

Lez4 - Scattering - 1

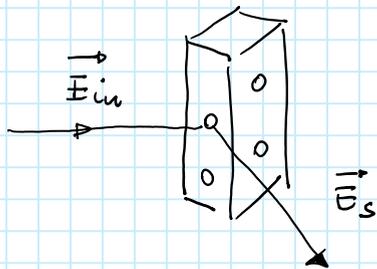
mercoledì 14 novembre 2018 10:29

PROCESSI DI DIFFUSIONE della LUCE

Tutte le volte che una radiazione elettromagnetica ottica incide su un materiale interagisce con questo tramite due principali fenomeni: Assorbimento e Diffusione. Quando non ci sono risonanze tra la radiazione e il materiale, ovvero la frequenza/energia della radiazione è lontana dagli intervalli energetici individuati dagli autostrati del materiale, i processi di assorbimento possono essere trascurati e l'interazione è dominata dai processi di diffusione.

Si distinguono due principali regimi di diffusione:

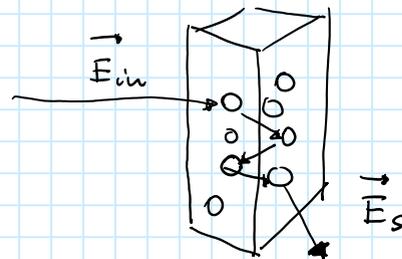
- Scattering singolo -



Esempi:

Scattering della radiazione solare da parte dell'atmosfera

- Scattering Multiplo -



scattering della radiazione nelle sospensioni colloidali;

Nello scattering singolo la radiazione interagisce con un singolo centro di scattering prima di diffondere fuori dal materiale; in quello multiplo ne hanno più eventi di scattering prima che la radiazione esca.

Lez4 - Scattering - 2

venerdì 16 novembre 2018 10:32

Si individuano diversi regimi di scattering in funzione della dimensione del centro di scattering, d , rispetto alla lunghezza d'onda del campo e.m., λ .

$\lambda \gg d$	scattering	Rayleigh
$\lambda \approx d$	"	Mie
$\lambda \ll d$	"	geometrico

I fenomeni di scattering di luce sono di grande rilevanza in molti settori della fisica. In particolare per lo studio dei liquidi e della SM sono utilissimi nell'investigazione e nella misura delle proprietà fisiche di questi materiali. Inoltre i processi di diffusione sono alla base di diversi fenomeni naturali

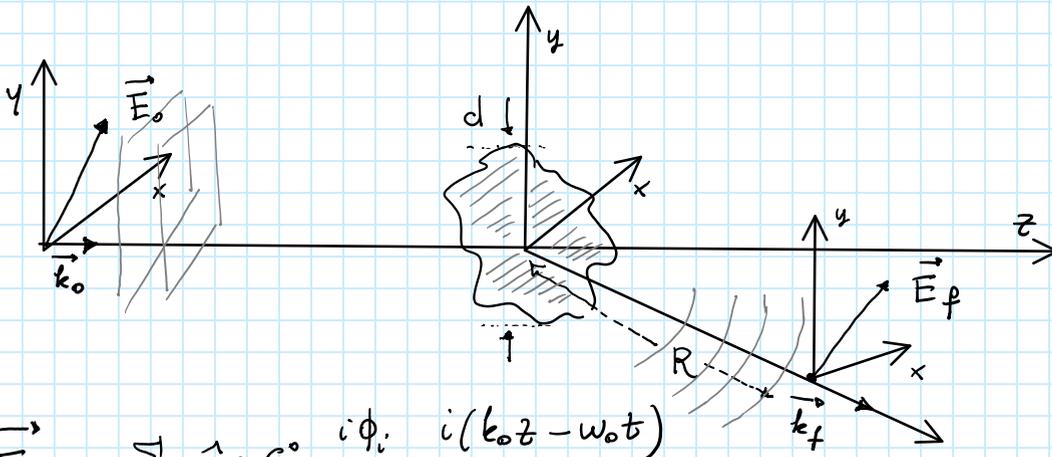
(si pensi ad esempio allo scattering di luce della nuvola, nebbia, neve, ecc.) e processi tecnologici (ad esempio: le proprietà ottiche di composti come vernici, plastiche, laminati, carta; interazione con nanostrutture e quindi sistemi fotonici).

