

# TEMA II: DISPERSIÓN DE LUZ

---

*1- TIPOS DE DISPERSIÓN*

*2- ORIGEN DE LA DISPERSIÓN*

*3- FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA DISPERSIÓN*

*4- MEDIDA DE LUZ DISPERSA*

*4A: DISPERSIÓN ESTÁTICA*

*4B: DISPERSIÓN DINÁMICA*

*5- MEDIDA DE LUZ DISPERSA*

*6- DISPERSIÓN RAMAN*

# 1- TIPOS DE DISPERSIÓN

- - **Sin cambio de energía:  $\nu_0 = \nu$** 
  - \* Dispersión Rayleigh
  - \* Dispersión Rayleigh- Debye (Efecto Tyndall)
  - \* Dispersión MIE
- - **Con cambio de energía:  $\nu_0 \neq \nu$** 
  - \* Dispersión Raman

## 2- ORIGEN DEL FENÓMENO DE DISPERSIÓN

**REM** •  $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$

**MATERIA**

$$\mu = \alpha E \quad \alpha = \alpha_0 + (r_{eq}-r)(\partial\alpha/\partial r)$$

$$(r_{eq}-r) = r_m \cos(2\pi\nu_{vib} t)$$

$$\alpha = \alpha_0 + r_m \cos(2\pi\nu_{vib} t)(\partial\alpha/\partial r)$$

$$\alpha = (\alpha_0 + r_m \cos(2\pi\nu_{vib} t)(\partial\alpha/\partial r)) E_0 \cos(2\pi\nu t)$$

## ***3- FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA DISPERSIÓN***

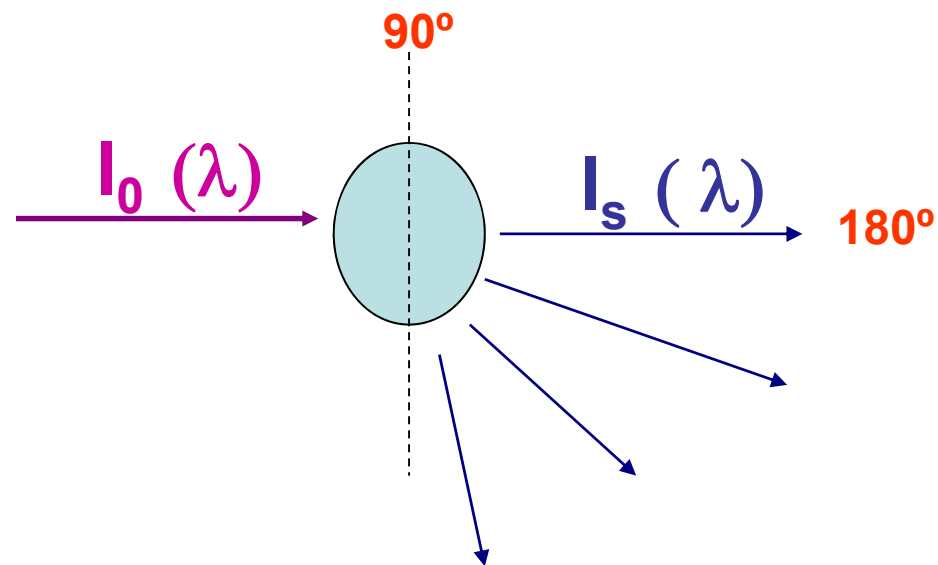
- A - tamaño de la partícula
- B - longitud de onda de la luz
- C - distancia de observación
- D - de la polarización o no de la luz
- E - concentración de las partículas
- F - peso molecular de las partículas

# 4- DISPERSIÓN RAYLEIGH

- - Sin cambio de energía:  $\nu_0 = \nu$

**MOLÉCULAS PEQUEÑAS:  $< \lambda/20$  ; gases**

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{2\pi^2\alpha^2M}{\lambda^4r^2N_A\rho} (n-1)^2(1+\cos^2\theta)$$



# 4- DISPERSIÓN RAYLEIGH

- Sin cambio de energía:  $v_0 = v$

**MOLÉCULAS PEQUEÑAS  $< \lambda/10$  LUZ POLARIZADA**

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{2\pi^2 [n(dn/dC)]^2 K_B T}{(\delta\pi_{osm}/\delta C)_{0,T} \lambda^4 r^2} (1 + \cos^2\theta)$$

