

## Diffusione della luce

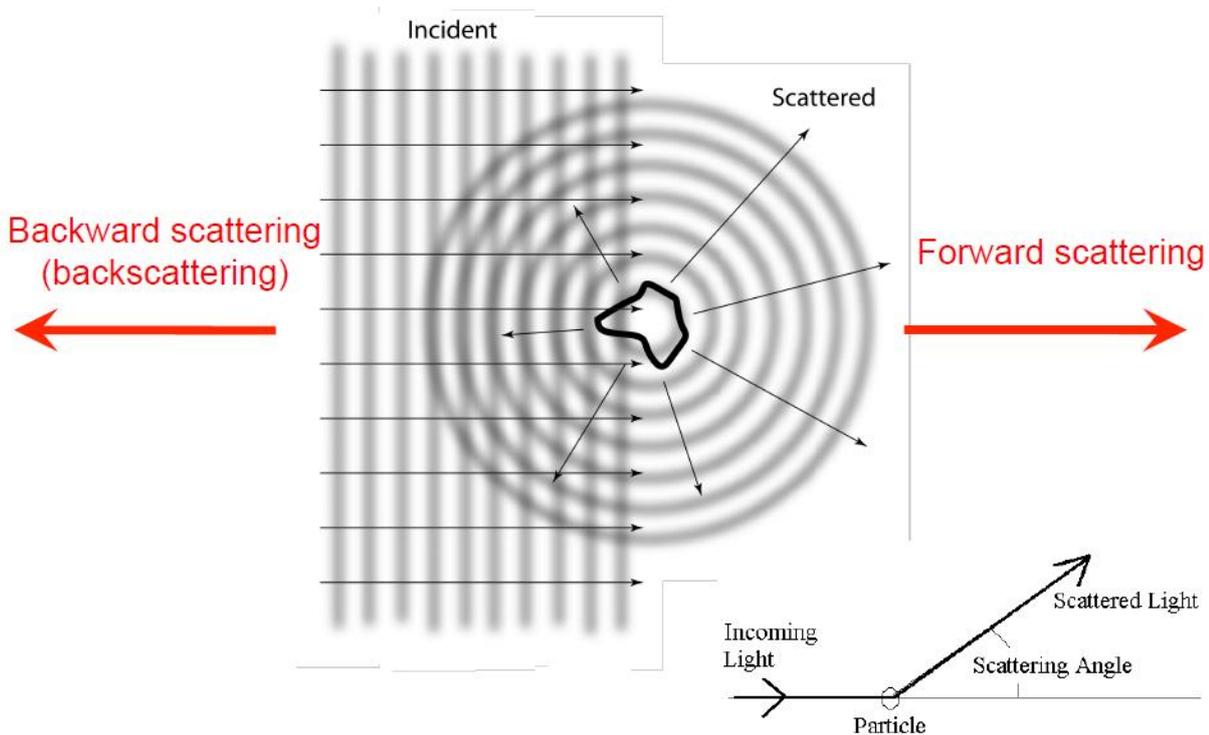
La radiazione elettromagnetica che attraversa la materia può interagire con essa sia con il suo vettore campo elettrico che con il suo vettore campo magnetico. In assenza di campo magnetico, l'interazione predominante è tra il campo elettrico della radiazione e gli elettroni della materia. Questa interazione può dar luogo a due fenomeni:

- 1) Assorbimento: avviene quando l'energia della radiazione è uguale alla differenza tra due livelli energetici di una molecola. E' oggetto di studio della spettroscopia.
- 2) Diffusione: avviene quando il vettore elettrico oscillante della radiazione induce uno spostamento degli elettroni delle molecole, provocando la formazione di dipoli oscillanti in fase con il vettore elettrico. Questi dipoli diventano a loro volta sorgenti di radiazione diffusa in ogni direzione rispetto alla direzione della radiazione incidente. Se non intervengono altri fenomeni di interazione tra la radiazione incidente e gli elettroni delle molecole (effetto Raman), la frequenza della radiazione diffusa è uguale a quella della radiazione incidente (diffusione elastica). Allo stato liquido le molecole si muovono, diffondono con una distribuzione di velocità verso il detector o lontano da esso (effetto Doppler). Questo genera una banda di radiazioni diffuse (diffusione quasi-elastica) centrata sulla frequenza della radiazione incidente. L'ampiezza di tale banda è in relazione con la costante di diffusione traslazionale, ma è sempre troppo piccola (la velocità delle molecole è sempre molto minore di quella di propagazione della radiazione) per poter essere messa in evidenza con le normali tecniche spettroscopiche. Tuttavia, se l'intensità della radiazione diffusa viene misurata in intervalli di tempo sufficientemente piccoli, si può collegare l'allargamento della banda con la mobilità e quindi con la costante di diffusione traslazionale. Questa è la diffusione dinamica della luce. Se invece si misura l'intensità della radiazione diffusa per tempi relativamente lunghi, cioè si fa una misura media, si parla di diffusione statica della luce.

In linea generale, la diffusione (*scattering*) può essere definito come il re-indirizzamento, la deviazione della radiazione al di fuori della direzione originale di propagazione dovuta all'interazione della radiazione con molecole e particelle.

Riflessione, rifrazione, diffrazione sono tutte forme di diffusione. La diffusione avviene perché la materia è composta da cariche elettriche discrete (atomi e molecole). Dal momento che la radiazione luminosa è un campo elettromagnetico oscillante, questo eccita le cariche di atomi e molecole che a loro volta emettono radiazione in tutte le direzioni (come se fossero antenne).

# Scattering geometry



In molti casi l'effetto dello scattering, quindi del guadagno in intensità luminosa, può essere ignorato, in particolare diventa trascurabile rispetto a perdite di intensità per estinzione e aumenti di intensità di radiazione per emissioni termiche. Questo normalmente si verifica quando si utilizzano radiazioni nell'IR e nelle microonde. Tuttavia, nel campo della radiazioni UV e visibile (anche vicino IR), la diffusione diventa la sorgente dominante della radiazione in ogni direzione fatta eccezione per la direzione incidente.

Possiamo Considerate tre tipi di scattering:

**Scattering elastico.** La lunghezza d'onda (o frequenza) della luce diffusa è la stessa di quella della radiazione incidente. Possiamo avere i cosiddetti scattering di Rayleigh e di Mie.

**Scattering anelastico.** La radiazione diffusa ha una lunghezza d'onda (frequenza) che differisce da quella della luce incidente. In questo caso abbiamo lo scattering di Raman.

**Scattering quasi-elastico.** La lunghezza d'onda (frequenza) della luce diffusa è leggermente spostata per effetto Doppler (massa in movimento).

I parametri che governano lo scattering sono:

- 1) La lunghezza d'onda della radiazione incidente ( $\lambda$ )
- 2) Il parametro di scattering della particella che normalmente si esprime con il parametro adimensionale  $x$  con

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

dove  $r$  è il raggio della particella.