Lez4 - Scattering - 3

mercoledì 21 novembre 2018 12:07

Introduciamo i principi fisici che regolano i processi di Scattering singolo.

Consideriamo un'onda piana di campo e.m. polarizzata linearmente che incide su un centro di scattering:



$$\vec{E}_0 = \sum_i \hat{e}_i E_i^0 e^{i\phi_i} e^{i(k_0 z - \omega_0 t)}$$

Nell'approssimazione di Rayleigh, $\lambda \gg d$, possiamo considerare che il campo E_0 sia circa costante sul campione.

Il campo scatterato, \vec{E}_f , a grande distanza, $R \gg \lambda \gg d$, può essere approssimato ad un'onda sferica. Ponendo che λ_0 e λ_f siano circa uguali e quindi $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_f| \approx k$ può essere espresso come:

$$\vec{E}_f = \sum_i \hat{e}_i E_i^f \quad E_i^f \approx S_{ij} \frac{e^{ikR}}{kR} E_i^0 e^{-i\omega_0 t}$$

Il tensore di ampiezza, S_{ij} , può essere una funzione molto complicata in dipendenza dalle caratteristiche del centro/particella scatteratrice.

Lez4 - Scattering - 4

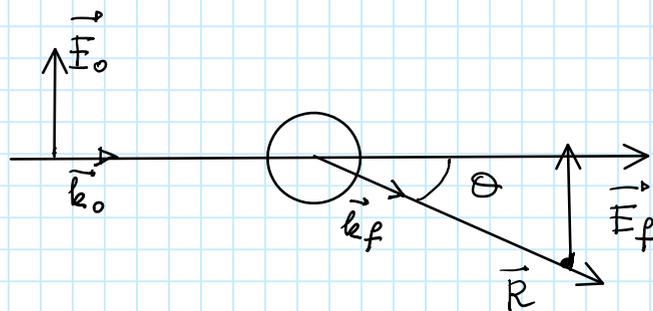
mercoledì 21 novembre 2018 13:08

Se consideriamo un centro di scattering tale che rispetti la condizione di Rayleigh, $\lambda \gg d$, e sia caratterizzato da una simmetria sferica, il tensore può approssimato tramite una semplice espressione:

$$S_{ij} \approx \begin{pmatrix} k^3 d \cos\theta & 0 \\ 0 & k^3 d \end{pmatrix}$$

dove d rappresenta la polarizzabilità del centro di scattering. Questo può essere una particella o una molecola in cui la polarizzazione indotta si può scrivere come $\vec{p} = d \vec{E}$ dove \vec{E} è il campo e.m. locale incidente sulla particella.

Se consideriamo i processi di scattering secondo una geometria molto semplice:



otteniamo quindi:

$$(\vec{E}_f)_y \approx \frac{k^3 d}{kR} E_y e^{ikR} e^{-i\omega_0 t}$$

Si trova che il campo e.m. scatterato è di frequenza ω_0 se $d \neq d(t)$, si tratta quindi di scattering elastico. Se viceversa $d = d(t)$ ovvero dipende dal tempo, si trova che E_f oscilla con $\omega_f \neq \omega_0$ si tratta in questo caso di scattering anelastico.

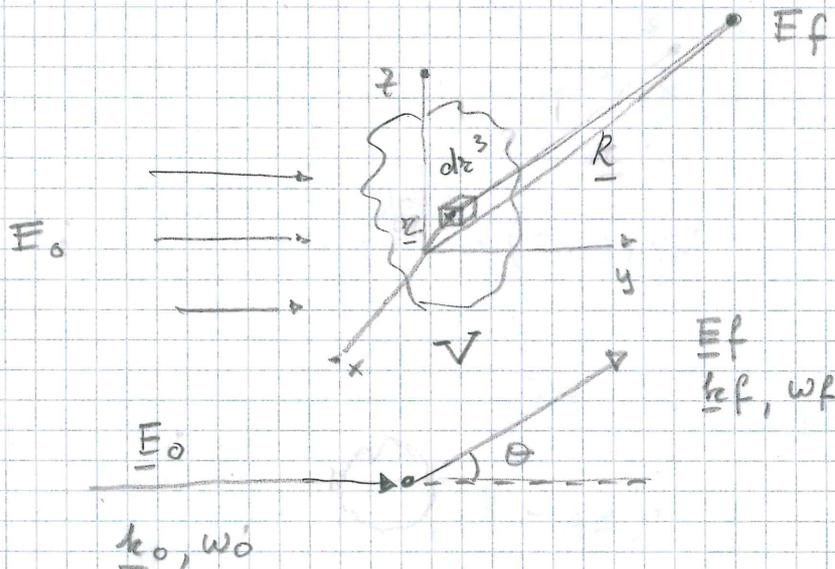
Se calcoliamo l'intensità della radiazione diffusa

