

Técnicas Espectroscópicas em Biofísica Molecular, 4300435, 2015
3ª lista de exercícios – Espalhamento de Luz

1. Abaixo está a equação de movimento de um oscilador harmônico de massa m , constante k , sujeito a uma força de atrito $F_a = -f \, dx/dt$, e a um estímulo $F = F_0 \cos \omega t$:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx - f \frac{dx}{dt} + F_0 \cos \omega t \quad \text{cuja solução é:}$$

$$x = x' \cos \omega t + x'' \sin \omega t \quad \text{sendo} \quad x' = \frac{F_0 m (\omega_0^2 - \omega^2)}{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2}, \quad x'' = \frac{f \omega F_0}{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} \quad \text{e} \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m},$$

Considere o modelo clássico de interação da radiação com a matéria, sendo a oscilação das cargas provocada pelo campo elétrico da radiação incidente ($E_0 \cos \omega t$), e o campo elétrico da radiação emitida pelas cargas $E_{\text{esp}} \propto \ddot{x}$. Considere o espalhamento elástico de luz, e calcule a intensidade da luz espalhada para os limites de **i)** Rayleigh ($\omega \ll \omega_0$) e **ii)** Thomson ($\omega \gg \omega_0$), deixando claro a dependência da intensidade da luz espalhada com o comprimento de onda da luz incidente.

2. Baseado no que você aprendeu sobre espalhamento de luz, explique por que o céu é azul. Discuta, também, o branco das nuvens, e o vermelho do por do sol.

3. Em aula, chegamos à expressão para o espalhamento da luz por N partículas (elétrons):

$$\frac{I_s(\theta)}{I_o} \propto \frac{1}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))$$

Dê o significado de cada uma das “letras” que aparece na equação acima, e mostre como podemos dividi-la em “fator de forma” e “fator de estrutura”, deixando claro o que eles expressam. Escreva a expressão de \vec{q} , e deduza o valor de seu módulo.

4. Assumindo que as partículas presentes em uma amostra líquida tenham dimensões muito menores do que o comprimento de onda da radiação incidente, e, portanto, o espalhamento de luz obedeça à equação de Rayleigh:

$$\frac{I_s(\theta)}{I_o} = \frac{2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda_o^4 N a} \frac{f(\theta)}{r^2} \frac{c}{((1/M_w) + 2A_2 c + \dots)}$$

a) Discuta o significado de cada um dos parâmetros que aparece na expressão acima.

b) Mostre que é possível escrever a expressão acima da forma $\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c + \dots$, e defina os parâmetros K e R_θ .

c) Considerando a equação acima, discuta o experimento que você faria, e como o analisaria, para obter dados sobre uma dispersão aquosa, p. ex., de proteínas. Que dados você conseguiria obter?

5. Mostre que para um sistema polidisperso, a massa molar medida é o “weight-average” das massas molares de todas as partículas presentes na dispersão.

6. Para visualizar o erro nas medidas de espalhamento de luz devido à contaminação da amostra com poeira, faça o seguinte cálculo. Considere uma solução contendo 5 mg/ml de uma proteína, de massa molar $M_w = 10^6$ g/mol, contaminada com partículas de poeira, em concentração muito baixa (5×10^{-3} mg/ml), mas cuja massa molar é mil vezes maior do que M_w . Calcule a massa molar média (“weight-average”) que você obteria em um experimento de espalhamento de luz.

7. Por que o espalhamento de Rayleigh não mais se aplica para partículas de dimensões próximas ao comprimento de onda da radiação incidente? O que é o “fator de forma” de uma partícula?

8. Na expressão de Debye para o fator de forma $P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}}$, deixe claro o significado dos parâmetros que aparecem.

9. Mostre que para valores pequenos de qr_{ij} , é possível escrever o fator de forma como:

$$P(q) \approx 1 - \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_g^2 \sin^2(\theta/2), \text{ usando a definição de raio de giração, } R_g^2 = \frac{1}{2n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n r_{ij}^2.$$

10. Escreva a equação para o espalhamento de luz, considerando os fatores de estrutura e forma. Discuta um experimento, e sua análise, para medir somente o fator de forma de uma partícula em solução.

11. Mostre que para um sistema polidisperso, o fator de forma medido (portanto, R_g^2) é o “z-average” dos fatores de forma de todas as partículas presentes na dispersão.

12. Qual o raio de giração que você espera obter em medidas de espalhamento de luz, caso você tenha uma dispersão com polímeros esféricos, de mesma densidade, de dois tamanhos diferentes: 10 e 50 nm de raio. Considere que a mistura é formada por somente 1% do polímero de maior raio.

13. O que mede o Espalhamento de Luz Dinâmico ou Espectroscopia de Correlação de Fótons? Descreva o experimento.

14. Zimm Plot. Ex. 10, Cap. 10 Polymer Chemistry, Hiemenz.