- 3) Le proprietà ottiche del solvente, cioè l'indice di rifrazione

Possiamo definire tre regimi di scattering:

$x \ll 1$ : Scattering di Rayleigh

$x \sim 1$ : Scattering di Mie

$x \gg 1$ : scattering geometrico

<b>Type</b>	<b>Size</b>
Gas molecule	$\sim 10^{-4} \mu\text{m}$
Aerosol, Aitken	$< 0.1 \mu\text{m}$
Aerosol, Large	$0.1-1 \mu\text{m}$
Aerosol, Giant	$> 1 \mu\text{m}$
Cloud droplet	$5-50 \mu\text{m}$
Drizzle drop	$\sim 100 \mu\text{m}$
Ice crystal	$10-10^2 \mu\text{m}$
Rain drop	$0.1-3 \text{ mm}$
Graupel	$0.1-3 \text{ mm}$
Hailstone	$\sim 1 \text{ cm}$
Insect	$\sim 1 \text{ cm}$
Bird	$\sim 10 \text{ cm}$
Airplane	$\sim 10-100 \text{ m}$

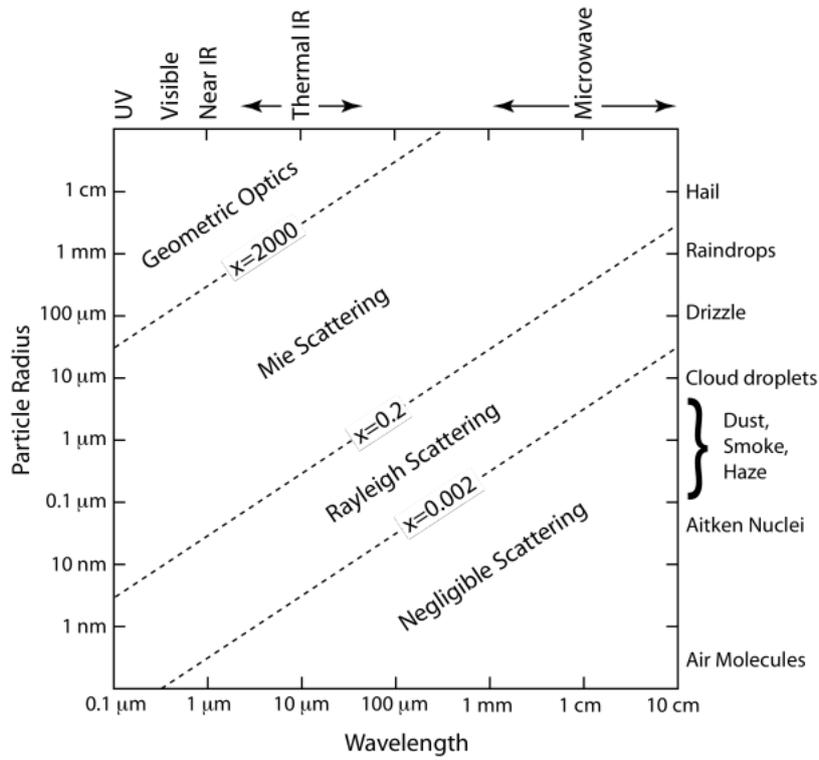
# Refractive indices of substances

( $\lambda = 589 \text{ nm}$  unless indicated)

Substance	$n_r$	$n_i$	( $n = n_r + i n_i$ )
Water	1.333	0	
Water (ice)	1.309	0	
NaCl (salt)	1.544	0	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.426	0	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.521	0	
SiO <sub>2</sub>	1.55	0	( $\lambda = 550 \text{ nm}$ )
Carbon	1.95	-0.79	( $\lambda = 550 \text{ nm}$ )
Mineral dust	1.56	-0.006	( $\lambda = 550 \text{ nm}$ )

The most significant absorbing component of atmospheric particles is *elemental carbon (soot)*; reflected in the large value of the imaginary part of the refractive index.

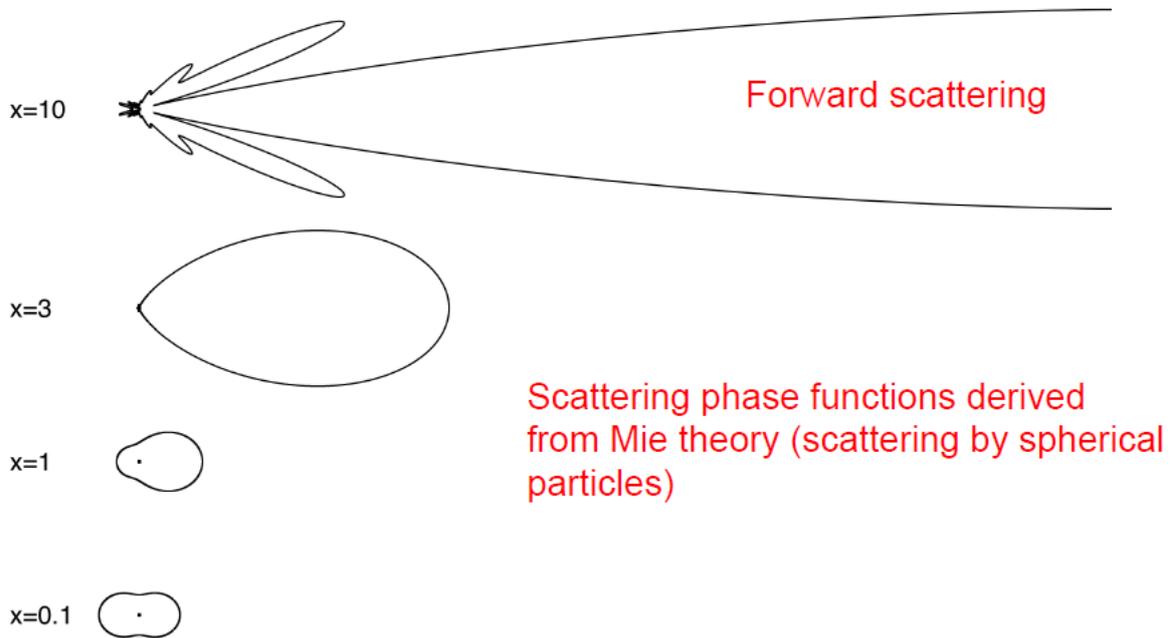
# Light scattering regimes



There are many regimes of particle scattering, depending on the particle size, the light wave-length, and the refractive index.

This plot considers only single scattering by spheres. Multiple scattering and scattering by non-spherical objects can get really complex!

