

INDICE

Introduzione	3
1 Trattazione teorica.....	5
1.1 Esperimenti di scattering della luce	5
1.1.1 Funzione di correlazione	5
1.1.2 Densità spettrale	9
1.1.3 Area di coerenza.....	12
1.2 Diffusione della luce	14
1.2.1 Elettromagnetismo	14
1.2.2 Approccio molecolare alla diffusione della luce.....	18
1.2.3 Geometrie di scattering	19
1.3 Scattering da soluzioni diluite.....	23
1.3.1 Molecole sferiche	25
1.3.2 Molecole anisotrope	28
1.3.2.1 Molecole a simmetria cilindrica.....	28
1.3.2.2 Molecole lineari	32
2 Metodi sperimentali	37
2.1 Tecnica eterodina	38
2.2 Tecnica omodina	43
3 Trattazione sperimentale.....	47
3.1 Il campione.....	47
3.2 L'apparato sperimentale.....	50
3.3 Acquisizione e analisi dati	52

Conclusioni.....65

Bibliografia.....67

Introduzione

Lo studio in oggetto ha lo scopo di investigare la dinamica di un sistema colloidale carico (Laponite), tramite misure di scattering dinamico della luce.

Si prenderà in considerazione principalmente la luce diffusa dai gradi di libertà rotazionali e traslazionali, cioè quello che è noto come scattering di Rayleigh, la cui teoria base è stata sviluppata più di cinquanta anni fa da Rayleigh, Mie, Smoluchowski, Einstein e Debye.

Tramite l'elettrodinamica e la teoria della meccanica statistica dipendente dal tempo è possibile, analizzando le caratteristiche della luce diffusa, ottenere informazioni sulla struttura e sulla dinamica statistica del mezzo diffusore. Ciò è possibile in quanto la distribuzione in frequenza e in angolo, la polarizzazione e l'intensità della luce scatterata dipendono dalla dimensione, dalla forma e dalle interazioni molecolari del materiale. Infatti il campo elettrico della luce che incide sulla materia induce una polarizzazione oscillante agli elettroni delle molecole, le quali diventano quindi una sorgente di luce secondaria e diffondono a loro volta.

In particolare la tecnica sperimentale usata per lo studio del campione di Laponite alla concentrazione del 2% in acqua è detta *fotocorrelazione*. Questa tecnica consiste nell'analizzare la funzione di correlazione del campo (o dell'intensità) del fascio diffuso dal mezzo.

1 Trattazione teorica

1.1 Esperimenti di scattering della luce

In esperimenti di scattering della luce il campo incidente è abbastanza debole (piccole perturbazioni) da poter considerare che il sistema risponda linearmente ad esso. Il problema teorico principale risulta essere la descrizione della risposta a questo campo di un sistema, o, più precisamente, le variazioni del campo (shift in frequenza, cambiamenti di polarizzazione, ...) dovute a questa interazione con il sistema.

1.1.1 Funzione di correlazione

La teoria della risposta lineare rende possibile descrivere, tramite la funzione di correlazione dipendente dal tempo, come un sistema risponde ad un altro conoscendo come si comportano i singoli sistemi in assenza dell'interazione fra i due. Questo risulta possibile nell'ipotesi che le perturbazioni indotte dal campo diffuso siano piccole, cioè nell'ipotesi di campo debole.

Si consideri un'osservabile A dipendente da posizione e impulso di tutte le particelle del sistema. Muovendosi costantemente a causa dell'agitazione termica, le particelle cambiano posizione e impulso e fanno variare nel tempo l'osservabile A . Il moto descritto è governato dall'equazione di Newton (o dall'equazione di Schrödinger), ma il gran numero di particelle fa sì che la dipendenza dal tempo dell'osservabile A abbia un andamento fluttuante.

In generale la misura di un'osservabile è semplicemente una media temporale:

$$\bar{A}(t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t) \quad (1.1.1)$$

dove t_0 è l'istante iniziale della misura e T è il tempo sul quale si media. Questa media risulta significativa solo se T è grande rispetto al periodo delle fluttuazioni di A . L'esperimento ideale sarebbe quello in cui la media fosse eseguita su un tempo infinito:

$$\bar{A}(t_0, T) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t). \quad (1.1.2)$$

Assumendo che A sia una proprietà stazionaria del sistema si perde la dipendenza da t_0 , e la media può essere scritta come

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t). \quad (1.1.3)$$

In generale il valore di A sarà quindi diverso per due tempi t e $t+\tau$; i due valori differiranno tanto più quanto τ cresce, mentre saranno correlati per piccoli valori di τ . Una misura di tale correlazione è data dalla funzione di autocorrelazione di A :

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t) A(t+\tau). \quad (1.1.4)$$

Si supponga che l'asse dei tempi sia suddiviso in intervalli discreti Δt tali che $t=j\Delta t$, $\tau=n\Delta t$, $T=N\Delta t$ e $t+\tau=(j+n)\Delta t$; si supponga inoltre che l'osservabile A vari poco nell'intervallo Δt . Per la definizione di integrale le equazioni precedenti possono essere approssimate dalle

$$\langle A \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j$$

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j A_{j+n}.$$

Queste sommatorie diventano approssimazioni migliori delle medie temporali quando $\Delta t \rightarrow 0$. Esse contengono termini negativi che cancelleranno termini positivi, considerando invece $\langle A(0)A(0) \rangle$ tutti i termini sono positivi, infatti:

$$\sum_{j=1}^N A_j A_j = \sum_{j=1}^N A_j^2 \quad \text{con} \quad A_j^2 \geq 0.$$

Si ha quindi che

$$\langle A(0)^2 \rangle \geq \langle A(0)A(\tau) \rangle, \quad (1.1.5)$$

e cioè che il massimo della funzione di autocorrelazione è $\langle A(0)^2 \rangle$, valore dal quale può rimanere invariata, nel qual caso A è una costante del moto, oppure può decadere.

Per τ molto grandi i valori di $A(t)$ e $A(t+\tau)$ si decorrelano:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A(0) \rangle \langle A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2, \quad (1.1.6)$$

la funzione di autocorrelazione decade quindi dal valore massimo iniziale $\langle A^2 \rangle$ al valore $\langle A \rangle^2$, che è il suo minimo, tanto più velocemente quanto più rapide sono le fluttuazioni dell'osservabile A .

In molte applicazioni la funzione di autocorrelazione decade come un esponenziale:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 + (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \exp(-\tau/\tau_r) \quad (1.1.7)$$

dove τ_r è il *tempo di rilassamento* o *tempo di correlazione* della variabile A .

Definendo la deviazione di $A(t)$ dal suo valor medio come:

$$\delta A(t) \equiv A(t) - \langle A \rangle \quad (1.1.8)$$

è facile ottenere, dato che $\langle \delta A(t) \rangle = 0$, l'espressione semplificata

$$\langle \delta A(0) \delta A(\tau) \rangle = \langle A(0) A(\tau) \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (1.1.9)$$

da cui

$$\langle \delta A^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (1.1.10)$$

Combinando le equazioni (1.1.7), (1.1.8), (1.1.10) si ottiene:

$$\langle \delta A(0) \delta A(\tau) \rangle = \langle \delta A^2 \rangle \exp(-\tau/\tau_r), \quad (1.1.11)$$

si ha cioè che la funzione di correlazione delle fluttuazioni dell'osservabile ha una forma più semplice della funzione di correlazione dell'osservabile stessa, in quanto non è presente la parte $\langle A^2 \rangle$, invariante rispetto al tempo.

Al fine di caratterizzare la scala di tempo dei decadimenti delle correlazioni si può introdurre il parametro τ_c , detto *tempo di correlazione*:

$$\tau_c = \int_0^{\infty} d\tau \frac{\langle \delta A(0) \delta A(\tau) \rangle}{\langle \delta A^2 \rangle}. \quad (1.1.12)$$

Si nota che, per un decadimento esponenziale come quello descritto dalla (1.1.7),

$$\tau_c = \tau_r.$$

La funzione di autocorrelazione è quindi una misura dell'analogia fra due segnali $A(t)$ e $A(t+\tau)$. Quando $\tau=0$ questi due segnali sono completamente in fase fra loro e $\langle A(0) A(\tau) \rangle$ è grande; al crescere di τ i due segnali $A(t)$ e $A(t+\tau)$ vanno fuori fase e la funzione di autocorrelazione $\langle A(0) A(\tau) \rangle$ è piccola.

1.1.2 Densità spettrale

In esperimenti di scattering della luce si può misurare una variabile A in un periodo T facendo passare il segnale attraverso un filtro che selezionerà uno stretto range di frequenze della quantità $A_T(t)$. Il segnale filtrato viene quindi raccolto dal rilevatore che restituisce come output una quantità proporzionale a $|A_{TO}(t)|^2$, che verrà mediata sul tempo per dare come risultato finale $\langle |A_{TO}(t)|^2 \rangle_t$.

La $A(t)$ può essere espansa in serie di Fourier nell'intervallo $(-T/2, T/2)$:

$$A_T(t) = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_n A_n \exp(i\omega_n t) \quad (1.1.13)$$

L'azione del filtro può essere descritta inserendo nella sommatoria in (1.1.13) un fattore F_n che sarà 0 nel caso in cui la frequenza ω_n non passi attraverso il filtro e 1 altrimenti. Il segnale $A_T(t)$ viene quindi trasformato dal filtro in

$$A_{TO}(t) = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_n F_n A_n \exp(i\omega_n t). \quad (1.1.14)$$

Il segnale in uscita dal detector è proporzionale al modulo quadro di questa funzione, la cui media temporale nell'intervallo $(-T/2, T/2)$ sarà:

$$\langle |A_{TO}|^2 \rangle_T = \frac{1}{T} \sum_n F_n^2 |A_n|^2. \quad (1.1.15)$$

La funzione di autocorrelazione della variabile A può essere espressa come:

$$\langle A^*(t)A(t+\tau) \rangle = \frac{1}{T} \sum_n |A_n|^2 \exp(i\omega_n \tau). \quad (1.1.16)$$

Moltiplicando per $\exp(-i\omega_n \tau)$ e integrando su τ nell'intervallo $(-T/2, T/2)$ si ottiene:

$$|A_m|^2 = \int_{-T/2}^{T/2} d\tau \langle A^*(t)A(t+\tau) \rangle_T \exp(-i\omega_m t) = 2\pi I_A^T(\omega_m) \quad (1.1.17)$$

dove $I_A^T(\omega_m)$ è per definizione la densità spettrale della funzione di correlazione $\langle A^*(t)A(t+\tau) \rangle_T$. Si definisce infatti la densità spettrale $I_A(\omega)$ della funzione di correlazione $\langle A^*(0)A(t) \rangle$ come la sua trasformata di Fourier nel dominio delle frequenze:

$$I_A(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle A^*(0)A(t) \rangle. \quad (1.1.18)$$

La (1.1.15) diviene quindi grazie alla (1.1.17):

$$\langle |A_{TO}|^2 \rangle_T = \frac{2\pi}{T} \sum_n F_n^2 I_A^T(\omega_n). \quad (1.1.19)$$

La separazione fra due frequenze adiacenti è $\Delta\omega_n = \omega_{n+1} - \omega_n = 2\pi/T$ e quindi:

$$\langle |A_{TO}|^2 \rangle_T = \sum_n \Delta\omega_n F_n^2 I_A^T(\omega_n). \quad (1.1.20)$$

Nel limite $T \rightarrow \infty$ e $\Delta\omega_n \rightarrow 0$ la sommatoria in (1.1.20) può essere scritta come un integrale in $d\omega$:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle |A_{TO}|^2 \rangle_T = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega I_A(\omega) |F(\omega)|^2 \quad (1.1.21)$$

dove $|F(\omega)|^2$ è una funzione di filtro diversa da zero in un intervallo $\Delta\omega$ attorno alla frequenza ω_0 . Si ha quindi:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle |A_{TO}|^2 \rangle_T = I_A(\omega_0) \Delta\omega. \quad (1.1.22)$$

Selezionando dunque diversi valori di ω_0 e mediando sul tempo $|A_{TO}|^2$ si ottiene uno spettro completo della fluttuazione A . Ciò può essere interpretato considerando $I_A(\omega_0)\Delta\omega$ la quantità di $|A_T|^2$ passata attraverso il filtro, cioè la quantità di frequenza nell'intervallo $(\omega_0, \omega_0 + \Delta\omega)$.