$$I_d \approx |\vec{E}_f|^2 \approx k^4 d^2 \approx \frac{d^2}{\lambda^4}$$

Si trova quindi che l'intensità è inversamente proporzionale a λ^4 come dimostra il cielo blu e il tramonto rosso.

"Scattering multiplo da un insieme di particelle"

Fino ad ora abbiamo considerato lo scattering da una singola particella. Se mettiamo insieme più particelle dobbiamo pensare che ciascuna particella produce un campo di scattering che interferisce con quello prodotto dalle altre per formare il campo e.m. scatterato a grande distanza. Riconsideriamo quindi il processo di scattering in generale prodotto da un volume di materiale



Supponiamo che:

- $\lambda \gg dz$
- $r \ll R$
- $|k_0| \approx |k_f|$

e descriviamo il materiale tramite una costante dielettrica locale:

$$\epsilon_{ij}(\underline{r}, t) = \epsilon_0 \delta_{ij} + \delta \epsilon_{ij}(\underline{r}, t)$$

Quindi prendiamo un materiale isotropo (cubico) che presenta localmente delle variazioni di dielettricità. Queste possono essere a variazioni locali indotte da $(\delta\rho, \delta V, \delta T)$ cioè da fluttuazioni dei parametri termodinamici, ad esempio modificano localmente la densità. Oppure da effetti molecolari come ad esempio la presenza di molecole in un solvente.

La costante dielettrica $\delta \epsilon_{ij}(\underline{r}, t) = \epsilon_0 \delta \chi_{ij}(\underline{r}, t)$ indica dunque la suscettività dielettrica.

Come abbiamo visto nel caso particolare dei cristalli liquidi, la χ_{ij} può essere espressa tramite le proprietà di polarizzabilità molecolari:

$$\chi_{ij}(\underline{r}, t) \approx \sum_n \alpha_{ij}^n(t) \delta(\underline{r} - \underline{r}_n(t))$$

Questa rappresenta un' approssimazione che ignora gli effetti di interazione dielettrica tra le varie molecole, ma è comunque in grado di spiegare molti fenomeni di scattering sia elastico che anelastico.

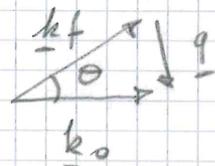
Utilizzando le equazioni di Maxwell ed alcune approssimazioni si ottiene il campo e.m. scatterato dal volume a grande distanza:

$$E_i^s(\underline{R}, t) \propto \frac{k^2}{R} \int \chi_{ij}(\underline{q}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} - i\omega_0 t} \epsilon_j^0 e^{-i\omega_0 t}$$

dove
$$\int \chi_{ij}(\underline{q}, t) = \int_V dV e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \chi_{ij}(\underline{r}, t)$$

e
$$\underline{q} = \pm [\underline{k}_f - \underline{k}_0]$$

$$|\underline{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$



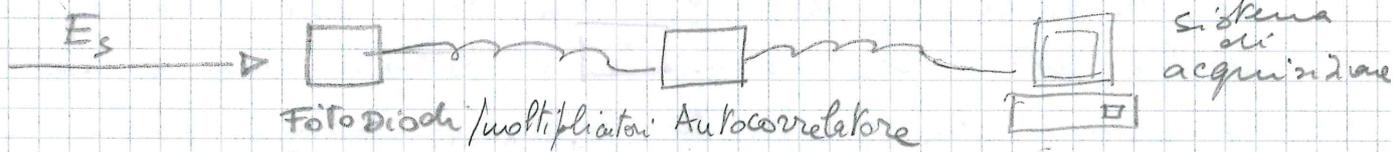
Questa formula è analoga a quella introdotta per lo scattering Rayleigh da singola particella, tuttavia il fatto che χ dipenda da \underline{q} e t introduce notevoli differenze sia teoriche che sperimentali.