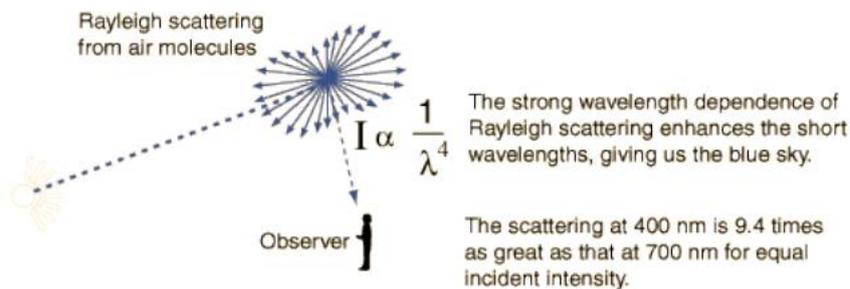
# Scattering phase functions



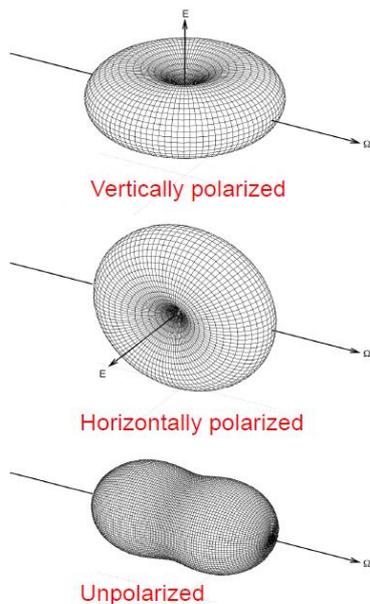
La funzione di scattering, o funzione di fase, fornisce la distribuzione angolare dell'intensità della luce diffusa da una particella ad una certa lunghezza d'onda.

## Diffusione di Rayleigh

È il fenomeno di scattering che si ha anche da parte delle molecole d'aria. È determinata dalle particelle molto più piccole della lunghezza d'onda della luce incidente ( $r < (1/20)\lambda$ ). È responsabile del colore blu del cielo e del tramonto rosso.

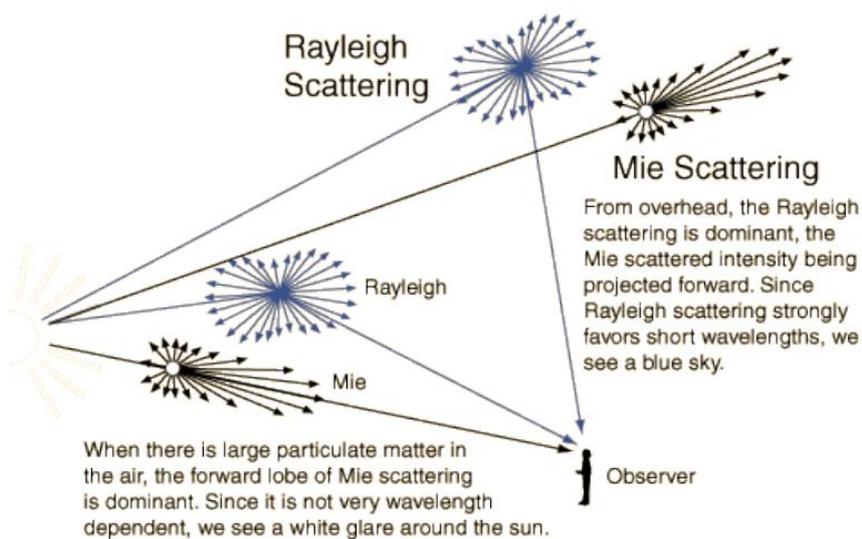


La funzione di fase dello scattering di Rayleigh dipende dall'orientazione del campo elettrico della radiazione incidente.



La luce solare è polarizzata al 100 % quando si guarda il cielo a 90 ° dal sole.

La luce solare ci permette anche di evidenziare le differenze tra scattering di Rayleigh e di Mie.



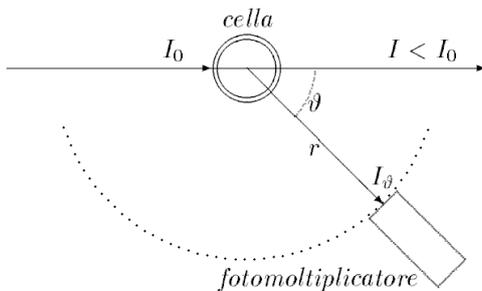
### Diffusione statica della luce

Le molecole colpite da una radiazione elettromagnetica diventano sorgenti di radiazione diffusa tanto più intensa quanto maggiore è la loro polarizzabilità,  $\alpha$ , ossia la facilità con la quale gli elettroni formano dipoli per effetto del campo elettrico oscillante della radiazione incidente.

Le radiazione diffusa da centri diversi della stessa molecola possono dare luogo ad interferenza. Se le molecole sono piccole rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, esse reagiscono

come centri puntiformi dai quali si irradia un'unica onda diffusa. Se le molecole sono più grandi, più parti della stessa molecola possono diventare centri di diffusione e quindi si può avere interferenza anche tra radiazioni diverse diffuse dalla stessa molecola. In questo caso si parla di interferenza interna. I centri di diffusione diventano i domini microscopici nei quali le molecole, per effetto di fluttuazioni di densità, si trovano momentaneamente compresse o rarefatte.

Descriviamo la situazione di molecole di gas che diventano centri di diffusione, cioè la diffusione di Rayleigh.

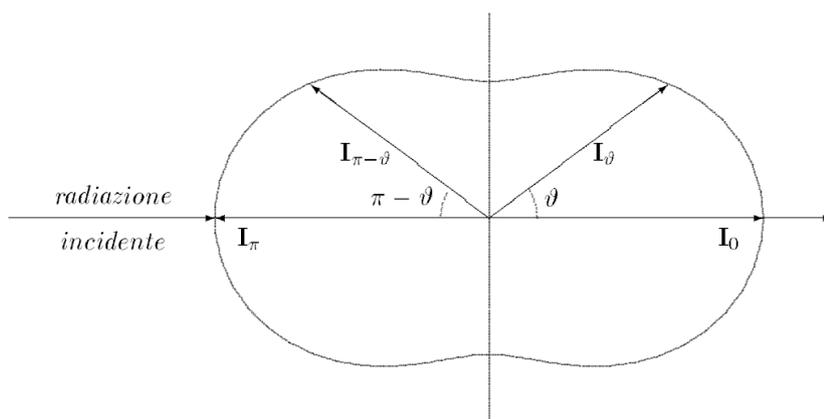


Consideriamo una radiazione non polarizzata di intensità  $I_0$  che incide su un gas in una cella. L'intensità della luce diffusa ad un angolo  $\vartheta$  è (eq. 1):

$$I_{\vartheta} = \frac{8\pi^4 I_0 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \vartheta) \quad \text{eq. 1}$$

Dove  $r$  è la distanza del rilevatore dai centri di diffusione. L'intensità della radiazione diffusa diminuisce fortemente con l'aumentare della lunghezza d'onda. Questo spiega come mai il cielo è blu. A causa della forte dipendenza dell'intensità della luce diffusa dalla lunghezza d'onda, la luce blu ( $\lambda \sim 450 \text{ nm}$ ) dà luogo ad una diffusione molto maggiore della luce rossa ( $\lambda \sim 800 \text{ nm}$ ).