In particolare, se $E_T(t)$ è il campo elettrico di un'onda di luce diffusa, il filtro è a banda stretta e il rivelatore risponde quadraticamente all'impulso (fotomoltiplicatore), si ha come output:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle |E_{TO}|^2 \rangle_T = I_E(\omega_0) \Delta\omega, \quad (1.1.23)$$

dove $I_E(\omega_0)$ è la densità spettrale della funzione di autocorrelazione del campo elettrico e ω_0 è definita dal filtro. Si può infine ottenere, selezionando tutte le frequenze, la densità spettrale come funzione della frequenza:

$$I_E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(i\omega\tau) \langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle, \quad (1.1.24)$$

e la funzione di correlazione temporale può essere determinata tramite una trasformazione secondo Fourier. Ciò significa che la quantità $I_E(\omega)$ misurata in un esperimento in cui sia adottata questa tecnica detta di filtraggio, e la funzione di correlazione $\langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle$ misurata con altra tecnica detta eterodina (vedi sezione 2.1) sono coppie di Fourier.

1.1.3 Area di coerenza

Il grado di coerenza di un'onda luminosa è una misura di quanto questa sia vicina a un'onda monocromatica pura di durata infinita, ovvero costituita da una sola componente di Fourier. Concetto di centrale importanza negli esperimenti di scattering della luce è l'*area di coerenza*. Molte onde non sono pienamente coerenti in quanto le fluttuazioni delle loro fasi e delle loro ampiezze variano in modo casuale nel tempo e nello spazio.

Riferendosi ad un tipico esperimento della luce, si assuma che ogni centro diffusore irradi luce incoerente. In un punto A del rivelatore l'intensità del campo elettrico risulterà quindi essere la somma dei contributi provenienti da ogni centro diffusore. Si consideri ora un punto B. Se B è molto vicino ad A il segnale in B risulterà essere coerente e pressoché identico a quello in A. Infatti se fosse A=B i due segnali sarebbero identici, aumentando invece la distanza tra A e B la coerenza tra i due segnali verrebbe meno. Si definisce *lunghezza di coerenza* l_c la distanza oltre la quale la funzione di correlazione spaziale dei campi elettrici dei segnali in A e B è decaduta in modo significativo.

Per ottenere una stima accettabile della distanza di coerenza in una dimensione, si calcola il campo elettrico nel punto A dello schermo, che sarà dato dalla somma dei campi irradiati da ogni singolo centro diffusore:

$$E(A) = \sum_i E(i),$$

alla stessa maniera si calcola il campo in B:

$$E(B) = \sum_i E'(i);$$

i due segnali ricevuti in A e in B, provenienti dallo stesso centro diffusore i , differiscono per un fattore di fase che dipende dalla differenza di cammino compiuta per raggiungere i due differenti punti. Si dimostra che la lunghezza di coerenza tra A e B è

$$l_c \approx \frac{\lambda}{\alpha}$$

dove α è l'angolo sotteso tra lo schermo e la sorgente e λ è la lunghezza d'onda media della radiazione.

Nel caso in cui la sorgente è tridimensionale e la superficie di osservazione piatta, si definisce l'*area di coerenza* come

$$A_{coh} \approx \frac{\lambda^2}{\Omega}$$

dove Ω è l'angolo solido sotteso fra la sorgente e il rivelatore.

1.2 Diffusione della luce

L'interesse di questo studio è basato sulle informazioni riguardo il sistema fisico in oggetto che possono essere estrapolate dallo spettro di scattering della luce. È quindi sufficiente una panoramica sulla teoria classica, i cui risultati, nella maggior parte dei casi, non si discostano troppo da quelli della teoria quantistica dei campi.

Si studierà quindi come la diffusione della luce dipenda dalle fluttuazioni della costante dielettrica del mezzo, provocate dalle continue rotazioni e traslazioni delle molecole. Questa visione semi-macroscopica fu per la prima volta introdotta da Einstein nel 1910.

1.2.1 Elettromagnetismo

Si consideri un'onda piana, monocromatica e polarizzata incidente su un mezzo non magnetico, non conduttore e non assorbente. Il campo incidente sarà quindi della forma

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = n_i E_0 \exp(\vec{k}_i \cdot \vec{r}), \quad (1.2.1)$$

mentre il mezzo avrà costante dielettrica locale pari a

$$\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \vec{I} + \delta\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t), \quad (1.2.2)$$

dove $\delta\vec{\varepsilon}$ è il tensore di fluttuazione della costante dielettrica.

In [1] si mostra come sia possibile esprimere il campo diffuso dal campione a grandi distanze R dal volume di scattering come

$$E_s(R,t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} \exp i k_f R \int_V d^3 r \exp i (\vec{q} \cdot \vec{r} - i \omega_f t) \left[\vec{n}_f \cdot \left[\vec{k}_f \times \left(\vec{k}_f \times (\delta \vec{\epsilon}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}_i) \right) \right] \right] \quad (1.2.3)$$

dove \vec{n}_f è la polarizzazione, \vec{k}_f il vettore d'onda, ω_f la frequenza e l'integrale è calcolato sul volume di scattering V . Il vettore \vec{q} è definito dalla differenza tra i vettori d'onda della luce incidente \vec{k}_i e della luce che raggiunge il rivelatore \vec{k}_f :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f.$$

L'angolo θ fra \vec{k}_i e \vec{k}_f è detto *angolo di scattering* (Figura 1.2.1).

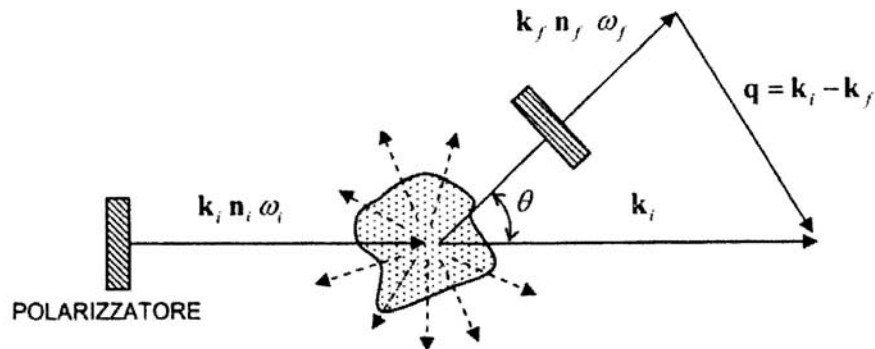


Figura 1.2.1: angolo di scattering

Assumendo che la lunghezza d'onda della luce vari in modo trascurabile nel processo di diffusione, si ha

$$|\vec{k}_i| \cong |\vec{k}_f|.$$

Applicando regole di trigonometria si ottiene la condizione di Bragg:

$$q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2}.$$

L'equazione (1.2.3) può essere espressa in funzione della trasformata di Fourier della fluttuazione della costante dielettrica

$$\delta\bar{\varepsilon}(\vec{q}, t) = \int_V d^3r \exp i\vec{q} \cdot \vec{r} \delta\varepsilon(\vec{r}, t)$$

come

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi R \varepsilon_0} \exp i(k_f R - \omega_i t) \left\{ \bar{n}_f \cdot \left[\bar{k}_f \times \bar{k}_f \times (\delta\bar{\varepsilon}(\vec{q}, t) \cdot \bar{n}_i) \right] \right\} \quad (1.2.4)$$

che può essere semplificata tramite le regole dei prodotti vettoriali* in

$$E_s(R, t) = \frac{-k_f^2 E_0}{4\pi R \varepsilon_0} \exp i(k_f R - \omega_i t) \delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, t) \quad (1.2.5)$$

dove

$$\delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, t) \equiv \bar{n}_f \cdot \delta\bar{\varepsilon}(\vec{q}, t) \cdot \bar{n}_i \quad (1.2.6)$$

è la componente del tensore fluttuazione della costante dielettrica tra le direzioni iniziale e finale della polarizzazione.

Si ottiene quindi che la funzione di correlazione del campo elettrico diffuso dipende dalla funzione di correlazione delle fluttuazioni della costante dielettrica:

$$\langle E_s^*(R, 0) E_s(R, t) \rangle = \frac{k_f^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2 \varepsilon_0^2} \langle \delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, 0) \delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, t) \rangle \exp(-i\omega_i t) \quad (1.2.7)$$

* $\bar{A} \times (\bar{B} \times \bar{C}) = \bar{B}(\bar{A} \cdot \bar{C}) - \bar{C}(\bar{A} \cdot \bar{B})$

dalla quale si può ottenere la densità spettrale trasformando secondo Fourier:

$$I_{if}(\vec{q}, \omega_f, R) = \left[\frac{k_f^4 I_0}{16\pi^2 R^2 \varepsilon_0^2} \right] \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, 0) \delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, t) \rangle \exp[i(\omega_f - \omega_i)t] \quad (1.2.8)$$

dove $I_0 \equiv |E_0|^2$.

Nella (1.2.8) si nota la dipendenza di I_{if} da λ^{-4} che spiega la maggiore efficienza di esperimenti di scattering della luce effettuati con luce visibile piuttosto che con luce infrarossa; inoltre la proporzionalità con R^{-2} rivela l'attenuazione tipica di un'onda sferica; si nota infine che I_{if} dipende da ω_i e ω_f solo tramite la loro differenza $\omega \equiv \omega_i - \omega_f$ che risulta diversa da zero solo se $\delta\varepsilon(\vec{q}, t)$ varia nel tempo, quindi, nel caso in cui ci sia indipendenza dal tempo, la frequenza dell'onda scatterata risulterà identica a quella incidente.

La densità spettrale della luce diffusa è quindi:

$$I_{if}(\vec{q}, \omega_f, R) \propto I_{if}^\varepsilon(\vec{q}, \omega) \quad (1.2.9)$$

dove

$$I_{if}^\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \delta\varepsilon_{if}^*(\vec{q}, 0) \delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, t) \rangle$$

è la densità spettrale delle fluttuazioni della costante dielettrica, e la costante di

proporzionalità è $A = \frac{k_f^4 I_0}{16\pi^2 R^2 \varepsilon_0^2}$.

Si è così mostrato chiaramente che sono proprio le fluttuazioni della costante dielettrica di vettore d'onda \vec{q} e frequenza ω a provocare la diffusione e il relativo cambiamento di vettore d'onda \vec{q} e frequenza ω della luce incidente.

1.2.2 Approccio molecolare alla diffusione della luce

La luce incidente su una singola molecola, di polarizzabilità anisotropa definita dal tensore di polarizzabilità $\bar{\alpha}$, induce un momento di dipolo $\bar{\mu}(t) = \bar{\alpha} \cdot \bar{E}(t)$ variabile nel tempo che, in accordo con la teoria classica, emette radiazione elettromagnetica.

Definendo la componente del tensore di polarizzabilità molecolare tra le direzioni \bar{n}_i e \bar{n}_f come $\alpha_{if}(t) = \bar{n}_f \cdot \bar{\alpha}(t) \cdot \bar{n}_i$, il campo elettrico della luce diffusa al detector sarà proporzionale a $\alpha_{if}(t) \exp[i\bar{q} \cdot \bar{r}(t)]$, dove $\bar{r}(t)$ è la posizione del centro di massa della molecola al tempo t e \bar{q} è il vettore di scattering. Il termine $\alpha_{if}(t)$ varierà nel tempo descrivendo le rotazioni e le vibrazioni della molecola, mentre il termine $\exp[i\bar{q} \cdot \bar{r}(t)]$ è dovuto alle sue traslazioni.