**n = índice de refracción del disolvente**  
**C = concentración del soluto**

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{2\pi^2 n(dn/dC)^2 C (1 + \cos^2\theta)}{N_A \lambda^4 r^2 (1/M + 2BC)}$$

# 4- DISPERSIÓN RAYLEIGH

- Radio Rayleigh:  $R_\theta$

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{2\pi^2 n (dn/dC)^2 C (1 + \cos^2 \theta)}{N_A \lambda^4 r^2 (1/M + 2BC)}$$

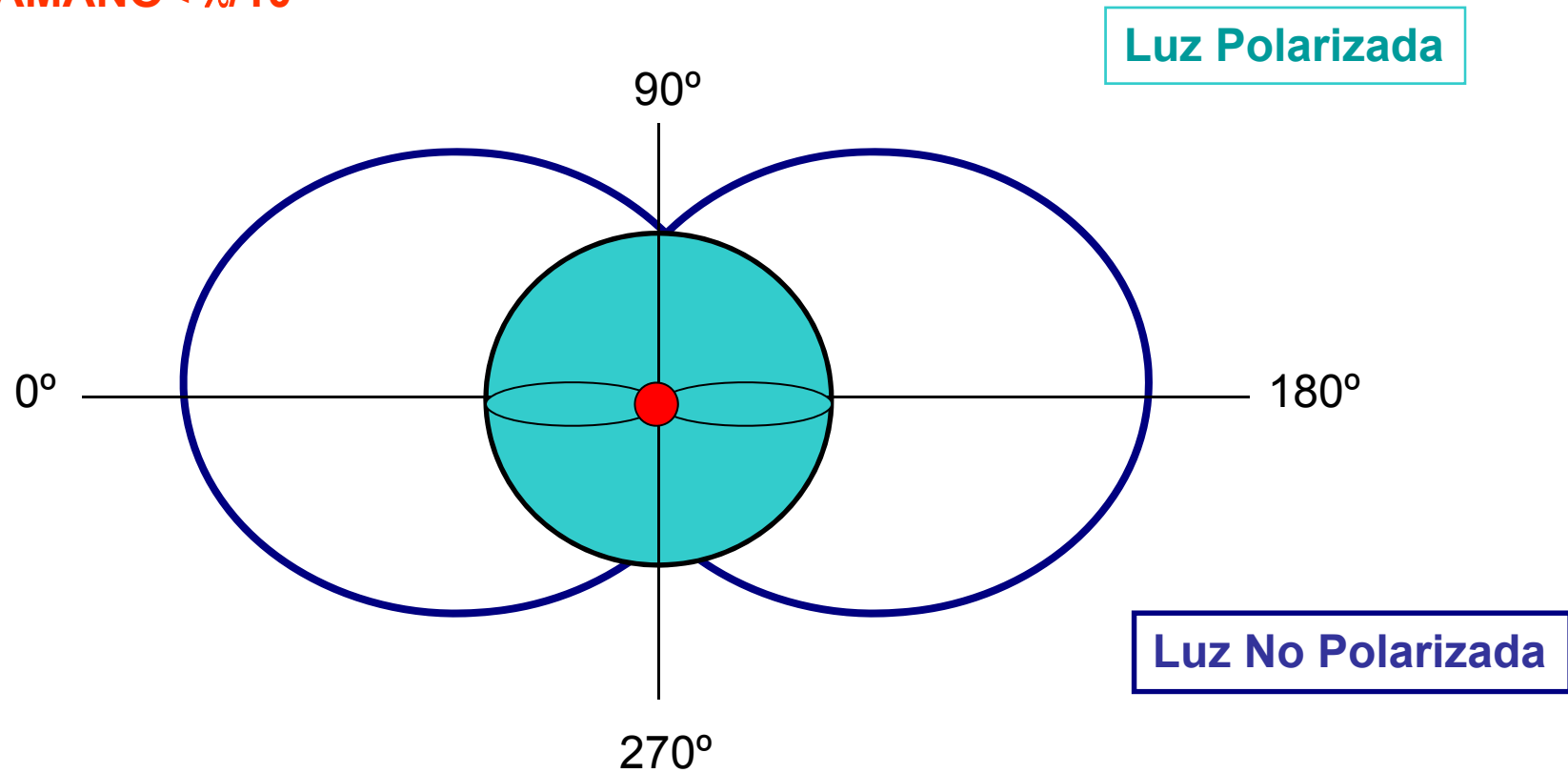
$$R_\theta = \frac{I_s r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad K = \frac{2\pi^2 n (dn/dC)^2}{N_A \lambda^4}$$