La proiezione su un piano contenente la radiazione incidente delle intensità delle radiazioni diffuse ai diversi angoli, nel caso di una radiazione non polarizzata, è riportata nella figura seguente.



Definendo  $\rho$  la densità del gas ed  $M$  il suo peso molecolare, nell'unità di volume sono contenute  $N_A \rho / M$  molecole. Se queste non interferiscono tra loro, la radiazione (non polarizzata) complessivamente diffusa ad angolo  $\vartheta$  dall'unità di volume del gas è (eq. 2):

$$I_{\vartheta} = \frac{8\pi^4 I_0 \alpha^2 N_A \rho}{r^2 \lambda^4 M} (1 + \cos^2 \vartheta) \quad \text{eq. 2}$$

Definiamo il rapporto di Rayleigh come

$$R_{\vartheta} = \frac{I_{\vartheta} r^2}{I_0} \frac{1}{1 + \cos^2 \vartheta}$$

L'equazione 2 diventa quindi

$$R_{\vartheta} = \frac{8\pi^4 \alpha^2 N_A \rho}{\lambda^4 M} \quad \text{eq. 3}$$

### Diffusione statica della luce (SLS) in soluzione

Nelle soluzioni di molecole abbiamo delle fluttuazioni termiche nella densità delle molecole, e quindi nella loro polarizzabilità. I contributi della polarizzabilità non si annullano come nei cristalli perfetti. Quindi un liquido dà luogo ad uno scattering (diffusione) maggiore dei cristalli perfetti. Tuttavia, lo scattering delle soluzioni sarà inferiore a quello del gas diluito. Lo scattering delle soluzioni sarà molto minore della somma del contributo di ciascuna molecola alla diffusione della luce.

Diffusione di Rayleigh ( $R_G < \lambda/20$ )

Consideriamo la diffusione elastica della luce dovuta a particelle in soluzione. Einstein ha fornito una trattazione completa dell'argomento utilizzando la teoria delle fluttuazioni. In pratica, si considerano degli elementi di volume in cui suddividere la soluzione. All'interno di questi volumi c'è una fluttuazione della concentrazione di molecole che genera il fenomeno di diffusione fluttuante. La diffusione dipende dalle caratteristiche della soluzione, quindi dalla loro interazione e peso molecolare.

Consideriamo prima una soluzione ideale. In questo caso non ci sono interazioni tra le molecole. Ogni molecola è un centro diffusivo, come avveniva per i gas.

Sulla base dell'elettromagnetismo, la polarizzabilità,  $\alpha$ , della molecola è legata all'indice di rifrazione della soluzione:

$$n^2 - n_0^2 = 4\pi N \alpha \quad \text{eq. 4}$$

Dove  $n_0$  è l'indice di rifrazione del solvente e  $N$  è il numero di particelle per unità di volume (mL).

Questo numero può essere espresso in termini di concentrazione polimerica e peso molecolare come:

$$n^2 - n_0^2 = 4\pi \alpha \frac{c N_A}{M} \quad \text{eq. 5}$$

Si può elaborare ulteriormente l'eq. 5 in modo da esprimere la polarizzabilità in termini di variazione dell'indice di rifrazione come concentrazione

$$\alpha = \frac{1}{2\pi} n_0 \left( \frac{dn}{dc} \right) \frac{M}{N_A} \quad \text{eq. 11}$$

Inseriamo l'equazione 11 nell'equazione 1:

$$I_{\vartheta} = \frac{2\pi^2 n_0^2 I_0 (dn/dc)^2 M^2}{\lambda^4 r^2 N_A^2} (1 + \cos^2 \vartheta) \quad \text{eq. 12}$$

L'equazione 12 rappresenta lo scattering per una singola molecola. Se considero di avere N molecole per unità di volume, riprendendo l'equazione 9 otteniamo:

$$I_{\vartheta} = \frac{2\pi^2 n_0^2 I_0 (dn/dc)^2 M^2}{\lambda^4 r^2 N_A^2} N (1 + \cos^2 \vartheta) = \frac{2\pi^2 n_0^2 I_0 (dn/dc)^2 M^2}{\lambda^4 r^2 N_A^2} \frac{c N_A}{M} (1 + \cos^2 \vartheta) = \frac{2\pi^2 n_0^2 I_0 (dn/dc)^2}{\lambda^4 r^2 N_A} M c \quad \text{eq. 13}$$

Riprendiamo il rapporto di Rayleigh. L'equazione 13 diventa:

$$\frac{I_{\vartheta}}{I_0} \frac{r^2}{(1 + \cos^2 \vartheta)} = R_{\vartheta} = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A} M c \quad \text{eq. 14}$$

Definiamo la costante K, che non dipende dall'angolo di misura ed è quindi costante per una certa lunghezza d'onda e sistema molecola-solvente. K rappresenta il fattore di contrasto.

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A} \quad \text{eq. 15}$$

L'equazione 14 diventa così:

$$R_{\vartheta} = K c M \quad \text{eq. 16}$$

L'equazione 16 può essere riscritta come

$$\frac{K c}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{M} \quad \text{eq. 17}$$

L'equazione 17 è stata ottenuta considerando una soluzione ideale. Passiamo ora ad una soluzione reale. La fluttuazione di concentrazione in soluzione deve essere dipendente da come varia la pressione osmotica con la concentrazione,  $d\pi/dc$ . Come proposto da Debye, la diffusione della luce è inversamente proporzionale a  $d\pi/dc$  in una soluzione reale.

$$R_{\vartheta} = \frac{R T K c}{d\pi/dc} \quad \text{eq. 18}$$

Dalla soluzione ottenuta per la pressione osmotica abbiamo che

$$\pi = R T c \left( \frac{1}{M} + A_2 c + \dots \right) = R T \left( \frac{c}{M} + A_2 c^2 + \dots \right) \quad \text{eq. 19}$$

Possiamo ora scrivere che:

$$\frac{d\pi}{dc} = R T \left( \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \right) \quad \text{eq. 20}$$