Assumendo che l'accoppiamento elettronico delle molecole è debole, cioè che gli stati elettronici di una molecola non sono perturbati sensibilmente dalle molecole vicine, la luce diffusa dalle molecole contenute nel volume illuminato sarà data dalla sovrapposizione delle ampiezze diffuse da ogni singola molecola. Il campo diffuso sarà quindi proporzionale ad una somma di termini

$$\sum_j \alpha_{if}^j(t) \exp i\bar{q} \cdot \bar{r}_j(t)$$

dove l'apice indica che la somma è da intendersi esclusivamente sulle molecole contenute nel volume illuminato.

La densità spettrale del campo diffuso sarà quindi proporzionale a:

$$I_{if}^\alpha(\bar{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) I_{if}^\alpha(\bar{q}, t) \quad (1.2.10)$$

dove

$$I_{if}^\alpha(\bar{q}, t) = \langle \delta\alpha_{if}^*(\bar{q}, 0) \delta\alpha_{if}(\bar{q}, t) \rangle,$$

e

$$\delta\alpha_{if}(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \alpha_{if}^j(t) \exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t) \quad (1.2.11)$$

è la componente spaziale di Fourier della densità di polarizzabilità

$$\delta\alpha_{if}(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N \alpha_{if}^j(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)). \quad (1.2.12)$$

Questa teoria molecolare è ovviamente una approssimazione in quanto non tiene conto della distorsione della distribuzione di carica delle molecole dovuta alle collisioni fra molecole. Queste distorsioni durano per il tempo necessario alla molecola ad attraversare il range effettivo dell'interazione intermolecolare, che è dell'ordine di 10^{-13} secondi. Quindi la (1.2.10) non tiene conto dei fenomeni veloci che sono noti con il nome di *scattering indotto da collisioni*.

1.2.3 Geometrie di scattering

Nonostante le espressioni delle sezioni precedenti siano state scritte in una notazione tensoriale indipendente da sistemi di riferimento, è utile, per diverse applicazioni fare riferimento a geometrie di scattering convenzionali.

Il piano individuato dai vettori d'onda iniziale e finale è detto *piano di scattering*. In relazione ad esso verranno definite le geometrie:

- Geometria I: il piano di scattering è il piano xz , l'angolo (k_i, k_f) è l'angolo di scattering e il vettore di scattering q è antiparallelo all'asse z (Figura 1.2.2). Viene utilizzata in relazione alla teoria macroscopica della diffusione della luce.
- Geometria II: il piano di scattering è il piano xy , l'angolo (k_i, k_f) è l'angolo di scattering e il vettore di scattering q non giace lungo nessun asse particolare (Figura 1.2.3). Viene utilizzata preferibilmente in relazione alla teoria molecolare.

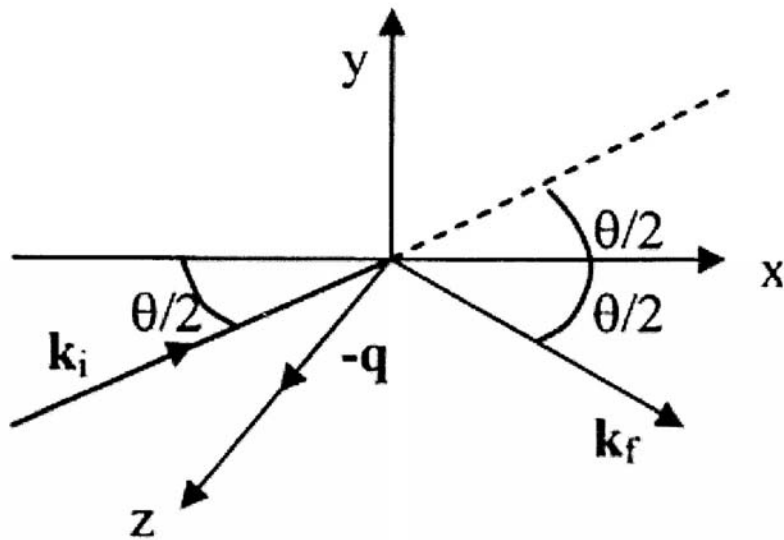


Figura 1.2.2: geometria I

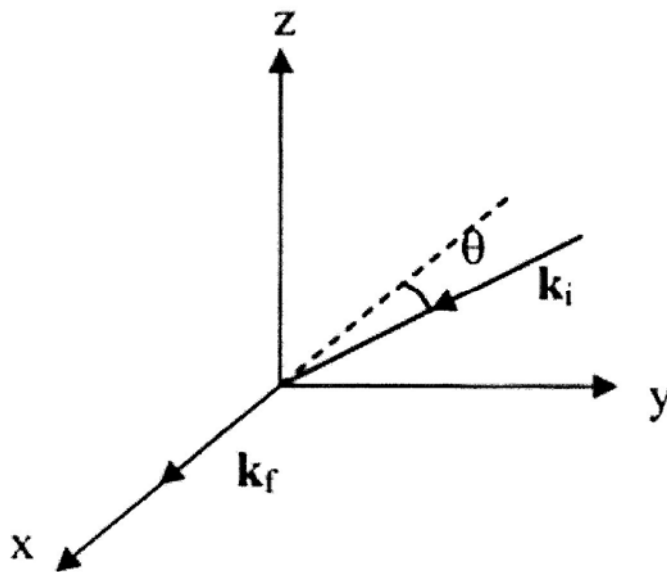


Figura 1.2.3: geometria II

Si possono definire quattro distinte polarizzazioni rispetto al piano di scattering, al variare delle quali si misureranno valori diversi dell'intensità della luce diffusa (Figura 1.2.4).

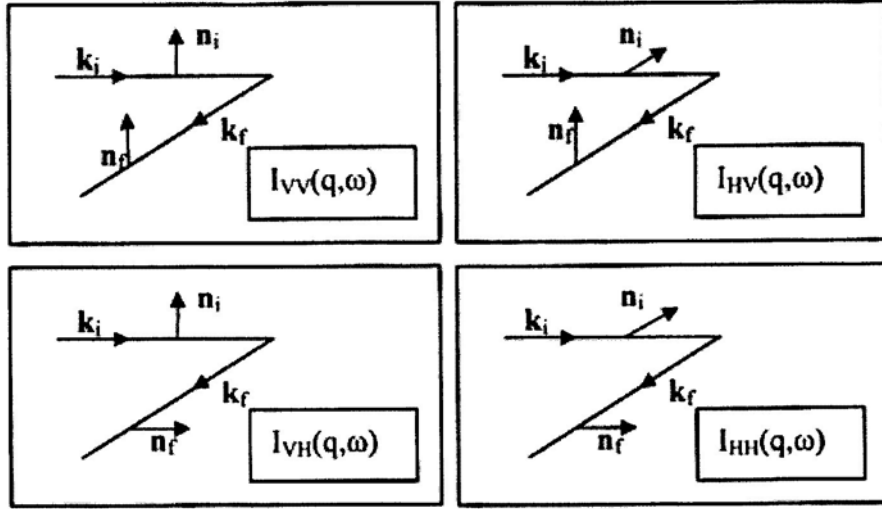


Figura 1.2.4: direzioni di polarizzazione

Le componenti della fluttuazione della costante dielettrica (o della fluttuazione della polarizzabilità) responsabili dell'intensità diffusa in ciascuna configurazione, in termini dei sistemi di riferimento definiti dalle geometrie I e II, sono riportate di seguito in funzione dei valori delle proiezioni della fluttuazione della costante dielettrica sugli assi cartesiani xyz :

per la geometria I:

$$\begin{aligned}
 \delta\epsilon_{VV}(\bar{q}, t) &= \delta\epsilon_{yy}(\bar{q}, t) \\
 \delta\epsilon_{VH}(\bar{q}, t) &= \delta\epsilon_{yx}(\bar{q}, t)\sin(\theta/2) - \delta\epsilon_{yz}(\bar{q}, t)\cos(\theta/2) \\
 \delta\epsilon_{HV}(\bar{q}, t) &= \delta\epsilon_{xy}(\bar{q}, t)\sin(\theta/2) + \delta\epsilon_{zy}(\bar{q}, t)\cos(\theta/2) \\
 \delta\epsilon_{HH}(\bar{q}, t) &= \delta\epsilon_{xx}(\bar{q}, t)\sin^2(\theta/2) - \delta\epsilon_{zz}(\bar{q}, t)\cos^2(\theta/2) \\
 &\quad + [\delta\epsilon_{zx}(\bar{q}, t) - \delta\epsilon_{xz}(\bar{q}, t)]\sin(\theta/2)\cos(\theta/2)
 \end{aligned} \tag{1.2.13}$$

per la geometria II:

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_{VV}(\vec{q}, t) &= \delta\varepsilon_{zz}(\vec{q}, t) \\ \delta\varepsilon_{VH}(\vec{q}, t) &= \delta\varepsilon_{zy}(\vec{q}, t) \\ \delta\varepsilon_{HV}(\vec{q}, t) &= \delta\varepsilon_{xy}(\vec{q}, t)\sin\theta + \delta\varepsilon_{yz}(\vec{q}, t)\cos\theta \\ \delta\varepsilon_{HH}(\vec{q}, t) &= \delta\varepsilon_{xy}(\vec{q}, t)\sin\theta + \delta\varepsilon_{yy}(\vec{q}, t)\cos\theta\end{aligned}\tag{1.2.14}$$

I pedici V e H corrispondono alle direzioni orizzontale e verticale rispetto al piano di scattering. L'intensità I_{VV} è detta componente *polarizzata*, mentre le I_{VH} e la I_{HV} sono le componenti *depolarizzate*. Verrà in seguito specificato come lo studio di tali componenti riesca a dare informazioni sui gradi di libertà delle molecole del mezzo diffusore.

1.3 Scattering da soluzioni diluite

L'intensità e la direzione del momento di dipolo indotto dalla radiazione sulle molecole dipendono, in generale, dall'orientazione delle molecole stesse rispetto al campo elettrico incidente.

Le componenti del momento di dipolo indotto in una molecola sono date da

$$\begin{aligned}\mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z\end{aligned}\tag{1.3.1}$$

dove $\alpha_{xx}, \dots, \alpha_{zz}$ sono le componenti del tensore polarizzabilità α , riferite a un sistema di riferimento (x, y, z) fissato nel laboratorio, ed E_x, E_y, E_z sono le componenti del campo elettrico applicato.

Le equazioni (1.3.1) si possono anche esprimere in forma matriciale:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{E}$$

dove $\boldsymbol{\mu}$ ed \boldsymbol{E} sono vettori colonna, ed $\boldsymbol{\alpha}$ è una matrice.

Nel caso in cui si trattino molecole sferiche, il momento di dipolo indotto sarà parallelo al campo elettrico applicato:

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \boldsymbol{E}$$

dove α è una quantità scalare. Un confronto con le (1.3.1) mostra chiaramente che per molecole sferiche si ha $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha$, e tutte le componenti diagonali della polarizzabilità sono nulle. In componenti si può esprimere come

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (1.3.2)$$

dove $\delta_{\alpha\beta}$ è una delta di Kronecker.

Se si considerano invece molecole anisotrope si ha che le molecole si riorientano costantemente e quindi l'intensità e la direzione del momento di dipolo indotto fluttuano. Questo implica un cambiamento della polarizzazione e dell'intensità del campo elettrico relativi alla luce emessa dal momento di dipolo fluttuante indotto. La polarizzabilità di un sistema contenente molecole non sferiche non sarà quindi uno scalare, ma un tensore con elementi non nulli fuori dalla diagonale.

Quando cioè questo tipo di molecole sono poste in presenza di un campo elettrico, le componenti del momento di dipolo indotto dal campo

$$\mu_{\alpha} = \alpha_{\alpha\beta} E_{\beta}$$

non saranno in generale parallele al campo applicato.