In particolare, il campo E^s contiene componenti spettrali diverse, rispetto a quello in ingresso che ulteriormente sono dipendenti dal vettore d'onda sondato, \underline{q} . Studiando la dipendenza di E^s da \underline{q} o ω_f

si possono investigare fenomeni diversi presenti nel materiale.

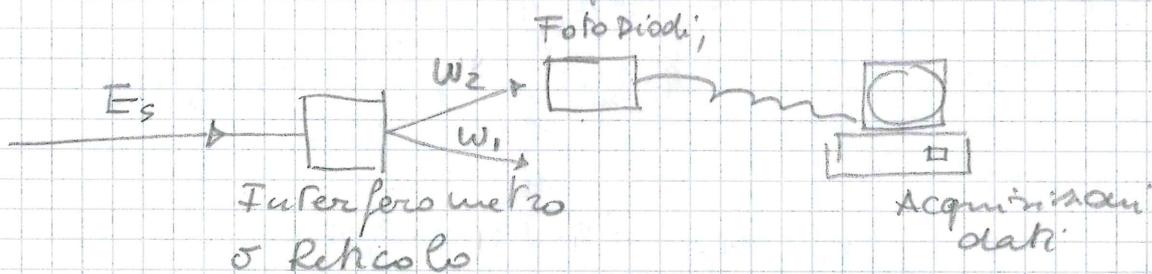
La misura del campo e.m. E^s può essere realizzata tramite tecniche sperimentali diverse. Le principali sono:

→ tecniche di "Autocorrelazione temporale"



Questa tecnica misura: $I_1(t) \propto \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle$

→ tecniche di "Filtraggio ottico in frequenza"



Vediamo quale è l'osservabile fisica misurata in questo secondo metodo.

Il sistema di filtraggio seleziona una parte del campo E^s che ha una certa frequenza ω , e l'intensità di questa componente si dimostra è pari a:

$$I_E(\omega) = \int dt \langle E_s^*(t) E_s(t+\tau) \rangle e^{i\omega\tau}$$

cioè la densità spettrale è pari alla trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione del campo e.m.

Consideriamo questa tecnica sperimentali e vediamo adesso come possono essere utilizzate per ricavare delle grandezze molecolari.

Gli aspetti sperimentali vengono affrontati nel corso di Laboratorio.

// Interpretazione molecolare dello scattering anelastico //

La funzione chiave per collegare il segnale misurato con le proprietà molecolari è lo sviluppo di χ_{ij} in α_{ij} che abbiamo introdotto. Chiaramente l'espressione è molto approssimata e non comprende nessun effetto di interazione elettromagnetica tra le polarizzabilità. Utilizzando questa espressione di χ_{ij} avremo:

$$\begin{aligned} \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle &\propto \langle \delta \chi_{ij}^*(q, 0) \delta \chi_{ij}(q, t) \rangle = \\ &= \left\langle \sum_m \alpha_{ij}^{m*}(0) e^{-iq \cdot r_m(0)} \sum_n \alpha_{ij}^n(t) e^{iq \cdot r_n(t)} \right\rangle = \\ &= \left\langle \sum_{mn} \alpha_{ij}^{m*}(0) \alpha_{ij}^n(t) e^{iq \cdot [r_n(t) - r_m(0)]} \right\rangle \end{aligned}$$

Questa espressione è complessa e contiene una grande quantità di fenomeni molecolari che possono essere misurati.

Si fanno:

- Sia fenomeni di singola molecola, $n=m$, che collettivi, $n \neq m$.
- Dinamica roto-vibrazionale delle molecole, $\alpha_{ij}(t)$, che spiegano gli spettri Raman-Rayleigh.
- Dinamica traslazionale, $r(t)$, che sono alla base delle misure Brillouin e portano informazioni sui processi idrodinamici, viscoelastici e acustici.

Se utilizziamo quindi una tecnica ottica risolta nel dominio dei tempi, ad esempio tecniche di autocorrelazione, misuriamo le funzioni di correlazione:

$$I_1(t) \propto \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle$$

$$\text{e/o } I_2(t) \propto \langle |E_s^*(0)|^2 |E_s(t)|^2 \rangle$$

in dipendenza se usiamo delle tecniche di rivelazione di tipo ETERODINO o OMODINO.