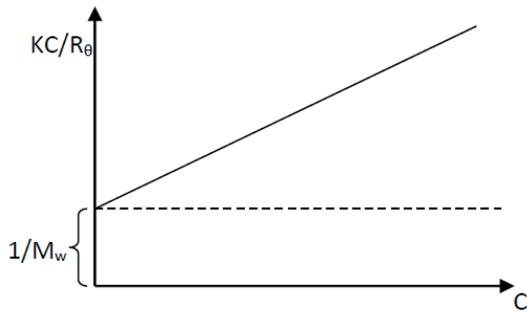
Inserendo l'equazione 20 nella 18 si ottiene:

$$R_{\vartheta} = \frac{K c}{\left( \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \right)} \quad \text{eq. 21}$$

Riarrangiando l'equazione 21 si ottiene quindi:

$$\frac{K c}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \quad \text{eq. 22}$$

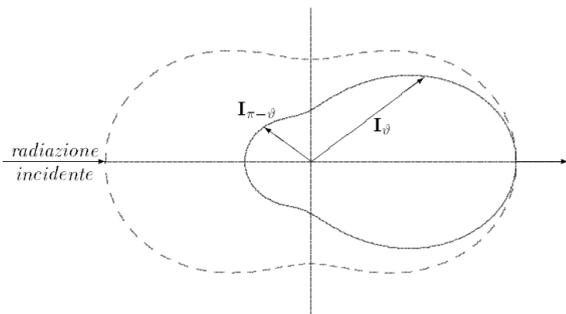
L'equazione 22 può essere utilizzata per determinare il peso molecolare e il secondo coefficiente del viriale da misure di diffusione elastica della luce. Dal punto di vista sperimentale, limitandoci al secondo coefficiente del viriale dal momento che siamo in soluzione diluita, quello che ottengo è il grafico seguente:



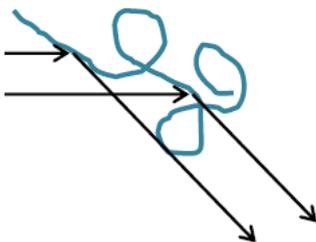
Scattering di una soluzione polimerica con  $\lambda/20 < R_G < \lambda/2$

In questo caso, se stiamo utilizzando una luce blu di circa 400 nm, stiamo studiando soluzioni di macromolecole con raggio di girazione compreso tra circa 20 nm e 200 nm. In questo caso devono essere effettuate delle misure di diffusione elastica della luce ad angolo diverso.

La proiezione su un piano contenente la radiazione incidente delle intensità delle radiazioni diffuse ai diversi angoli, nel caso di una radiazione non polarizzata, è riportata nella figura seguente (curva tratteggiata è l'intensità di radiazione per una molecola con raggio  $< \lambda/20$ ).



Le macromolecole in soluzione sono grandi, quindi presenteranno diversi centri diffusivi lungo la molecola. Ho interferenza tra le radiazioni diffuse da punti diversi della stessa molecola.



In generale, la dipendenza angolare della luce diffusa dipenderà da:

- 1) La dimensione della macromolecola
- 2) La forma della macromolecola
- 3) L'interazione tra le molecole
- 4) La distribuzione dimensionale delle macromolecole

Definiamo la **funzione di diffusione** (scattering),  $P(\vartheta)$ , che misura come lo scattering devia da quello di Rayleigh a diversi valori di angolo.  $P(\vartheta)$  è definito come:

$$P(\vartheta) = \frac{I_{\vartheta}}{I_{\vartheta=0}}$$

Dove  $I_{\vartheta}$  è l'intensità della radiazione diffusa ad angolo  $\vartheta$  mentre  $I_{\vartheta=0}$  è l'intensità della radiazione diffusa ad angolo 0.

$P(\vartheta) = 1$  se  $\vartheta = 0$ ,  $P(\vartheta) < 1$  con  $\vartheta > 0$ . Lo scattering della particella reale, considerando la funzione di diffusione (scattering), diventa:

$$R_{\vartheta} = P(\vartheta)R_{\vartheta, Rayleigh} \quad \text{eq. 23}$$

Inserendo l'equazione 23 nella 22 si ottiene

$$\frac{Kc}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{P(\vartheta)} \left( \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \right) \quad \text{eq. 24}$$

Si può dimostrare (Appendice 1) che:

$$\frac{1}{P(\vartheta)} = 1 + \frac{16\pi^2 R_G^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \dots \quad \text{eq. 25}$$

dove  $R_G$  è il raggio di girazione della macromolecola. L'equazione 24 diventa quindi:

$$\frac{Kc}{R_{\vartheta}} = \left( 1 + \frac{16\pi^2 R_G^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \dots \right) \left( \frac{1}{M} + A_2c + \dots \right) \quad \text{eq. 26}$$

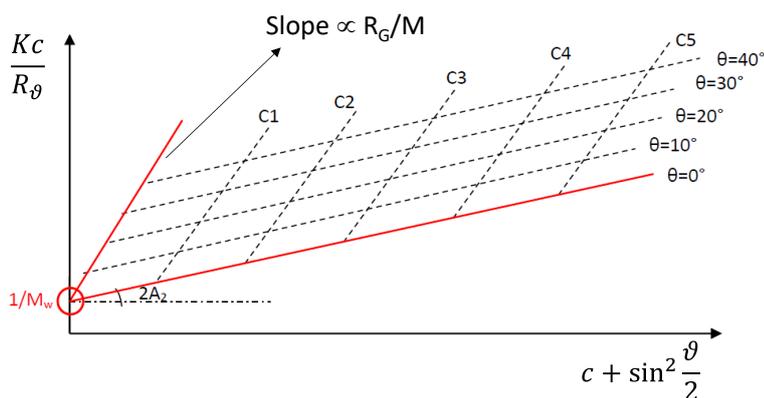
Definendo il vettore di scattering,  $q$ , come

$$q \propto \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$$

L'equazione 26 diventa

$$\frac{Kc}{R_{\vartheta}} = (1 + q^2 R_G^2 + \dots) \left( \frac{1}{M} + A_2c + \dots \right)$$

Si effettuano quindi delle misure a concentrazione macromolecolare diversa e a diverso angolo. Si ottiene quindi quello che viene chiamato grafico di Zimm.



Per ottenere le informazioni sulla macromolecola devo eseguire delle misure a  $c \rightarrow 0$  e  $\vartheta \rightarrow 0$ . Estrapolando i dati a concentrazione polimerica che tende a zero, l'equazione 26 diventa:

$$\left. \frac{Kc}{R_{\vartheta}} \right|_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2 R_G^2}{3\lambda^2 M} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$$

In questo caso, le misure ad angolo diverso, sempre estrapolate a diluizione infinita, permetteranno di ottenere l'inverso del peso molecolare e, dalla pendenza, il raggio di girazione.

Estrapolando i dati ad angolo tendente a zero, l'equazione 26 diventa:

$$\left| \frac{Kc}{R_\theta} \right|_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{M} + A_2c$$

In questo caso, le misure a concentrazione diversa, sempre estrapolate ad angolo di scattering nullo, permetteranno di ottenere l'inverso del peso molecolare e, dalla pendenza, il secondo coefficiente del viriale.