È sempre possibile, però, trovare un sistema di riferimento tale che il tensore di polarizzabilità risulti diagonale in questa base. Questi assi coordinati vengono chiamati *assi principali* e definiscono il cosiddetto *ellissoide di polarizzabilità*, che ha la stessa simmetria della distribuzione di carica. Se gli assi principali sono uguali si è in presenza di un sistema a simmetria sferica, e quindi polarizzabilità isotropa, altrimenti il sistema in oggetto ha polarizzabilità anisotropa.

La funzione di correlazione temporale che si usa studiando lo scattering della luce:

$$I_{if}^{\alpha}(\bar{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} I_{if}^{\alpha}(\bar{q}, t) dt \quad (1.3.3)$$

include la polarizzabilità molecolare definita nella sezione 1.2.2 attraverso la quantità

$$\alpha_{if} = \mathbf{n}_i \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{n}_f = (n_i)_{\alpha} \alpha_{\alpha\beta} (n_f)_{\beta} \quad (1.3.4)$$

dove indici ripetuti si sommano.

1.3.1 Molecole sferiche

Tramite la (1.3.2) la (1.3.4) diventa quindi

$$\alpha_{if} = (n_i)_\alpha \alpha \delta_{\alpha\beta} (n_f)_\beta = \alpha (n_i)_\alpha (n_f)_\alpha. \quad (1.3.5)$$

Dato che indici ripetuti si sommano segue che

$$(n_i)_\alpha (n_f)_\beta = \sum_{\alpha=1}^3 (n_i)_\alpha (n_f)_\beta = n_i \cdot n_f \quad (1.3.6)$$

e per molecole sferiche

$$\alpha_{if} = (n_i \cdot n_f) \alpha. \quad (1.3.7)$$

Dalla (1.3.7) si ottiene per la componente spaziale di Fourier della densità di polarizzabilità (vedi sezione 1.2.2)

$$\delta\alpha_{if}(\vec{q}, t) = (n_i \cdot n_f) \alpha \sum_{j=1}^N \exp i[\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)] \quad (1.3.8)$$

dove la sommatoria primata è da intendersi estesa esclusivamente alle particelle contenute nel volume illuminato.

La funzione di correlazione del campo diffuso

$$F(t) = \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle \quad (1.3.9)$$

diverrà grazie alla (1.3.8)

$$F(\vec{q}, t) = \langle \psi^*(\vec{q}, 0) \psi(\vec{q}, t) \rangle, \quad (1.3.10)$$

dove

$$\psi(\vec{q}, t) \equiv \sum_{j=1}^N \exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t). \quad (1.3.11)$$

Dato che la sommatoria è estesa alle sole particelle contenute nel volume illuminato e considerando la densità di particelle come $\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 + \delta\rho(\vec{r}, t)$ dove $\delta\rho$ è la fluttuazione della densità numerica, si può scrivere:

$$\psi(\vec{q}, t) = \int_V d^3r \delta\rho(\vec{r}, t) \exp i\vec{q} \cdot \vec{r} = \delta\rho(\vec{q}, t) \quad (1.3.12)$$

che equivale a dire che la $\psi(\vec{q}, t)$ è uguale alla trasformata di Fourier della fluttuazione della densità numerica.

Si può introdurre il parametro

$$b_j(t) = \begin{cases} 1 & j \in V \\ 0 & j \notin V \end{cases}$$

da cui

$$\psi(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N b_j(t) \exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t) \quad (1.3.13)$$

dove la sommatoria è da intendersi ora su tutte le particelle, e non solo su quelle all'interno del volume di scattering.

Per molecole sferiche si trova che le tre differenti direzioni di polarizzazione (vedi sezione 1.2.3) risultano essere:

$$\begin{aligned}
 I_{VV}(\bar{q}, t) &= \alpha^2 F_1(\bar{q}, t) \\
 I_{VH}(\bar{q}, t) &= I_{HV}(\bar{q}, t) = 0 \\
 I_{HH}(\bar{q}, t) &= \cos^2 \mathcal{G} I_{VV}(\bar{q}, t)
 \end{aligned}
 \tag{1.3.14}$$

Come si vede nella seconda delle (1.3.14) ci si aspetta che la luce diffusa da molecole sferiche non sia mai depolarizzata.

In una soluzione di macromolecole tipicamente la polarizzabilità delle molecole del solvente è molto minore di quella delle macromolecole, per cui si può affermare che queste ultime sono dei centri scatteratori molto efficienti rispetto alle molecole del solvente; inoltre le macromolecole si muovono molto più lentamente e producono sul detector un campo fluttuante che, su scale molto più lente di quelle del solvente, rende possibile separare temporalmente il moto delle macromolecole da quello delle molecole del solvente. Si può quindi affermare che le macromolecole dominano il comportamento a tempi lunghi di F , per cui nella (1.3.13) la somma è da intendersi estesa esclusivamente alle macromolecole e $r_j(t)$ è la posizione del centro di massa della macromolecola j all'istante t .

Nel caso in cui la soluzione considerata sia sufficientemente diluita, le macromolecole si scontreranno una con l'altra abbastanza raramente da considerare le loro posizioni statisticamente indipendenti*, e sarà quindi possibile semplificare la (1.3.10) con:

$$F(\bar{q}, t) = \left\langle \sum_{j=1}^N b_j(0) b_j(t) \exp i q \cdot [\bar{r}_j(t) - \bar{r}_j(0)] \right\rangle.
 \tag{1.3.15}$$

* Per due variabili statisticamente indipendenti si ha che: $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$; dato che per $q \neq 0$ $\langle \exp i q \cdot r_j(t) \rangle = \delta(q) = 0$, ne segue che per $j \neq 1$ $\langle \exp -i q \cdot r_j(0) \exp i q \cdot r_l(t) \rangle = 0$

1.3.2 Molecole anisotrope

Considerando sistemi diluiti, assumendo quindi l'indipendenza statistica dei moti molecolari, la (1.3.15) diviene

$$I_{if}^{\alpha}(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle F_S(\vec{q}, t) \quad (1.3.16)$$

dato che la funzione di correlazione $\langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle$ è uguale per ogni molecola equivalente del sistema si ha che la (1.3.16.) diviene:

$$I_{if}^{\alpha}(\vec{q}, t) = \langle N \rangle \langle \alpha_{if}(0) \alpha_{if}(t) \rangle F_S(\vec{q}, t). \quad (1.3.17)$$

La funzione di correlazione $\langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle$ varierà al variare dell'orientazione nello spazio delle molecole, mentre la dipendenza da q è contenuta tutta nel fattore traslazionale $F_S(\vec{q}, t)$.

Verranno di seguito trattati due casi particolari di diffusione della luce:

- Soluzioni di molecole a simmetria cilindrica
- Soluzioni di molecole lineari

1.3.2.1 Molecole a simmetria cilindrica

Nel caso in cui si considerino soluzioni diluite di molecole a simmetria cilindrica, per calcolare la quantità $\langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle$ è necessario ricavare le relazioni geometriche che permettono di esprimere le componenti del tensore di polarizzabilità nel sistema di riferimento del laboratorio, in termini delle componenti nel sistema di riferimento della molecola.

Adottando la geometria II introdotta nella sezione 1.2.3 si ha che il vettore \vec{k}_i giace nel piano xy , e \vec{k}_f è fissato lungo l'asse x del sistema di riferimento fisso nel laboratorio.

Polarizzatore e analizzatore selezionano quindi le componenti del campo elettrico diffuso tali che $\vec{n}_i = \vec{n}_f = \hat{z}$, per ricavare $I_{VV}^\alpha(\vec{q}, t)$, oppure selezionano le componenti tali che $\vec{n}_i = \hat{z}$; $\vec{n}_f = \hat{y}$, per ricavare $I_{VH}^\alpha(\vec{q}, t)$:

$$I_{VV}^\alpha(\vec{q}, t) = \langle N \rangle \langle \alpha_{zz}(0) \alpha_{zz}(t) \rangle F_S(\vec{q}, t) \quad (1.3.18)$$

$$I_{VH}^\alpha(\vec{q}, t) = \langle N \rangle \langle \alpha_{yz}(0) \alpha_{yz}(t) \rangle F_S(\vec{q}, t).$$

La componente $\alpha_{zz}(t)$, nel sistema di riferimento del laboratorio, può essere interpretata come la componente z del momento di dipolo indotto sulla molecola da un campo unitario diretto nella direzione z . Ne segue che, dato che $\mu = \alpha \cdot \hat{z}$,

$$\mu_z = \hat{z} \cdot \vec{\mu} = \hat{z} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{z}$$

e analogamente per $\alpha_{yz}(t)$.

Per definire completamente l'orientazione del cilindro si devono definire due vettori perpendicolari unitari in un piano perpendicolare all'asse del cilindro. Si scelgono per comodità dei vettori tali che uno (l'asse y') giaccia nel piano formato dall'asse di simmetria del cilindro (l'asse x') e l'asse z del sistema di riferimento fissato nel laboratorio, e l'altro (l'asse z') è scelto perpendicolare a questo piano (Figura 1.3.1).

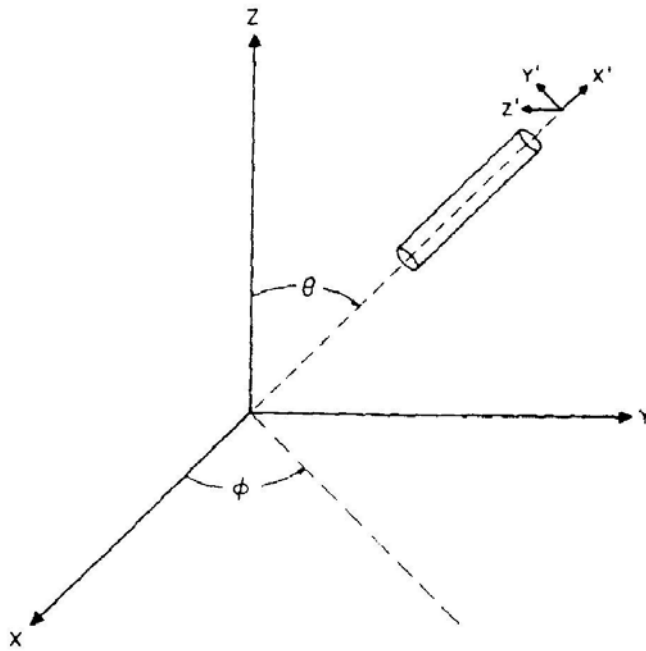


Figura 1.3.1: sistema di riferimento nel caso di molecole a simmetria cilindrica

Si possono dunque ignorare le rotazioni rispetto l'asse x' , in quanto la molecola gode di simmetria rispetto ad esse.

Le proiezioni di \hat{z} e \hat{y} lungo gli assi x', y', z' risulteranno

$$\hat{z} = \begin{pmatrix} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \hat{y} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \sin \varphi \\ -\cos \vartheta \sin \varphi \\ -\cos \varphi \end{pmatrix}$$

da cui

$$\alpha_{zz} = (\cos \vartheta, \sin \vartheta, 0) \begin{pmatrix} \alpha_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha_{//} \cos^2 \vartheta + \alpha_{\perp} \sin^2 \vartheta$$

e

$$\alpha_{yz} = (\sin \vartheta \sin \varphi, \quad -\cos \vartheta \sin \varphi, \quad -\cos \varphi) \begin{pmatrix} \alpha_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \\ 0 \end{pmatrix} =$$

$$= (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$$

Queste componenti possono essere espresse in termini delle armoniche sferiche del secondo ordine $Y_{2,m}(\vartheta, \varphi)$ * ottenendo:

$$\alpha_{zz} = \alpha + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} \beta Y_{2,0}(\vartheta, \varphi) \tag{1.3.19}$$

$$\alpha_{yz} = i \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \beta [Y_{2,1}(\vartheta, \varphi) + Y_{2,-1}(\vartheta, \varphi)]$$

dove sono stati introdotti i due parametri

$$\alpha \equiv \frac{1}{3} (\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}) \tag{1.3.20}$$

$$\beta \equiv (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}).$$

α è un terzo della traccia del tensore di polarizzabilità e viene detto la *parte isotropa* del tensore, in quanto indipendente dall'orientazione della molecola; β invece è una misura dell'anisotropia della molecola, e viene quindi detto *anisotropia ottica*. Nel caso limite, già trattato, di molecole sferiche si ha $\alpha_{//} = \alpha_{\perp}$ e dunque $\beta = 0$.