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2BC$$

$K/R_\theta$  vs  $C$   
Ordenada:  $1/M$   
Pendiente:  $2B$

# DEPENDENCIA ANGULAR DE LA DISPERSIÓN DE LUZ

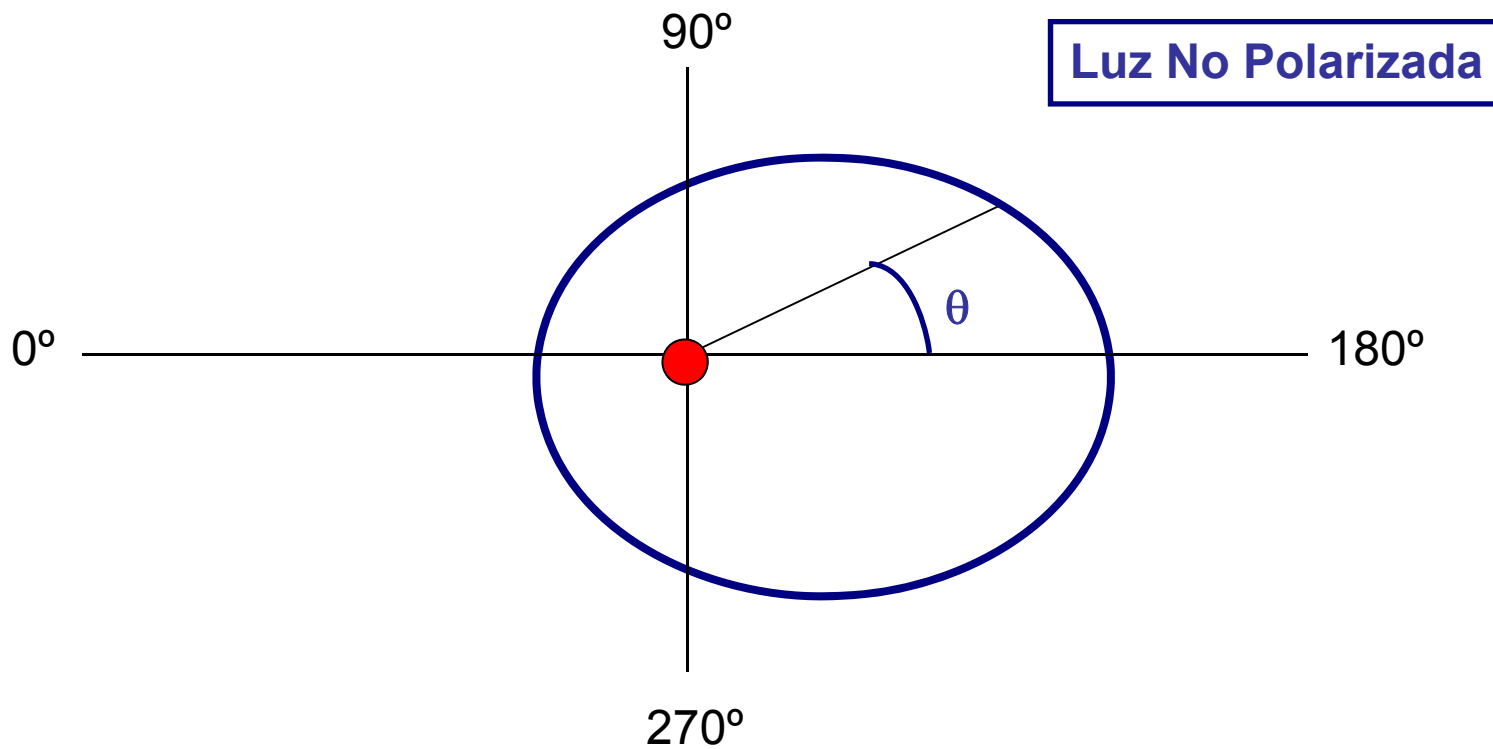
TAMAÑO  $< \lambda/10$





# DEPENDENCIA ANGULAR DE LA DISPERSIÓN DE LUZ

TAMAÑO  $> \lambda/10$



# 4A- *Dispersión Estática*

**MEDIDA EXPERIMENTAL** : Intensidad vs  $\theta$

**TANTO DE LA MUESTRA COMO DEL DISOLVENTE**

Radio Rayleigh:  $R(\theta) = (I_{\theta} r^2 / I f V)$

I: intensidad de la radiación incidente

$I_{\theta}$ : intensidad de la radiación dispersada en el ángulo  $\theta$

r: distancia de observación

V: volumen de dispersión

f: factor de corrección de la polarización de la luz.

luz verticalmente polarizada:  $f = 1$

luz horizontalmente polarizada:  $f = \cos^2(q)$

luz no polarizada:  $f = 0.5 (1 + \cos^2(q))$

Neutrones:  $f = 1$

R-X:  $f \gg 1$  si  $q < 5^\circ$

$$R(\theta)_{\text{muestra}} = R(\theta)_{\text{dvte}} (I_{\theta \text{ muestra}} / I_{\theta \text{ dvte}})$$

***Corrección de distancia al detector del volumen de dispersión (r)*** :

Medir la dispersión de: Tolueno, Benceno o Decalin (con índice de refracción y radio Rayleigh conocido)

Margarita Valero

# 4A- Dispersión Estática

## ANÁLISIS DE DATOS

**GUINIER PLOT:** *determinación del radio de giro,  $R_g$ , de un polímero.*

$$\ln(\Delta R(\theta)) = 1 - (R_g^2/3)q^2$$

- Representación:  $\Delta R(\theta)$  vs  $q^2$  de la pendiente se obtiene  $R_g^2/3$

-  $\ln(\Delta R(\theta)) = \ln P(\theta)$  **FACTOR FORMA** para  $q = 4\pi n_0 \sin(\theta/2)/\lambda$ .

Representación:  $\Delta R(\theta)$  vs  $\sin(\theta/2)$  de la pendiente se obtiene  $R_g^2/3$