Se quindi applichiamo la teoria molecolare troviamo che queste misurano le correlazioni della suscettività dielettrica e "quindi" le correlazioni compresse delle polarizzabilità molecolare.

Se supponiamo un semplice sistema:

- molecole identiche: $\alpha_{ij}^m \equiv \alpha$
- molecole sferiche: $\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij}$
- assenza di effetti roto-vibrazionali: $\alpha_{ij}(t) \equiv \alpha \delta_{ij}$

si trova:

$$I(q, t) \approx \alpha^2 \left\langle \sum_{m, n} e^{i \underline{q} \cdot [\underline{r}_m(t) - \underline{r}_n(0)]} \right\rangle$$

questa rappresenta la funzione di scattering intermedia e considerando che $\left\langle \sum_n e^{i \underline{q} \cdot \underline{r}_n(t)} \right\rangle \approx S_p(\underline{q}, t)$ si può scrivere come

$$I(q, t) \propto \langle S_p(q, 0) S_p(q, t) \rangle$$

ovvero lo scattering misura le fluttuazioni spontanee di densità.

Nella $I(q, t)$ sono comprese n^2 termini collettivi, $m \neq n$, che quelli di singole molecole, $m = n$, dette anche componenti self di scattering.

se utilizziamo le tecniche usate nel dominio delle frequenze, minimiamo la densità spettrale, cioè:

$$I(q, \omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} I(q, t) dt$$

(da notare che queste grandezze sono complesse, quando vogliamo sapere l'osservabile sperimentale dovremo riportarle a grandezze reali).

se prendiamo tutte le frequenze, cioè

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} I(q, \omega) d\omega &= \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) I(q, t) dt \\ &= I(q, 0) \propto \langle |S(q)|^2 \rangle \end{aligned}$$

Questo vale in generale, se prendiamo l'esempio introdotto precedentemente troviamo:

$$I(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(q, \omega) d\omega \propto \left\langle \sum_{m, n} e^{i q \cdot (r_m - r_n)} \right\rangle \propto S(q)$$

dove N è il numero di molecole.

che prende il nome di Fattore di Struttura Statico

mentre $I(q, \omega) \propto S(q, \omega)$ è " " " dinamico

Vediamo adesso come le grandezze finche dei polimeri, fin qui definite, possono essere minimate. In particolare, vediamo come lo scattering di luce minima il raggio di Guinier.

Consideriamo un polimero formato da N unita' caratterizzate da una lunghezza a minore della radiazione λ e comunque

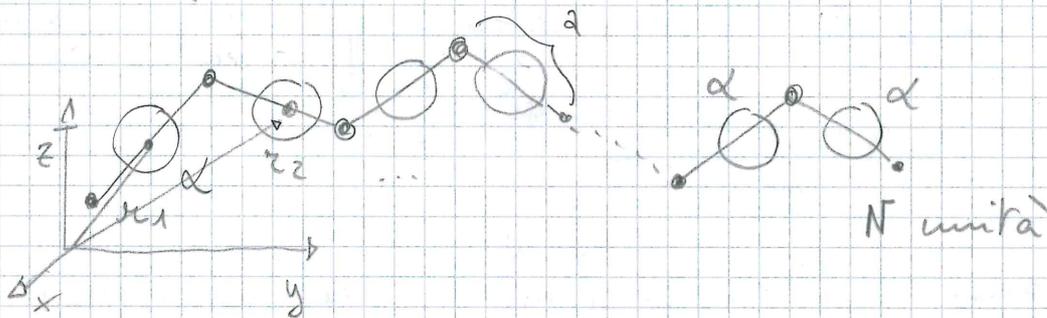
$$a q \ll 1$$

dove q è il vettore d'onda di scattering,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{con } \theta \text{ angolo di scattering.}$$

Inoltre ciascuna unita' è caratterizzata da:

- una polarizzabilità α , isotropa e costante



- Supponiamo che per i fenomeni di scattering le molecole polimeriche siano isolate e producano scattering singolo

allora la grandezza che determina lo scattering a tempo zero o integrato è (vedi Lez 05):

$$I(q) = \int d\omega I(q, \omega) \propto \langle M \rangle N \alpha^2 S(q)$$

dove $\langle M \rangle$ è il numero medio di polimeri nel Volume di scattering, $N \alpha^2$ rappresenta un fattore molecolare e

e $S(q)$ è il fattore di struttura statico "prima molecolare",

Se supponiamo che la catena polimerica sia rappresentabile tramite il modello di "Gaussian Coil" (Kuhn & Hellmuth) allora $S(q)$ può essere calcolato.