Sostituendo quanto ricavato nelle (1.3.18) si ottiene:

* $Y_{2,0}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$; $Y_{2,\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \exp \pm i \varphi$

$$\begin{aligned}
I_{VV}^{\alpha}(\bar{q}, t) &= \langle N \rangle \left[\alpha^2 F_S(\bar{q}, t) + \frac{16\pi}{45} \beta^2 F_{2,0}^{(2)}(t) F_S(\bar{q}, t) \right] \\
I_{VH}^{\alpha}(\bar{q}, t) &= \langle N \rangle \frac{2\pi}{15} \beta^2 \left[F_{1,1}^{(2)}(t) + F_{1,-1}^{(2)}(t) + F_{-1,1}^{(2)}(t) + F_{-1,-1}^{(2)}(t) \right] F_S(\bar{q}, t)
\end{aligned}
\tag{1.3.21}$$

dove le

$$F_{m,m}^{(l)} \equiv \langle Y_{lm}^*(\vartheta(0)\varphi(0)) Y_{lm}(\vartheta(t)\varphi(t)) \rangle \tag{1.3.22}$$

sono funzioni di correlazione che portano l'informazione di come gli angoli $\vartheta(t)$ e $\varphi(t)$ rappresentano il variare nel tempo dell'orientazione dell'asse di simmetria.

1.3.2.2 Molecole lineari

Nel caso in cui si considerino soluzioni diluite di molecole lineari, l'orientazione della bacchetta può essere identificata da un vettore unitario \vec{u} diretto lungo l'asse della molecola. L'orientazione del vettore \vec{u} può essere dunque rappresentata da un punto su una sfera di raggio unitario, sulla quale eseguirà un moto casuale dovuto alle continue collisioni e relative riorientazioni.

Seguendo il modello sviluppato da Debye, secondo il quale le collisioni all'interno di un liquido sono talmente frequenti da permettere alla molecola solo rotazioni di piccoli angoli prima di subire una collisione capace di darle una nuova orientazione, e considerando che l'insieme di molecole diffondono semplicemente sulla superficie della sfera, si può scrivere l'equazione che governa il moto di diffusione rotazionale:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\vec{r}, t) \tag{1.3.23}$$

dove $c(\bar{r}, t)$ è la densità di bacchette nel punto $\bar{r} = \bar{u}$ sulla superficie della sfera unitaria al tempo t . Scrivendo la (1.3.23) in coordinate polari (r, ϑ, φ) , e fissando $|\bar{r}| = 1$ si ottiene l'equazione di diffusione rotazionale:

$$\frac{\partial c(\bar{r}, t)}{\partial t} = \Theta \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left[\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] c(\bar{r}, t) \quad (1.3.24)$$

dove Θ è il *coefficiente di diffusione rotazionale*. In quest'ultima equazione si riconosce l'espressione dell'operatore momento angolare orbitale adimensionale*, che permette di semplificare notevolmente l'equazione di diffusione rotazionale:

$$\frac{\partial c(\bar{r}, t)}{\partial t} = -\Theta \hat{I}^2 c(\bar{r}, t), \quad (1.3.25)$$

la soluzione della quale risulta essere formalmente:

$$c(\bar{u}, t) = \exp(-t\Theta \hat{I}^2) c(\bar{u}, 0) \quad (1.3.26)$$

dove \hat{I}^2 agisce solo su \bar{u} . La soluzione particolare della (1.3.25) che si ottiene imponendo le condizioni iniziali e utilizzando la relazione di chiusura valida per le armoniche sferiche è:

$$c(\bar{u}, 0) = \delta(\bar{u} - \bar{u}_0) = \sum_{l,m} Y_{lm}(\bar{u}_0) Y_{lm}^*(\bar{u})$$

da cui:

* $\hat{I}^2 Y_{lm}(\bar{u}) = l(l+1) Y_{lm}(\bar{u})$ con $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$

$\hat{I}_z Y_{lm}(\bar{u}) = m_l Y_{lm}(\bar{u})$ con $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$

$$c(\bar{u}, t) = \exp(-t\Theta\hat{I}^2) \sum_{lm} Y_{lm}(\bar{u}_0) Y_{lm}^*(\bar{u}) \quad (1.3.27)$$

e per le proprietà delle armoniche sferiche:

$$c(\bar{u}, t) = \sum_{lm} \exp[-l(l+1)\Theta t] Y_{lm}^*(\bar{u}) Y_{lm}(\bar{u}_0). \quad (1.3.28)$$

Questa soluzione particolare dell'equazione della diffusione può essere interpretata come la probabilità di transizione; la densità di probabilità per una bacchetta con orientazione iniziale \bar{u}_0 , di avere un'orientazione \bar{u} all'istante t sarà quindi data da

$$K_S(\bar{u}, t | \bar{u}_0, 0) = \sum_{lm} Y_{lm}(\bar{u}_0) Y_{lm}^*(\bar{u}) \exp(-l(l+1)\Theta t). \quad (1.3.29)$$

La funzione di correlazione richiesta in esperimenti di scattering della luce è dunque della forma:

$$\langle Y_{l'm'}^*(\bar{u}(0)) Y_{lm}(\bar{u}(t)) \rangle = \int d^2u_0 \int d^2u Y_{lm}(\bar{u}) G_S(\bar{u}, t; \bar{u}_0, 0) Y_{l'm'}^*(\bar{u}_0) \quad (1.3.30)$$

dove $G_S(\bar{u}, t; \bar{u}_0, 0) d^2u_0 d^2u$ rappresenta la probabilità di trovare una bacchetta con orientazione iniziale \bar{u}_0 in d^2u_0 , e \bar{u} in d^2u al tempo t .

G_S può essere espresso in termini di K_S e della funzione di distribuzione della probabilità dell'orientazione iniziale $p(\bar{u}_0)$ come

$$G_S(\bar{u}, t; \bar{u}_0, 0) = K_S(\bar{u}, t; \bar{u}_0, 0) p(\bar{u}_0). \quad (1.3.31)$$

In un insieme di molecole lineari ci si aspetta, all'equilibrio, una distribuzione uniforme delle orientazioni delle bacchette, tale che $p(\vec{u}_0) = 1/4\pi$.

Combinando allora le (1.3.29), (1.3.30), e (1.3.31), e utilizzando la proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche, si ottiene:

$$\langle Y_{l,m'}^*(\vec{u}(0)) Y_{lm}(\vec{u}(t)) \rangle = F_l(t) \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (1.3.32)$$

dove $F_l(t) = 1/4\pi \exp(-l(l+1)\Theta t)$.

La funzione di correlazione (1.3.22) diviene quindi:

$$F_{mm'}^{(2)} = F_2(t) \delta_{m,m'} = \frac{1}{4\pi} \exp(-6\Theta t \delta_{m,m'}). \quad (1.3.33)$$

2 Metodi sperimentali

In un esperimento di fotocorrelazione, un fascio di luce incide sul campione e la luce diffusa in una data direzione viene analizzata da un fotomoltiplicatore che restituisce in uscita un segnale che passa a un correlatore; quest'ultimo calcola la funzione di correlazione del campo o dell'intensità diffusa. Il metodo di rilevazione segue una legge quadratica in quanto il segnale è proporzionale al quadrato del campo. Il correlatore che analizza tale segnale restituirà quindi informazioni relative alla funzione di correlazione dell'intensità del campo incidente sulla superficie del rivelatore:

$$\langle i(t)i(0) \rangle \propto \langle |E(t)|^2 |E(0)|^2 \rangle$$

Il metodo di analisi impiegato in un particolare esperimento dipende dalla scala dei tempi relativi alle fluttuazioni dovute al movimento dei centri scatteratori. La tecnica di filtraggio è usata nel caso di una dinamica molecolare veloce, cioè per scale di tempi più veloci di 10^{-6} secondi. Per scale di tempi maggiori, come nel caso in esame, si adottano invece due tecniche differenti: il metodo eterodino e il metodo omodino.

2.1 Tecnica eterodina

Nel metodo eterodino una parte del fascio di luce proveniente dal laser (oscillatore locale) viene aggiunto al fascio di luce scatterata (vedi Figura 2.1.1).

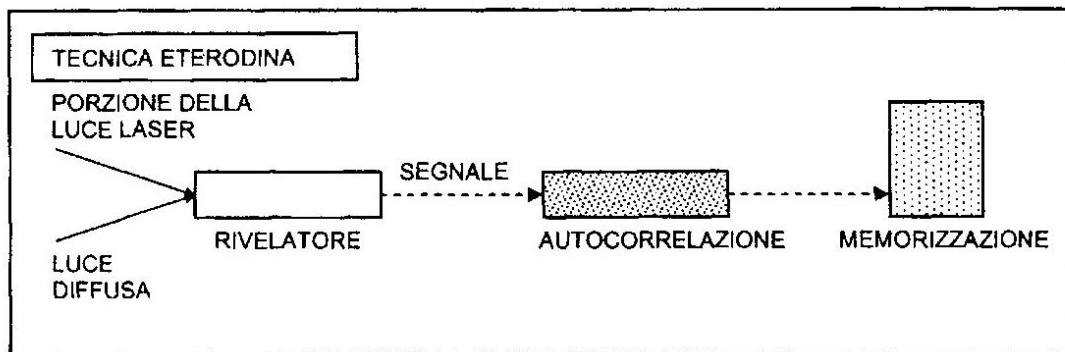


Figura 2.1.1: tecnica eterodina

La funzione di correlazione eterodina è definita come la funzione di correlazione del campo diffuso:

$$I_1(t) = \langle E_s^*(0)E_s(t) \rangle . \quad (2.1.1)$$

Nel caso in cui sia possibile dividere il volume di scattering in sottoregioni statisticamente indipendenti, in modo da poter esprimere il campo diffuso come somma dei campi diffusi da ogni singola sottoregione (approssimazione gaussiana), cioè se nel volume di scattering è presente un gran numero di molecole il cui contributo di diffusione si va a sommare al campo diffuso totale, il decadimento della funzione di correlazione può essere considerato avere un andamento esponenziale del tipo

$$I_1(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ete}}\right). \quad (2.1.2)$$

La funzione di correlazione eterodina per soluzioni diluite di macromolecole è proporzionale alla funzione di correlazione (1.3.15):

$$F(\bar{q}, t) = \left\langle \sum_{j=1}^N b_j(0) b_j(t) \exp i q \cdot [\bar{r}_j(t) - \bar{r}_j(0)] \right\rangle.$$

Per quantificare le scale dei tempi caratteristiche del decadimento di tale funzione è necessario considerare ognuno dei fattori contenuti nella $F(\bar{q}, t)$. Le uniche particelle che contribuiscono a $F(\bar{q}, t)$ sono quelle che inizialmente si trovano nel volume illuminato V , cioè quelle per le quali $b_j(0) = 1$. Il prodotto $b_j(0) b_j(t)$ passa dal valore iniziale 1 al valore 0 quando la particella j lascia V . Quindi la scala di tempo della variazione $b_j(0) b_j(t)$ è data dal tempo che una macromolecola j impiega a percorrere una distanza L caratteristica delle dimensioni del volume di scattering (tipicamente meno di 1 mm). Questo tempo risulta essere pari al tempo caratteristico del moto diffusivo $\tau = L^2/D$, dove D è il coefficiente di diffusione delle particelle. L'esponenziale si scosta considerevolmente dal valore unitario solo per tempi tali che lo spostamento $r_j(t) - r_j(0)$ diventa confrontabile con la lunghezza q^{-1} , cioè avviene in un tempo $\tau_{ete} = (q^2 D)^{-1}$. Confrontando le due scale di tempo si ottiene:

$$\frac{\tau}{\tau_{ete}} = (qL)^2 \sim 10^{-6}$$

dove sono stati considerati valori tipici di L e q in un esperimento di diffusione della luce.