*Esta aproximación es válida para:  $qR_g < 1$*

**KRATKY PLOT:** *estudio de la conformación de proteínas y también para analizar el modelo del paso aleatorio de polímeros*

- Representación:  $\sin^2(\theta/2)\Delta R(\theta)$  vs  $\sin(\theta/2)$  or  $q^2\Delta R(\theta)$  vs  $q$ .

**KRATKY PLOT:** *determinación del peso molecular y segundo coeficiente del virial de agregados poliméricos.*

*Se mide la dispersión a un ÚNICO ÁNGULO=90°*

$$K_c/\Delta R(\theta) = 1/MW + 2A_2c$$

**ZIMM PLOT:** *Estudio de agregados poliméricos complejos MONODISPERSOS (con un solo tamaño de partícula).*

*Se mide la dispersión a DIFERENTES ÁNGULOS Y A DIFERENTES CONCENTRACIONES (al menos 4).*

# 4B- Dispersión Dinámica

**MEDIDA EXPERIMENTAL:** Intensidad vs tiempo  
Moléculas pequeñas, movimiento Browniano

**EXPERIMENTALMENTE SE OBTIENE:** La *Función de Autocorrelación*

$g^2(q, \tau)$ .  $g^2(q, \tau) = I(t)I(t+\tau) / \langle I(t) \rangle^2$

Función de Siegler: permite obtener  $g^1(q, \tau)$ , a partir de  $g^2(q, \tau)$ .

$$g^2(q, \tau) = 1 + \beta [g^1(q, \tau)]^2$$

$\beta$ : factor instrumental dependiente de la alineación y geometría del láser

$g^1(q, \tau)$  se ajusta a una suma de exponenciales:

$$g^1(q, \tau) = \sum G_i(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) = \int G_i(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) dt$$

$G_i$ , da la proporción de esa especie que contribuye a la dispersión

$\Gamma_i$ : constante de velocidad de decaimiento de la dispersión con el tiempo

## ANÁLISIS DE DATOS

### MÉTODO DE LOS CUMULANTES:

$$-g^1(q, \tau) = \exp(-\Gamma\tau) (1 + (\mu^2/2!) \tau^2 - (\mu^3/3!) \tau^3 + \dots)$$