Tipologie principali di misura:

LALLS (*low angle laser light scattering*) è uno strumento che sfrutta la presenza di un fascio di luce laser estremamente coerente e collimata per scendere a valori di  $\theta$  molto bassi (vicini allo 0).

Una misurazione ad un angolo così piccolo non sarebbe invece consentito con luce non coerente, in quanto il fascio si aprirebbe. Questo metodo minimizza la formazione di figure di interferenza e non consente perciò di ottenere informazioni sulla dimensione della molecola, ma risulta essere un metodo molto affidabile e rapido per la determinazione del peso molecolare della macromolecola.

MALLS (*multi angle laser light scattering*) al contrario, utilizza luce laser ordinaria. L'angolo di osservazione minimo è di circa  $30^\circ$ , e per ottenere informazioni sul peso molecolare si dovrà effettuare una estrapolazione il valore di diffusione per  $\theta=0$ . La presenza di figure di interferenza però consente una stima delle dimensioni della molecola. Considerando diversi valori di concentrazione ad un angolo fissato, estrapolo il valore del vettore di scattering per  $c=0$ .

SAXS (*small angle x-ray scattering*) fornisce informazioni sulla densità lineare della macromolecola, (massa per unità di lunghezza). Naturalmente questa grandezza varia molto a seconda della conformazione della molecola, e permette quindi di ricavarne la forma, grazie alla conoscenza del raggio della sezione trasversale ( $r_{cs}$ ).

Infine, grazie all'utilizzo della diffrazione ai raggi x o dei neutroni è possibile indagare la struttura della materia a livello atomico.

Tutte queste tecniche si basano sulla stessa teoria, un setup sperimentale simile ma utilizzano diverse fonti di radiazione. Tutte misurano le caratteristiche strutturali dei campioni con risoluzioni differenti.

La tecnica del light scattering permette di ottenere il peso molecolare medio ponderale,  $\bar{M}_w$ .

Consideriamo un campione polimerico polidisperso

$$R_\theta = K \sum c_i M_i \quad \text{eq. 27}$$

Moltiplichiamo e dividiamo per la concentrazione polimerica totale

$$c_T = \sum c_i$$

L'equazione 27 diventa

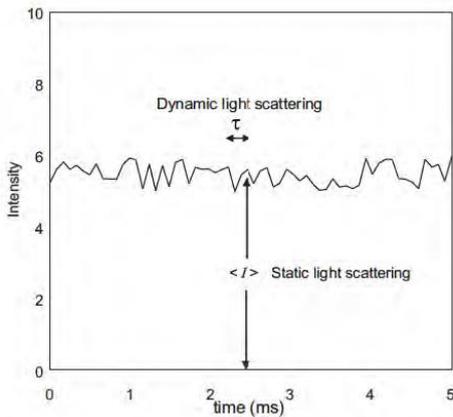
$$R_\theta = K \sum c_i \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = Kc \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} \quad \text{eq. 28}$$

Confrontando l'equazione 16 e 8 si ha che

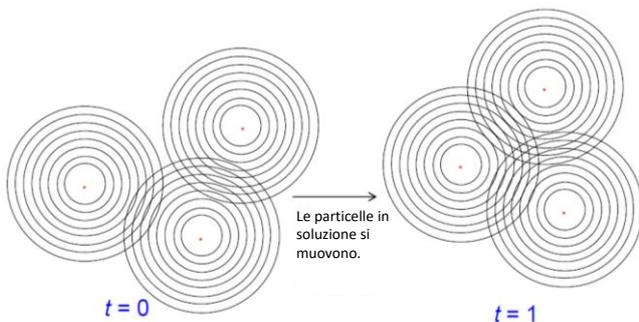
$$M = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \bar{M}_w$$

### Diffusione dinamica della luce (DLS)

Nella diffusione dinamica della luce si va a misurare la diffusione delle particelle nel campione sulla base delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa che sono collegate al coefficiente di diffusione delle particelle. Il DLS impiega misure mediate in intervalli di tempo brevi (tipicamente 100 nsec), a differenza del SLS dove si misura l'intensità della radiazione diffusa mediata su tempi lunghi (1 sec o più).



Le fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa sono causate dal movimento delle particelle in soluzione. L'ampiezza delle fluttuazioni dipende dalla dimensione delle particelle, dal contrasto e dalla concentrazione (ad una specifica lunghezza d'onda). Queste fluttuazioni dipendono da dimensione delle particelle, dalla viscosità della soluzione, dalla temperatura e dalle interazioni tra le particelle.



Le diverse linee di interferenza costruttiva e distruttiva si sviluppano e cambiano nel tempo e causano fluttuazioni attorno al valore medio dell'intensità della luce diffusa.

Robert Brown (1773 – 1858) per primo osservò l'oscillazione dei granelli di polline in soluzione. Queste fluttuazioni vengono oggi chiamate "moto browniano". Einstein ha mostrato come la diffusione di un oggetto sottoposto a moto browniano avviene ad una specifica velocità (indicata come spostamento medio quadratico) e che questa velocità dipende dal numero di molecole o atomi per mole di fluido in cui sono sospesi gli oggetti (numero di Avogadro). Lo spostamento quadratico medio è:

$$\bar{r}^2 = 6D\tau_c \quad \text{eq. 29}$$

Dove  $D$  è il coefficiente di diffusione della molecola e  $\tau_c$  è il tempo di correlazione. La relazione di Stokes-Einstein può essere scritta nella seguente maniera

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad \text{eq. 30}$$

Dove  $k$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $\eta$  è la viscosità e  $R_h$  il raggio idrodinamico della molecola.

Le fluttuazioni nel tempo dell'intensità della luce diffusa vengono valutate attraverso una funzione di autocorrelazione:

$$\gamma(q, \tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad \text{eq. 31}$$

Dove  $\tau$  è il tempo di ritardo (delay time). La dipendenza della funzione di correlazione da  $\tau$  è la seguente:

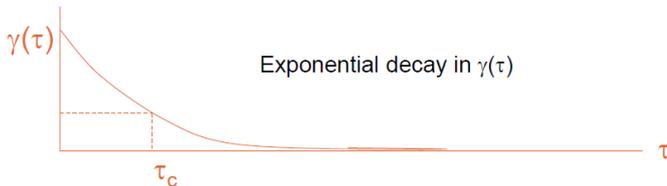
$$\gamma(\tau) = Ae^{-2\Gamma\tau} + B \quad \text{eq. 32}$$

Dove A e B sono delle costanti strumentali e:

$$\Gamma = q^2D \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad q = \frac{4\pi n_d \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda}$$

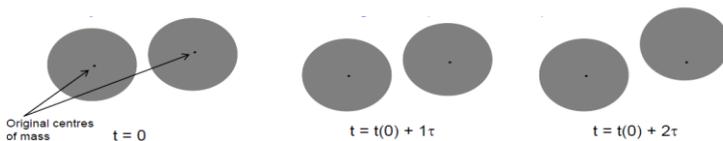
Dove  $n_d$  è l'indice di rifrazione.