Poiché il termine $b_j(0) b_j(t)$ varia molto più lentamente rispetto all'esponenziale, i due termini sono fattorizzabili:

$$F(\bar{q}, t) = \langle N \rangle F_S(\bar{q}, t) \quad (2.1.3)$$

dove

$$F_S(\bar{q}, t) \equiv \langle \exp i\bar{q} \cdot [\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(0)] \rangle \quad (2.1.4)$$

è la trasformata di Fourier della distribuzione di probabilità

$$G_S(\bar{R}, t) = \langle \delta(\bar{R} - [\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(0)]) \rangle$$

di una particella che compie uno spostamento R nel tempo t , infatti:

$$\int d^3R \exp i\bar{q} \cdot \bar{R} \langle \delta(\bar{R} - [\bar{r}_j(t) - \bar{r}_j(0)]) \rangle = \langle \exp i\bar{q} \cdot (\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(0)) \rangle = F_S(\bar{q}, t).$$

Al fine di trovare un'espressione per $G_S(\bar{R}, t)$ e $F_S(\bar{R}, t)$ per soluzioni diluite di macromolecole, si può utilizzare la teoria della diffusione. Dalla definizione di questo modello e dal fatto che $\Delta r_j(0) = 0$ si ha $G_S(\bar{R}, 0) = \delta(\bar{R})$ e $F_S(\bar{q}, 0) = 1$. Si può quindi considerare $G_S(\bar{R}, t) d^3R$ come la probabilità di trovare una particella in un intorno d^3R del punto R al tempo t , avendo tenuto conto del fatto che all'istante iniziale la particella si trovava in un intorno dell'origine. Il cammino di diffusione della particella sarà casuale, ci si aspetta quindi che la $G_S(\bar{R}, t)$ sarà soluzione dell'equazione di diffusione:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_S(\bar{R}, t) = D \nabla^2 G_S(\bar{R}, t) \quad (2.1.5)$$

trasformando secondo Fourier si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} F_s(\bar{q}, t) = -Dq^2 F_s(\bar{q}, t) \quad (2.1.6)$$

e, considerando le condizioni iniziali, si ha quindi:

$$F_s(\bar{q}, t) = \exp[-q^2 Dt] = \exp[-t/\tau_{ete}] \quad (2.1.7)$$

da cui

$$F(\bar{q}, t) \equiv F_1(\bar{q}, t) = \langle N \rangle \exp[-t/\tau_{ete}]. \quad (2.1.8)$$

La funzione di correlazione eterodina ha dunque un decadimento esponenziale con costante di tempo pari a $\tau_{ete} = (q^2 D)^{-1}$, che rappresenta la scala di tempo sulla quale le particelle si spostano di una lunghezza q^{-1} .

Secondo la teoria del moto browniano, il coefficiente di diffusione di una soluzione diluita di macromolecole di forma sferica è

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta a}$$

dove η è la viscosità del solvente e a il raggio delle macromolecole.

Nel caso particolare di una soluzione di molecole lineari, inserendo la (2.1.7) nelle (1.3.21), si ottiene:

$$\begin{aligned} I_{VV}^\alpha(\bar{q}, t) &= \langle N \rangle \left[\alpha^2 + \frac{4}{45} \beta^2 \exp(-6\Theta t) \right] \exp(-q^2 Dt) \\ I_{VH}^\alpha(\bar{q}, t) &= \langle N \rangle \frac{1}{15} \beta^2 \exp(-6\Theta t) \exp(-q^2 Dt) \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

e si può esprimere:

$$I_{VV}^{\alpha}(\bar{q}, t) = I_{ISO}^{\alpha}(\bar{q}, t) + \frac{4}{3} I_{VH}^{\alpha}(\bar{q}, t) \quad (2.1.10)$$

dove il primo termine dà informazioni sulla sola diffusione traslazionale, mentre il secondo dà anche informazioni riguardo il moto rotazionale.

2.2 Tecnica omodina

Il metodo omodino consiste nell'analizzare esclusivamente il fascio di luce diffusa che colpisce il rivelatore (Figura 2.2.1), quindi solo il campo diffuso E_s colpisce il fotocatodo collegato al rivelatore.

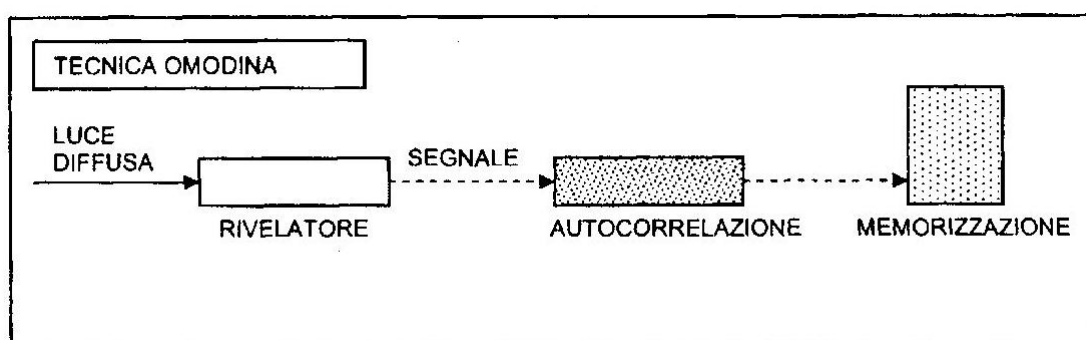


Figura 2.2.1: tecnica omodina

La funzione di correlazione omodina è definita essere la funzione di correlazione dell'intensità diffusa, e cioè

$$I_2(t) \equiv \langle |E_s(0)|^2 |E_s(t)|^2 \rangle, \quad (2.2.1)$$

si avrà quindi che $\langle i(t)i(0) \rangle \propto I_2(t)$. Dato che il campo diffuso è proporzionale alle fluttuazioni istantanee della costante dielettrica nel volume di scattering, I_2 sarà proporzionale alla funzione di correlazione della costante dielettrica.

Quando è possibile applicare l'approssimazione gaussiana si può esprimere la funzione di correlazione omodina in funzione di quella eterodina

$$I_2(t) = |I_1(0)|^2 + |I_1(t)|^2 \quad (2.2.2)$$

da cui, utilizzando la (2.1.2), si ottiene per la funzione di correlazione omodina un decadimento esponenziale con un tempo di correlazione dimezzato rispetto al tempo caratteristico di quella eterodina:

$$I_2(t) = A^2 \left[1 + \exp\left(-\frac{2t}{\tau_{ete}}\right) \right]. \quad (2.2.3)$$

Nel caso in cui si consideri la funzione di correlazione omodina per soluzioni diluite di macromolecole sferiche, la (1.3.10) diviene:

$$F_2(\vec{q}, t) = \langle |\psi^*(\vec{q}, 0)|^2 |\psi(\vec{q}, t)|^2 \rangle \quad (2.2.4)$$

che combinata con la (1.3.13) da:

$$F_2(\vec{q}, t) = \left\langle \sum_{j,k,l,m=1}^N b_j(0) b_k(0) b_l(t) b_m(t) \exp i\vec{q} \cdot [\vec{r}_k(0) - \vec{r}_j(0) + \vec{r}_l(t) - \vec{r}_m(t)] \right\rangle. \quad (2.2.5)$$

Nel caso in cui le posizioni di particelle differenti risultino statisticamente indipendenti, la (2.2.5) si semplifica sensibilmente, riducendosi a

$$F_2(\vec{q}, t) = \left\langle \sum_{j,l=1}^N b_j^2(0) b_l^2(t) \right\rangle + \left\langle \sum_{j \neq k=1}^N b_j(0) b_k(0) \right\rangle |F_S(\vec{q}, t)|^2. \quad (2.2.6)$$

Dato che $b_l^2(t) = b_l(t)$ e $\sum_l b_l(t) = N(t)$,

$$\left\langle \sum_{j,l=1}^N b_j^2(0) b_l^2(t) \right\rangle = \left\langle \sum_{j,l=1}^N b_j(0) b_l(t) \right\rangle = \langle N(0)N(t) \rangle$$

e analogamente

$$\left\langle \sum_{j \neq k=1}^N b_j(0) b_k(0) \right\rangle = \langle N(N-1) \rangle.$$

Si trova quindi, inserendo queste ultime due espressioni nella (2.2.6), per la funzione di correlazione omodina

$$F_2(\bar{q}, t) = \langle N(0)N(t) \rangle + \langle N(N-1) \rangle |F_s(\bar{q}, t)|^2. \quad (2.2.7)$$

Il numero di particelle nel volume illuminato può essere espresso come somma del numero medio di particelle più la deviazione da esso: $N(t) = \langle N \rangle + \delta N(t)$, dato che però $\langle \delta N(t) \rangle = 0$, si ha:

$$\langle N(0)N(t) \rangle = \langle N \rangle^2 + \langle \delta N(0) \delta N(t) \rangle.$$

Utilizzando l'ensemble grancanonico si trova che la probabilità P_N di trovare N particelle non interagenti nel volume V di scattering istante per istante è una distribuzione poissoniana

$$P_N = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} \exp(-\langle N \rangle),$$

questa distribuzione gode di tre proprietà fondamentali:

- a) $\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle$
- b) $\langle \delta N^2 \rangle = \langle [N - \langle N \rangle]^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle$
- c) $\langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle = \langle N \rangle^2$

usando le quali la (2.2.7) diviene:

$$F_2(\bar{q}, t) = \langle N^2 \rangle \left\{ 1 + |F_s(\bar{q}, t)|^2 \right\} + \langle \delta N(0) \delta N(t) \rangle. \quad (2.2.8)$$

Il primo termine della (2.2.8) è quello che si è ottenuto applicando l'approssimazione gaussiana, il secondo invece rappresenta la deviazione da essa.

Risulta quindi che la funzione di correlazione omodina F_2 presenta un decadimento a due tempi: il primo è dell'ordine di $\tau_{omo} = \tau_{ete}/2$ e rappresenta il tempo che impiega una particella a percorrere una distanza pari a q^{-1} ; il secondo è dell'ordine di τ e caratterizza il moto diffusivo di una macromolecola nell'attraversare il volume illuminato. Si ha quindi:

$$F_2(\bar{q}, t) = \begin{cases} 2\langle N \rangle^2 + \langle N \rangle & t = 0 \\ \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle & \tau_{omo} \ll t \ll \tau \\ \langle N \rangle^2 & t \gg \tau \end{cases}$$

Per soluzioni abbastanza concentrate, ma non tanto da far cadere l'indipendenza statistica delle macromolecole, la correzione all'approssimazione gaussiana è dell'ordine di $\langle N^{-1} \rangle$ e può quindi essere trascurata.

In approssimazione diffusiva si ha in conclusione:

$$F_2(\bar{q}, t) = \langle N \rangle^2 [1 + \exp(-t/\tau_{omo})] + \langle \delta N(0) \delta N(t) \rangle \quad (2.2.9)$$

dove $\tau_{omo} = (2qD)^{-1}$.

È dunque possibile ricavare il coefficiente di diffusione e da questo il raggio delle macromolecole in soluzione effettuando un fit della funzione di correlazione.

3 Trattazione sperimentale

3.1 Il campione

La Laponite è prodotta dalla Laporte Industries per i più disparati impieghi quali l'agricoltura, l'edilizia, l'industria cosmetica, i prodotti di pulizia, le pellicole di carta e di polimeri, i rivestimenti, ecc.