Infatti:

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i q \cdot \underline{r}_{ij}} \right\rangle \quad \text{dove } \underline{r}_{ij} = \underline{r}_i - \underline{r}_j$$

è il vettore che separa due unità polimeriche

La media può essere calcolata utilizzando la funzione di distribuzione prevista dal modello

$$P(\underline{r}_{ij}) = \left[\frac{2\pi}{3} \langle r_{ij}^2 \rangle \right]^{-3/2} e^{-\frac{3}{2} \frac{r_{ij}^2}{\langle r_{ij}^2 \rangle}}$$

Quindi:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \left[\frac{2\pi}{3} \langle r_{ij}^2 \rangle \right]^{-3/2} \int e^{i q \cdot \underline{r}_{ij}} e^{-\frac{3}{2} \frac{r_{ij}^2}{\langle r_{ij}^2 \rangle}} d^3 r_{ij} =$$

questo integrale si può calcolare (Vedi pag 23 De Gennes & Edwards) o pag 168 Bove & Pecora)

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-\frac{q^2 \langle r_{ij}^2 \rangle}{6}}$$

ricordiamo che $\langle r_{ij}^2 \rangle = a^2 m$ dove $m = |i - j|$

Supponendo che $N \gg 1$ possiamo scrivere:

$$S(q) = \frac{1}{N} \int_0^N g(m) e^{-\frac{q^2 a^2 m}{6}} dm$$

dove $g(m)$ è il numero di coppie di segmenti separate da m unità.

Il calcolo del fattore di struttura nel caso di una media Gaussiana si basa su un principio generale per cui:

$$\begin{aligned} \langle e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}_{ij}} \rangle_{\text{Gaussiana}} &= \langle e^{i \frac{k}{2} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \rangle = \\ &= \langle e^{i \sum_{\alpha=x,y,z} k_{\alpha} (\underline{r}_{i\alpha} - \underline{r}_{j\alpha})} \rangle = \\ &= e^{-\frac{1}{2} \sum_{\alpha} k_{\alpha}^2 \langle (\underline{r}_{i\alpha} - \underline{r}_{j\alpha})^2 \rangle} \end{aligned}$$

Questa proprietà si dimostra utilizzando la proprietà integrale: $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2+bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}}$

Per calcolare adesso $S(q)$ dobbiamo valutare $g(m)$. Questo si ricava sapendo che:

- $g(m) \propto (N-m)$
- $\int_0^N g(m) dm = N^2$

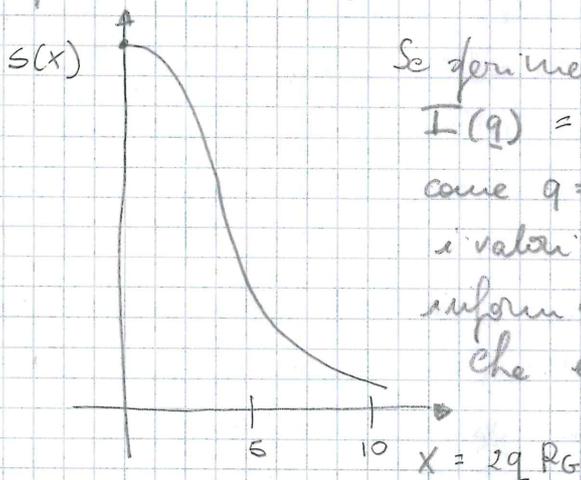
$$\Rightarrow g(m) = 2(N-m)$$

Inserendo $g(m)$ nell'integrale e calcolandolo si trova

$$S(q) = \frac{2N}{q^4 R_G^4} \left[e^{-q^2 R_G^2} - 1 + q^2 R_G^2 \right]$$

dove $R_G^2 = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} = \frac{Na^2}{6}$

Si trova quindi che il fattore di struttura può essere espresso tramite il Raggio di Giraione ed in particolare la sua dipendenza da q .



Se sperimentalmente si misura $I(q) = K S(q)$ conoscendo i valori di q come $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, si possono ricavare i valori di R_G e inoltre K contiene informazioni sul valore di N che è direttamente collegato con il peso molecolare del polimero.