Il profilo del decadimento della funzione di correlazione dipende dal sistema che si considera. Per un sistema monodisperso, la velocità di decadimento è proporzionale alla dimensione della particella e al coefficiente di diffusione (ma anche alla lunghezza d'onda, angolo di misura, indice di rifrazione). Il decadimento è rappresentato da un esponenziale.



Per un sistema polidisperso, la funzione di autocorrelazione è la somma di decadimenti esponenziali, ciascuno che corrisponde ad una delle specie della popolazione. La risoluzione per separare due popolazioni di particelle è approssimativamente  $5 \times R_h$  o maggiore.

La grandezza che si misura è la correlazione delle fluttuazioni dell'intensità di luce diffusa nel tempo, in un intervallo da  $10^{-6}$  a 10 secondi. Particelle grandi si muovono più lentamente in soluzione, quindi richiedono tempi più lunghi per cambiare la loro posizione e quindi le fluttuazioni dell'intensità diffusa sono correlate attraverso tempi più lunghi (rispetto al tempo iniziale  $t=0$ )

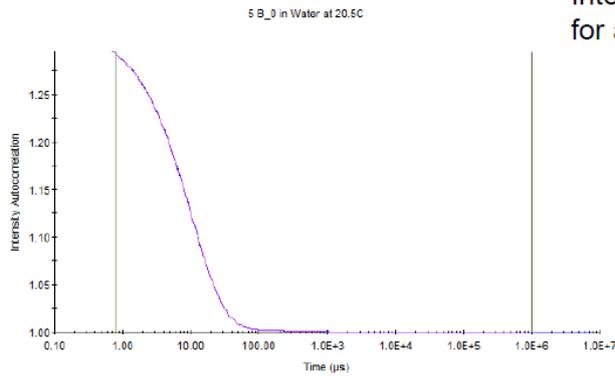


Particelle più piccole si muovono più rapidamente in soluzione e quindi le fluttuazioni dell'intensità diffusa sono correlate attraverso tempi più brevi (rispetto al tempo iniziale  $t=0$ ).



A parità di temperatura e viscosità del solvente

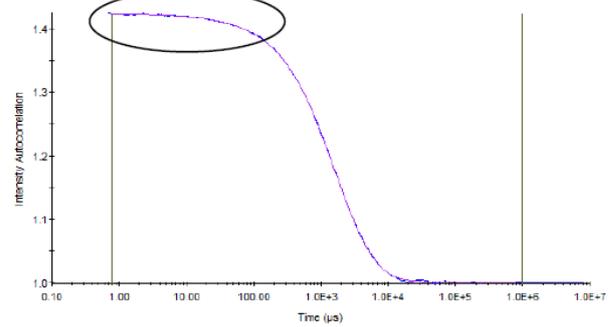
## Small particle



Autocorrelation quickly decays  
– half way down at 10 µs

## Large particle

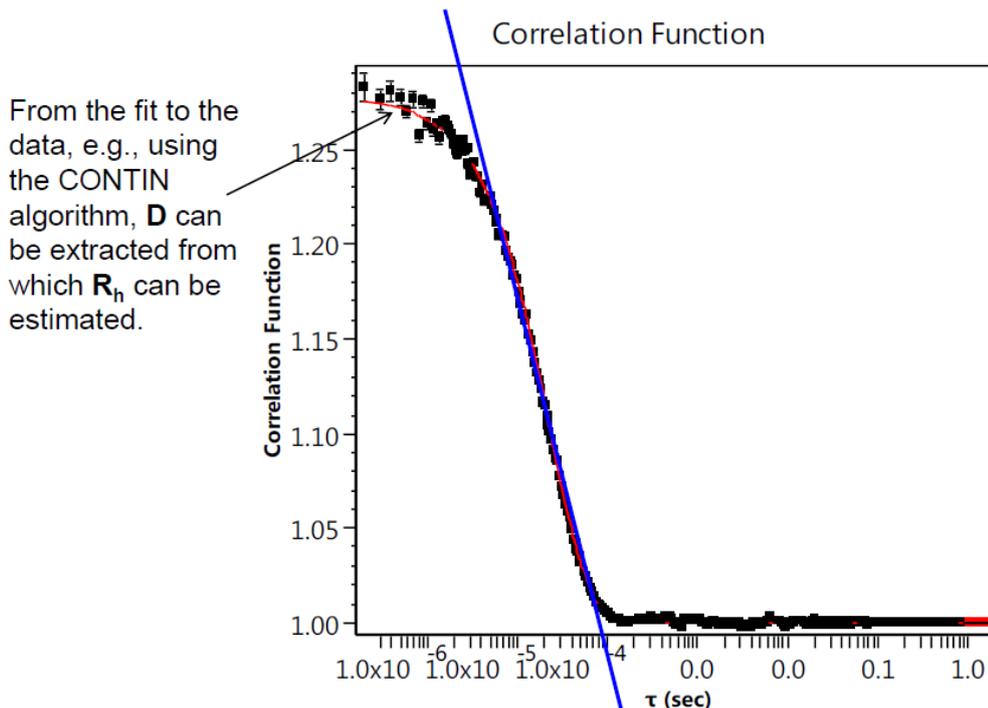
Intensity fluctuations correlate  
for a long time



Autocorrelation takes a  
great deal of time to  
decay – half way down  
at around 100 µs.

Il raggio idrodinamico che si ottiene è legato al comportamento idrodinamico, cioè alla diffusione di una particella in una particolare soluzione (ad una certa temperatura e viscosità). Si parla di equivalente di sfera rigida: il  $R_h$  di una particella che ruota in tutte le direzioni più il layer di idratazione è equivalente al raggio della sfera rigida che diffonde nella stessa maniera della particella nelle stesse condizioni.  $R_h$  è proporzionale all'inverso del tempo di decadimento nella funzione di autocorrelazione.

