Gordon and Breach, New York (1967).
21. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98.
22. S.G. Lambrakos, J.P. Boris, R.H. Guirguis, M. Page y E.S. Oran, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 4473.
23. B.J. Berne, *Statistical Mechanics*, Vols. I y II, Plenum (1977).
24. M.A. Valdez, Tesis Doctoral, ESFM IPN, México, D.F. (1991).
25. Y. Mori, N. Ocubo, R. Hayakawa y Y. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20** (1982) 2111.
26. G. Bossis y J.F. Brady, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 5437.
27. T. Odijk, *Macromolecules* **21** (1988) 3511.
28. S. Jain y C. Cohen, *Macromolecules* **14** (1981) 759.