La Laponite si presenta sotto forma di polvere, ha una densità di 2570 Kg/m³ ed è composta da cristalli rigidi a forma di disco di spessore 1 nm e diametro medio di 25 nm (Figura 3.1.1). Ogni cristallo è composto da circa 1500 celle unitarie con formula chimica empirica:

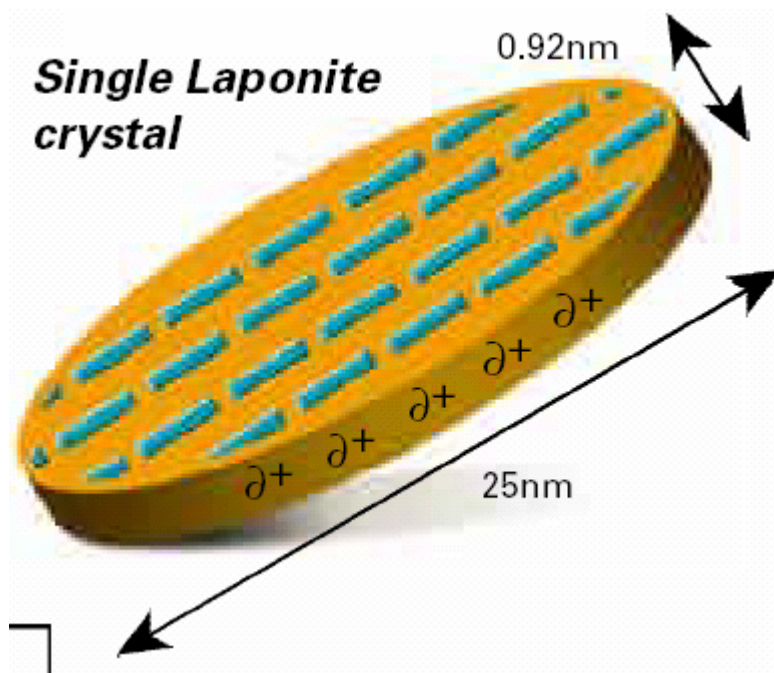


Figura 3.1.1: cristallo di laponite

La struttura elementare è uno strato di sei ioni ottaedrali di magnesio fra due strati di quattro atomi tetraedrali di silicio legati da atomi di sodio.

Quando la polvere è dispersa in acqua vengono rilasciati gli ioni Na⁺ dalla superficie dove compare quindi una forte carica negativa (circa 700 cariche elementari). D'altra parte, a causa dell'interazione fra i gruppi OH con gli atomi di idrogeno dell'acqua, si forma una forte carica positiva sul bordo del disco (Figura 3.1.1).

Per l'osservazione desiderata si è proceduto alla preparazione di un campione di laponite in soluzione al 2% in aria.

Per ottenere tale concentrazione (p) si è calcolata la massa necessaria di laponite (m_{lapo}) da disciogliere in acqua deionizzata (m_{H_2O}) tramite la

$$m_{lapo} = \frac{p}{1-p} m_{H_2O}$$

ponendo $p=0,02378$ si è ottenuto, per una massa di 35,310 g di acqua deionizzata, una massa di 0,860 g di laponite.

Il campione è stato mescolato vigorosamente fino a farlo diventare trasparente e quindi filtrato attraverso un filtro Millipore da $0,45\mu m$ (aggregati più grandi potrebbero dare problemi negli esperimenti di scattering). L'inizio del tempo di invecchiamento ($t_w = 0$) è definito dal momento in cui il campione viene filtrato.

3.2 L'apparato sperimentale

Le misure sono state effettuate usando un correlatore logaritmico ALV-5000 collegato ad un allestimento ottico standard formato da un laser He-Ne da 10 mW con lunghezza d'onda $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ e un fotomoltiplicatore (Figura 3.2.1).

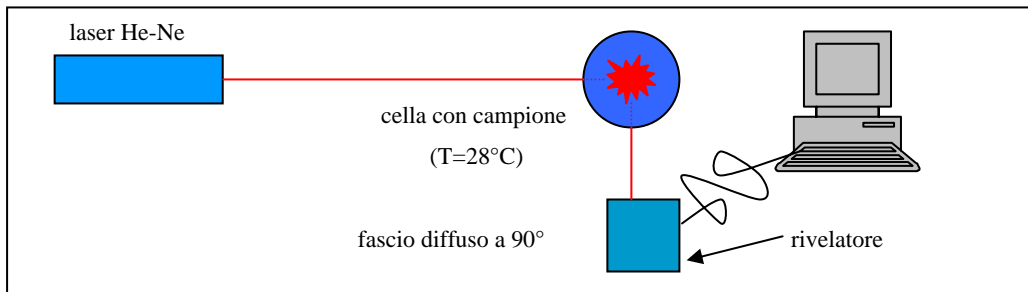


Figura 3.2.1: Apparato sperimentale

Il fascio di luce monocromatica e polarizzata verticalmente emessa dal laser viene direzionato verso la cella contenente il campione di laponite al 2%, il tutto tenuto a temperatura costante di 28°C da un termostato. Il fascio scatterato è raccolto dal fotomoltiplicatore posto ad un angolo $\theta = 90^\circ$. Il segnale in uscita è stato massimizzato agendo sulle slitte micrometriche presenti sulle ottiche dell'apparato. Il segnale è stato quindi elaborato dal correlatore digitale per poter visualizzare e raccogliere i dati relativi alla funzione di correlazione del numero di fotoni incidenti sulla superficie del rivelatore, tramite un programma di acquisizione (PhotonLab).

L'intensità della funzione di correlazione è stata ottenuta direttamente dalla

$$g_2(\vec{q}, t) = \frac{\langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, 0) \rangle}{\langle I(\vec{q}, 0) \rangle^2} \quad (3.2.1)$$

dove q è il modulo del vettore d'onda scatterato definito come $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$.

3.3 Acquisizione e analisi dati

L'acquisizione dati è stata avviata subito dopo la preparazione del campione e la massimizzazione del segnale. Il segnale in uscita è proporzionale al campo elettrico diffuso dalle molecole ed ha una componente polarizzata verticalmente (come il campo incidente) e una polarizzata orizzontalmente. La prima componente, E_{VV} , ha ampiezza proporzionale alla polarizzabilità media (vedi (2.1.9)), mentre la seconda, E_{VH} , è proporzionale all'anisotropia intrinseca β delle particelle (vedi (1.3.20)). Dalla (3.2.1) si vede che esperimenti di scattering della luce polarizzata e depolarizzata misurano rispettivamente:

$$g_2^{VV}(\vec{q}, t) = \frac{\langle I_{VV}(\vec{q}, t) I_{VV}(\vec{q}, 0) \rangle}{\langle I_{VV}(\vec{q}, 0) \rangle^2}$$

$$g_2^{VH}(\vec{q}, t) = \frac{\langle I_{VH}(\vec{q}, t) I_{VH}(\vec{q}, 0) \rangle}{\langle I_{VH}(\vec{q}, 0) \rangle^2}.$$

Tramite la (2.1.10) si ricava che il contributo del moto rotazionale nella funzione di correlazione $g_2^{VV}(\vec{q}, t)$ è proporzionale a $\frac{4 I_{VH}}{3 I_{VV}}$. Si osserva sperimentalmente che il numero di fotoni rivelati dal fotomoltiplicatore in caso di luce diffusa depolarizzata risulta due ordini di grandezza inferiore rispetto al caso di luce polarizzata. Si avrà quindi che il rapporto I_{VH}/I_{VV} risulta dell'ordine di 10^{-2} . Si può quindi affermare che la dinamica della funzione $g_2^{VH}(\vec{q}, t)$ è determinata sia dal moto traslazionale che rotazionale delle molecole, mentre la $g_2^{VV}(\vec{q}, t)$ riflette principalmente la diffusione traslazionale.

Volendo acquisire le funzioni di correlazione $g_2^{VV}(\vec{q}, t)$ si è lasciato il fascio in uscita non polarizzato, ottenendo in buona approssimazione una misura di luce polarizzata

verticalmente. Infatti il fattore cento risultante dal rapporto I_{VH}/I_{VV} rende trascurabile la componente depolarizzata rispetto a quella polarizzata.

Per un confronto proficuo dei dati con quelli relativi ad un precedente esperimento [5], relativo allo scattering depolarizzato (VH), si è pensato di prendere come intervalli di tempo, sui quali mediare la funzione di correlazione, gli stessi utilizzati per il VH. Si è quindi programmata un'acquisizione della funzione di correlazione ogni ora intervallata da un minuto di pausa per la durata di cinque giorni.

I dati così raccolti sono stati mediati su ogni giorno di misura (Figure 3.3.2-3.3.6).

Si nota un decadimento a due tempi della funzione di correlazione: il primo tempo di rilassamento risulta essere indipendente dal tempo d'invecchiamento, mentre il secondo cresce al crescere di t_w (Figura 3.3.1).

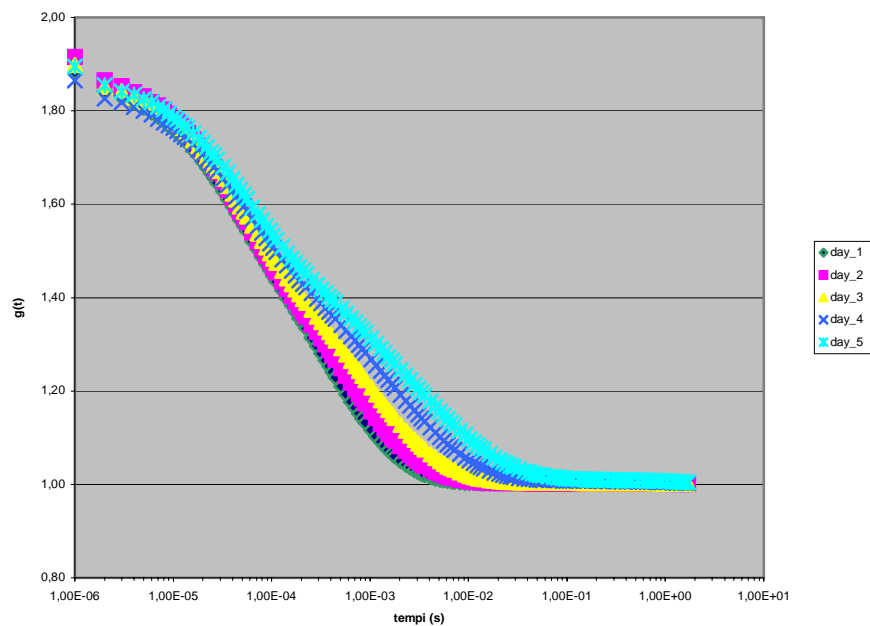


Figura 3.3.1: effetto dell'invecchiamento sulla funzione di correlazione del campo diffuso in polarizzazione VV

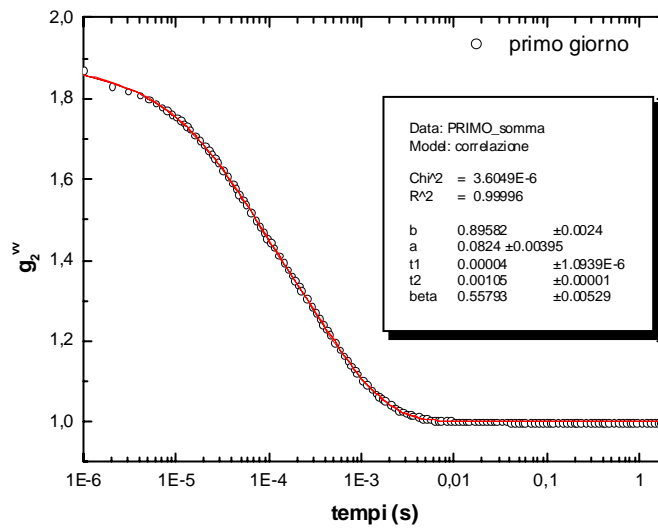


Figura 3.3.2: funzione di correlazione del campo diffuso in polarizzazione VV, primo giorno di acquisizione dati