The slope of the exponential decay corresponds to polydispersity: The steeper the slope = the sample is less polydisperse (and vice-versa)

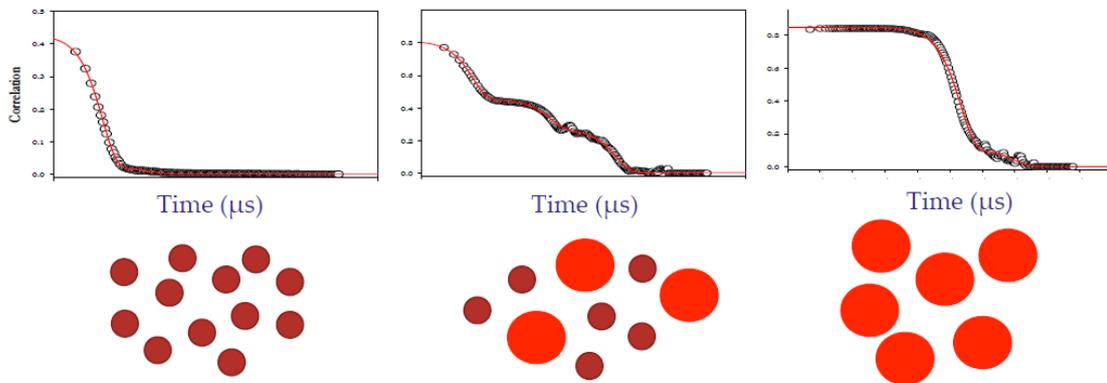


$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R_h}$$

Il fattore di forma è definito dal rapporto  $R_g/R_h$

Il fattore di forma rappresenta un parametro addizionale per valutare la distribuzione di massa in una particella. Ad esempio, il fattore di forma di una sfera è 0.78, per un coil flessibile è 1.44 – 1.63 a seconda del solvente e degli effetti di volume escluso. Per gli sferoidi oblati è 0.88 – 0.99. Per gli ellissoidi prolati è 1.36 – 2.24 a seconda dell'asse di rotazione. Per i cilindro o i bastoni rigidi è 1.8 fino a  $>2$ .

The Auto-correlation function: Cross-correlation of a signal with itself over time (similarity as a function of the time-lag between signals)



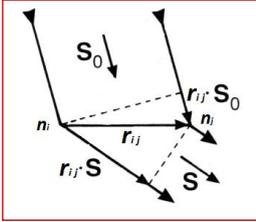
## **Appendice 1**

Calcolo del fattore di diffusione (scattering).

L'intensità luminosa, registrata su un arco di tempo sufficientemente lungo, sarà la media temporale di tutte le possibili orientazioni e su tutte le possibili conformazioni della catena polimerica, a causa delle fluttuazioni termiche. Considerando due centri di diffusione  $i$  e  $j$  della catena polimerica che danno origine a diffusione della luce incidente con uno sfasamento  $\varphi_i$  e  $\varphi_j$ , rispettivamente, il fattore di diffusione è:

$$P(\vartheta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \cos 2\pi(\varphi_i - \varphi_j) \quad \text{eq. 0a}$$

Con  $N$  il numero di centri diffusivi nella catena polimerica.



Consideriamo due raggi nella direzione  $\mathbf{S}_0$  ed in fase. Dopo la diffusione ci sarà una differenza di fase proporzionale alla differenza di cammino ottico (prodotto scalare):  $\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{S}_0$ .  $\mathbf{S}$  ed  $\mathbf{S}_0$  sono vettori della direzione della diffusione e nella direzione incidente.

Definiamo il vettore di scattering,  $\mathbf{q}$ , come:

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{S}}{\lambda} - \frac{\mathbf{S}_0}{\lambda} \quad \text{eq. 1a}$$

Il modulo del vettore di scattering è dato dal prodotto scalare

$$q^2 = \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} = \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_0 - 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_0}{\lambda^2} \quad \text{eq. 2a}$$

Considerando un angolo di scattering generico  $\vartheta$ , l'equazione 2a diventa:

$$q^2 = \frac{1+1-2 \cos \vartheta}{\lambda^2} = \frac{2(1-\cos \vartheta)}{\lambda^2} \quad \text{eq. 3a}$$

Sulla base delle formule trigonometriche

$$\cos \vartheta = \cos^2 \frac{\vartheta}{2} - \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 1 - 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad \text{eq. 4a}$$

Introducendo l'equazione 4a nella 3a si ottiene

$$q^2 = \frac{4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{\lambda^2} \quad \text{eq. 5a}$$

E quindi il modulo di scattering diventa

$$q = \frac{2 \sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda} \quad \text{eq. 6a}$$

Moltiplicando per  $2\pi$  per avere il valore angolare della fase si ottiene il vettore di scattering il cui modulo diventa:

$$q = \frac{4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda} \quad \text{eq. 7a}$$

La differenza di cammino ottico () può quindi essere scritta come

$$2\pi(\varphi_i - \varphi_j) = r_{ij} q \quad \text{eq. 8a}$$

L'equazione 8a può essere inserita nell'equazione 0a che diventa

$$P(\vartheta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \cos q r_{ij} \quad \text{eq. 9a}$$

Possiamo approssimare l'equazione 9a considerando che:

$$\cos q r_{ij} = \frac{\sin q r_{ij}}{q r_{ij}}$$

In questo modo l'equazione 9a diventa

$$P(\vartheta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin q r_{ij}}{q r_{ij}} \quad \text{eq. 10a}$$

Riprendiamo il raggio di girazione per una catena polimerica di n+1 atomi (uniti da n legami) per una particolare conformazione che può essere scritto come:

$$R_G^2 = \left[ \frac{1}{(n+1)^2} \right] \sum_{i=0}^n R_{G_i}^2 \quad \text{eq. 11a}$$

Dove  $R_{G_i}$  è la distanza dell'elemento i dal centro di gravità della catena. L'equazione 11a può essere riscritta come (la dimostrazione va oltre gli scopi di questi appunti)

$$\overline{R_G^2} = \left[ \frac{1}{N^2} \right] \sum_i \sum_j r_{ij}^2 \quad \text{eq. 12a}$$

L'equazione 12a può essere riscritta (trascurando 1 rispetto al valore n al denominatore) come

$$\sum_i \sum_j r_{ij}^2 = N^2 \overline{R_G^2}$$

Che può essere riscritta come

$$\sum_i \sum_j r_{ij}^2 = N^2 \overline{R_G^2} \quad \text{eq. 13a}$$

Possiamo ulteriormente semplificare l'equazione 10a considerando che, se il prodotto  $qr_{ij}$  è piccolo, allora:

$$\frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \cong 1 - \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} - \dots \quad \text{eq. 14a}$$

L'equazione 10a diventa ora:

$$P(\vartheta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \left( 1 - \frac{q^2 r_{ij}^2}{3!} \right) = \frac{1}{N^2} \left( \sum_i \sum_j 1 - \frac{q^2}{3!} \sum_i \sum_j r_{ij}^2 \right) = \frac{1}{N^2} \left( N^2 - \frac{q^2}{3!} \sum_i \sum_j r_{ij}^2 \right) = \frac{1}{N^2} \left( N^2 - \frac{N^2 q^2 \overline{R_G^2}}{3!} \right) \quad \text{Eq. 15a}$$

L'equazione 15a diventa quindi