$\Gamma_\tau = q^2 D_z$   $\Gamma_\tau / q^2$  vs  $q^2 \rightarrow$  se obtiene el coeficiente de difusión en la dirección

z:  $D_z$  LA ECUACIÓN DE STOKES-EINSTEIN:  $R_h = KT/D_0 6\pi\eta_0$  PERMITE DETERMINAR EL RADIO HIDRODINÁMICO DE LA MOLÉCULA DISPERSORA

### MÉTODO DE CONTIN: POLIDISPEROS

Se analiza la función de correlación con el inverso de la transformada de Laplace

# 5- MEDIDA DE LUZ DISPERSA

- -NEFELOMETRÍA
- -TURBIDIMETRÍA

$$I = I_0 e^{-l\tau}$$

l: PASO ÓPTICO (cm)

$\tau$ : COEFICIENTE DE TURBIDEZ (cm<sup>-1</sup>):

coeficiente de dispersión por unidad de longitud

$$I/I_0 = 10^{-2.303l\tau} ; -\log I/I_0 = 2.303l\tau$$

$$-\log I/I_0 = 2.303l\tau c/c$$

$$\text{TURBIDEZ} = kIc$$

# 6- DISPERSIÓN RAMAN

## Colisión inelástica: REM-Materia

a) La molécula gana energía de la REM

$$E_{\text{radiación dispersada}} = E_{\text{incidente}} - \Delta E_{\text{materia}}$$

b) La molécula cede energía a la REM

$$E_{\text{radiación dispersada}} = E_{\text{incidente}} + \Delta E_{\text{materia}}$$

# 6- DISPERSIÓN RAMAN

## Colisión inelástica: REM-Materia

a) La molécula gana energía de la REM

$$\nu_{\text{radiación dispersada}} = \nu_{\text{incidente}} - \Delta E_{\text{materia}}/h$$

**Stokes**

b) La molécula cede energía a la REM

$$\nu_{\text{radiación dispersada}} = \nu_{\text{incidente}} + \Delta E_{\text{materia}}/h$$

**Anti-Stokes**

# Estados vibracionales

- $E_{\text{vib}} = h\nu_0 (v + 1/2) - h\nu_0 x (v + 1/2)^2$ ;  $\nu_0 = (1/2\pi) \sqrt{K/\mu}$

- $V = 0, 1, 2..$   
\_\_\_\_\_  $v = 2$   
\_\_\_\_\_  $v = 1$   
\_\_\_\_\_  $v = 0$

## Reglas de selección:

$\Delta v = \pm 1$  (armónico),  $\pm 2, \pm 3..$  (anarmónico),  
debe cambiar  $\mu$  (ambos)

Ecuación de Boltzman

$$N(v) = C e^{-E_v/KT}$$

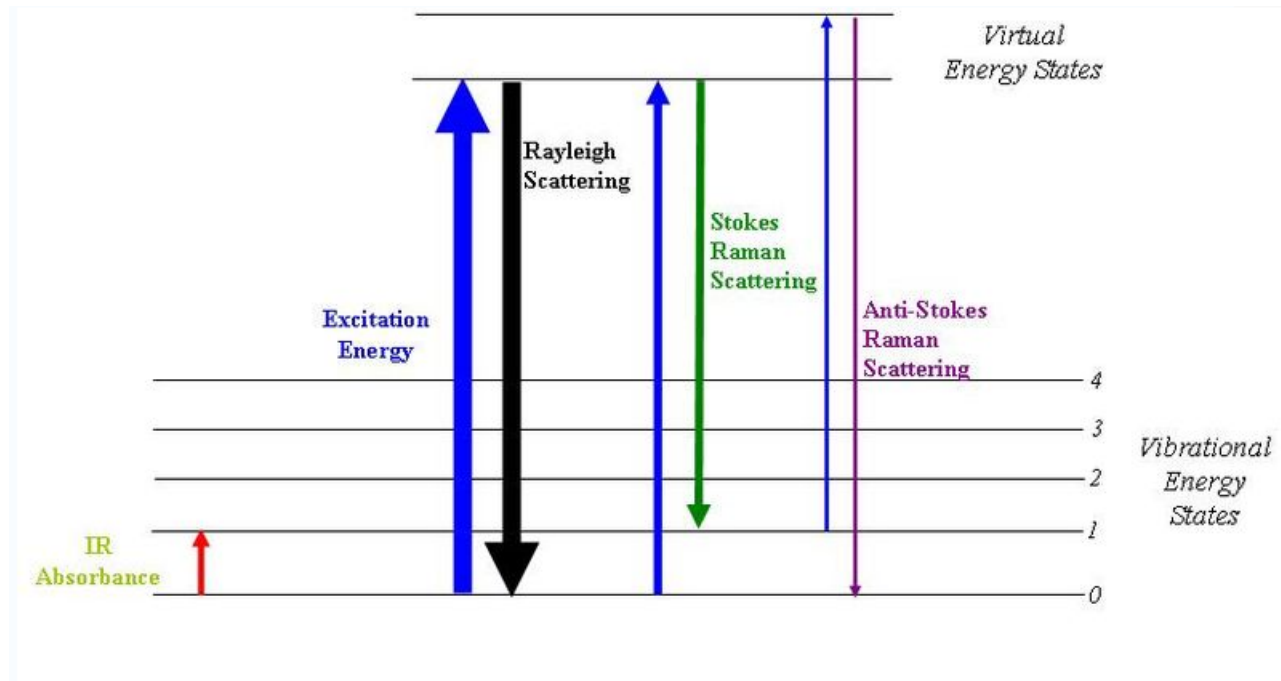
Banda fundamental:  $v=0 \rightarrow v'=1$   $\nu_{\text{sp}} = \nu_0$

Armónicos:  $v=0 \rightarrow v' = 2, 3, \dots$   $\nu_{\text{sp}} = v' \nu_0$

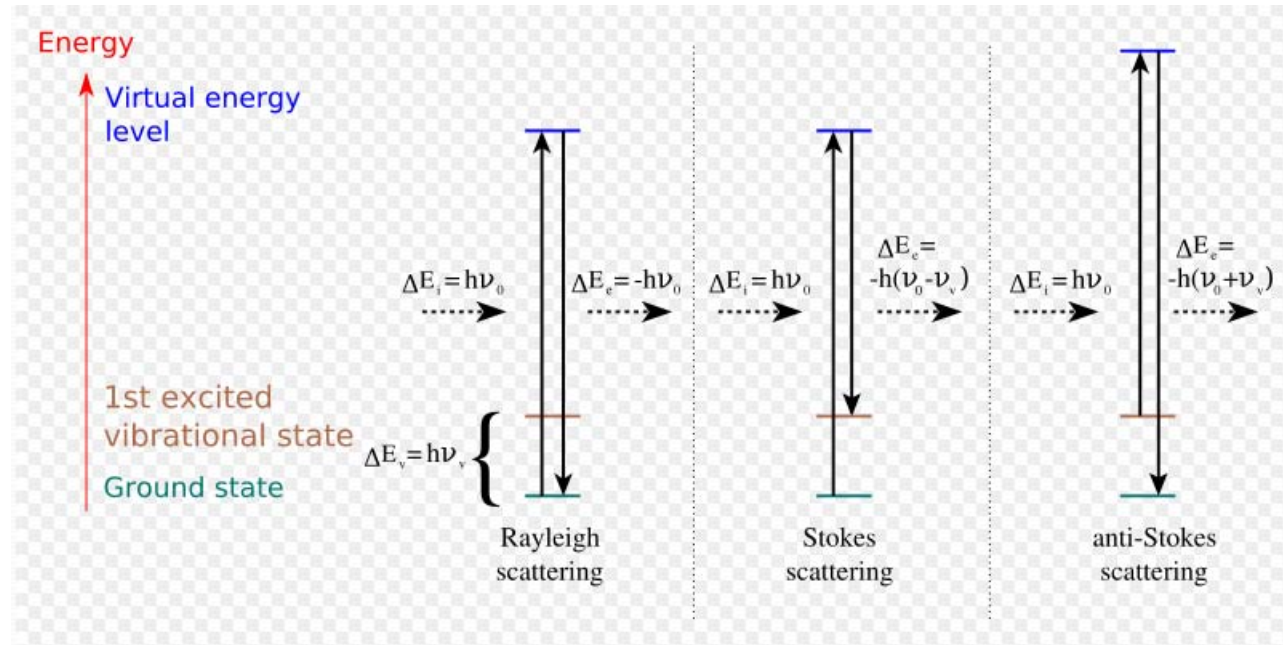
Bandas calientes:  $v \neq 0 \rightarrow v' = 2, 3, 4..$   $\nu_{\text{sp}} = \nu_0$



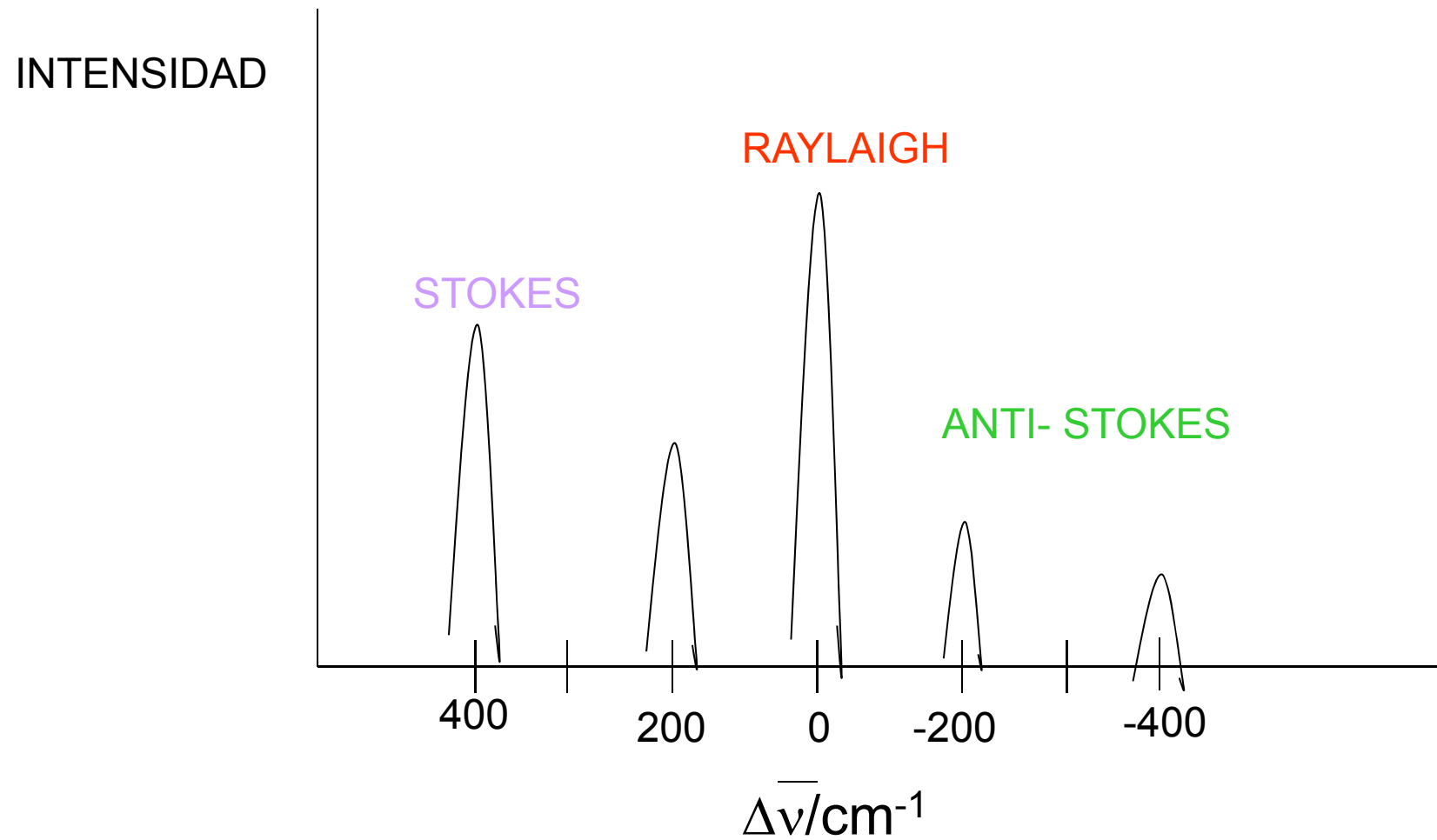
# Tránsitos de Dispersión



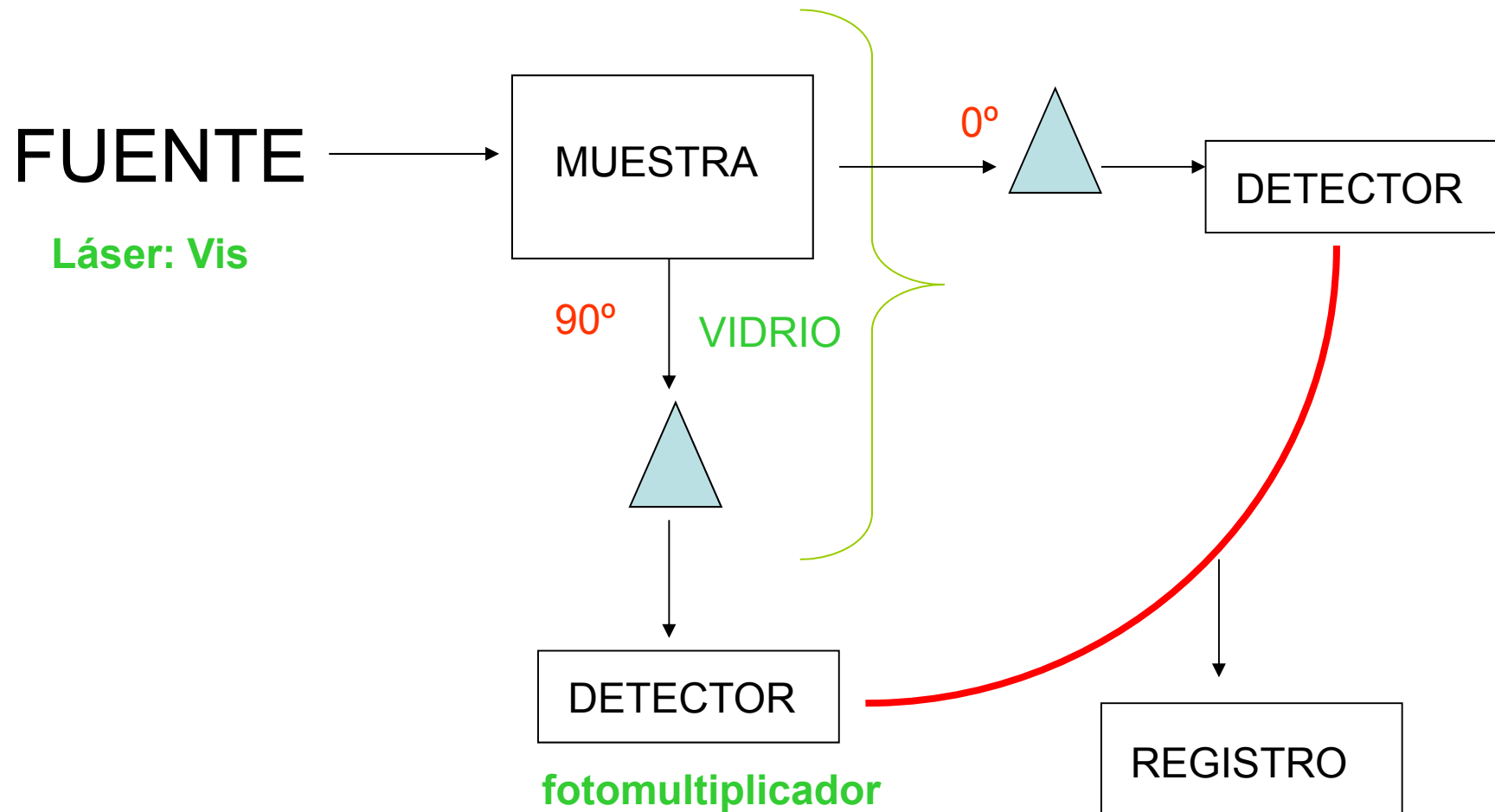
# Tránsitos de Dispersión



# ESPECTRO RAMAN



# ESPECTRO DISPERSIÓN



# VENTAJAS

- -no interfiere el agua
- -pequeño volumen de muestra
- -sensibilidad a factores conformacionales y del entorno.