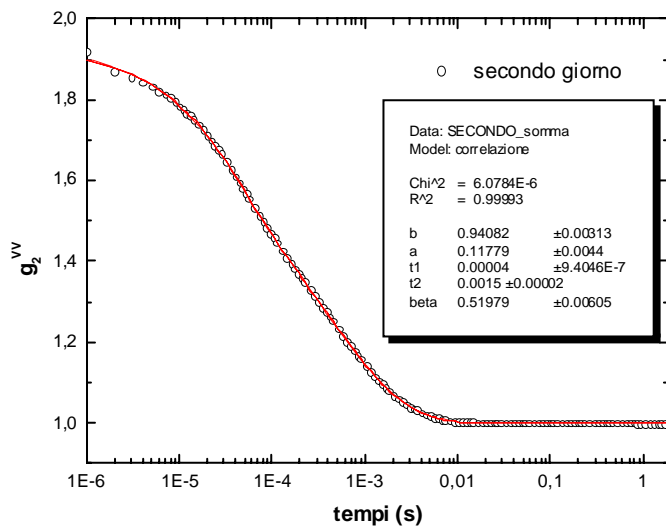


Figura 3.3.3: funzione di correlazione del campo diffuso in polarizzazione VV, secondo giorno di acquisizione dati

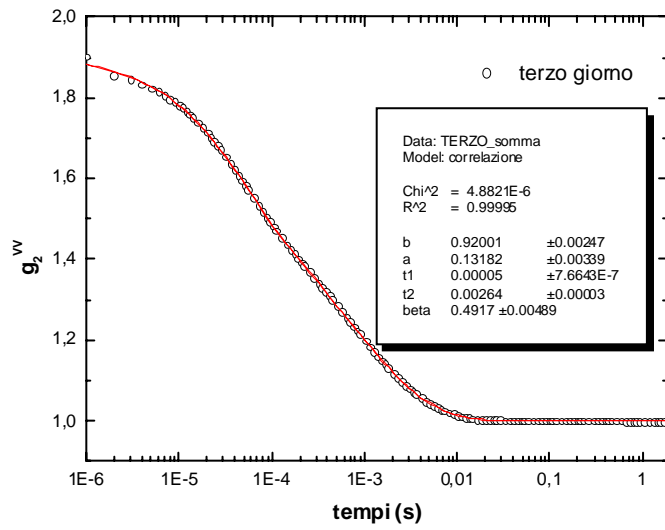


Figura 3.3.4: funzione di correlazione del campo diffuso in polarizzazione VV, terzo giorno di acquisizione dati

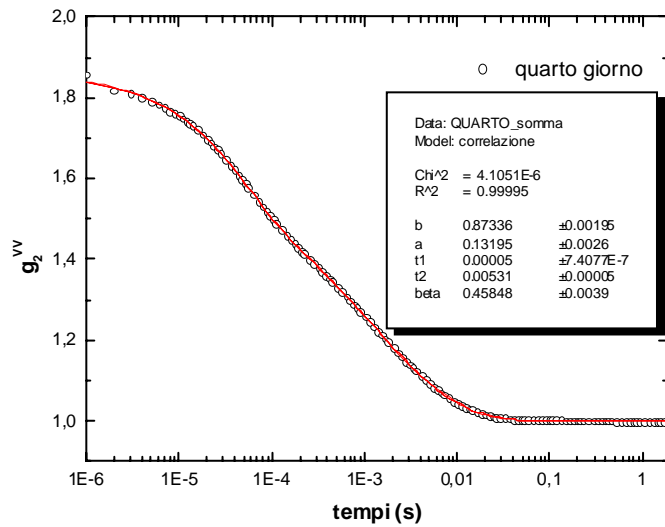


Figura 3.3.5: funzione di correlazione del campo diffuso in polarizzazione VV, quarto giorno di acquisizione dati

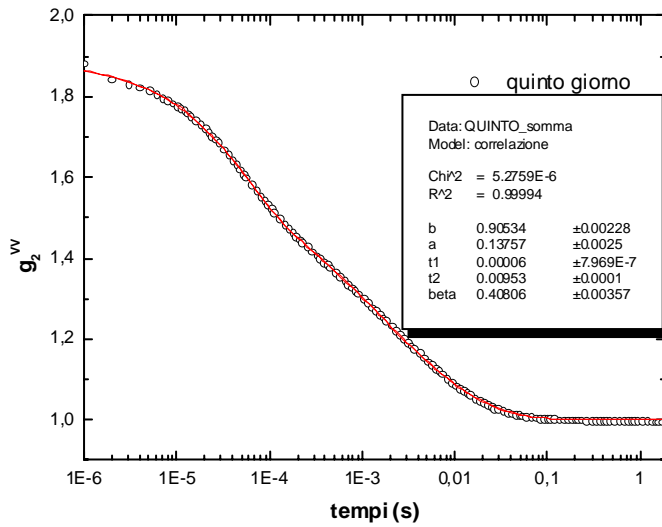


Figura 3.3.6: funzione di correlazione del campo diffuso in polarizzazione VV, quinto giorno di acquisizione dati

Si è quindi eseguito un fit dei dati sperimentali relativi alla funzione di correlazione con la funzione

$$g_2(\bar{q}, t) = 1 + b \left[a \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + (1 - a) \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)^\beta \right]^2$$

dove τ_1 descrive la dinamica veloce e i parametri τ_2 e β quella lenta.

Il tempo caratteristico della dinamica lenta τ_2 risulta essere una funzione crescente del tempo di invecchiamento (Figura 3.3.7), e l'andamento atteso [3] è un esponenziale del tipo

$$\tau_2 = \tau_0 \exp\left(\frac{t_w}{t_0}\right).$$

Eseguendo quindi un fit lineare del logaritmo di τ_2 in funzione di t_w (Figura 3.3.8) si sono ottenuti i valori di $\tau_0 = (0,46 \pm 0,05) \text{ms}$ e $t_0 = (39,5 \pm 1,4) \text{h}$.

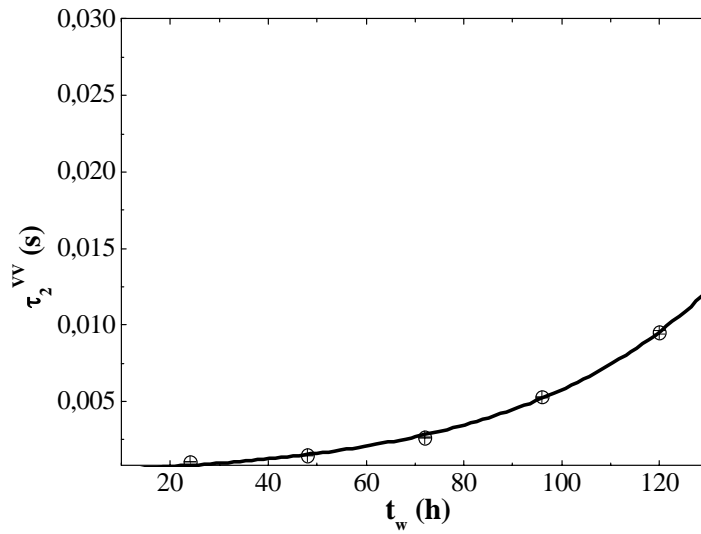


Figura 3.3.7 : andamento del secondo tempo di rilassamento in funzione dell' invecchiamento

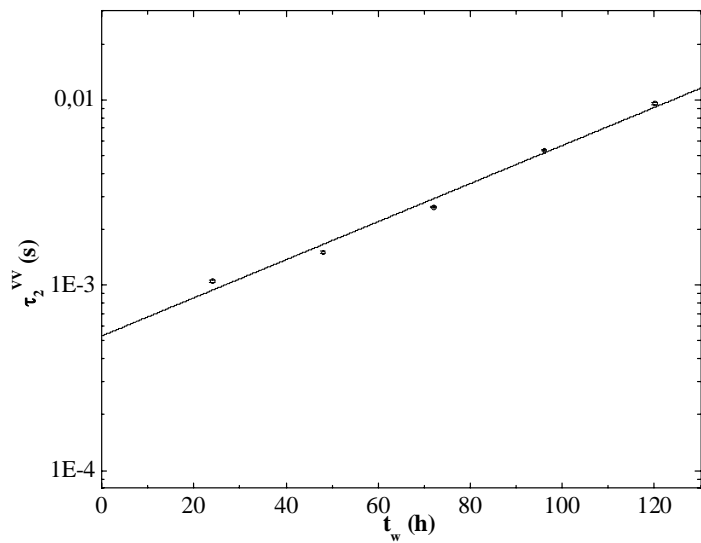


Figura 3.3.8 : andamento del logaritmo del secondo tempo di rilassamento in funzione dell' invecchiamento

L'andamento dello stretching β all'aumentare di t_w (Figura 3.3.9) risulta essere invece decrescente, come preannunciato in [2].

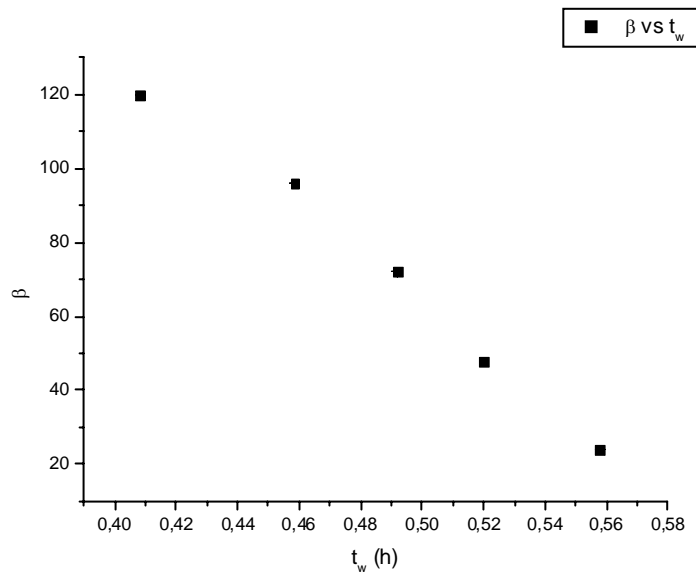


Figura 3.3.9 : andamento del fattore β in funzione dell'invecchiamento

L'introduzione del tempo medio di rilassamento τ_m , legato ai parametri che descrivono la dinamica lenta del sistema dalla

$$\tau_m = \tau_2 \frac{1}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right),$$

conclude l'analisi svolta seguendo [2]: sperimentalmente (Figura 3.3.10) si trova che la dipendenza di τ_m da t_w è del tipo

$$\tau_m = \tau_0 \exp\left(B \frac{t_w}{t_w^*}\right).$$

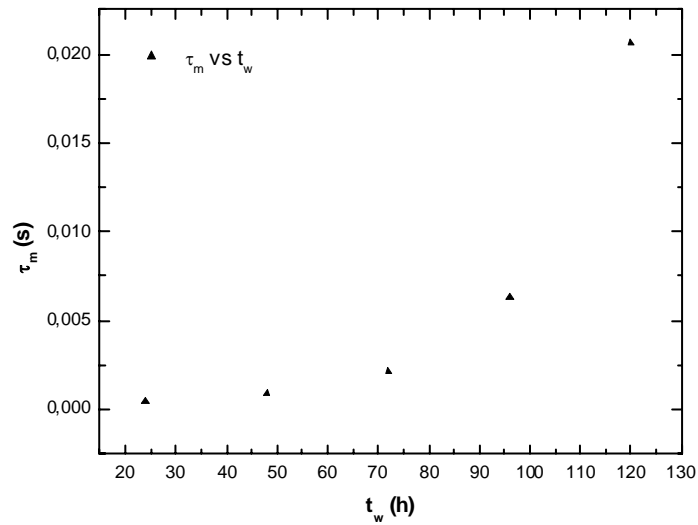


Figura 3.3.10 : andamento del tempo medio di rilassamento in funzione dell'invecchiamento

Per piccoli tempi di invecchiamento si può fare uno sviluppo in serie di questo esponenziale riducendo i tre parametri a due e ottenendo

$$\tau_m = A \exp\left(\frac{t_w}{t_1}\right)$$

dalla quale, tramite un fit lineare del logaritmo di τ_m in funzione di t_w (Figura 3.3.11), si sono ottenuti i valori di tali parametri $A=(0,06\pm 0,02)$ ms , $t_1=(20,7\pm 1,1)$ h.

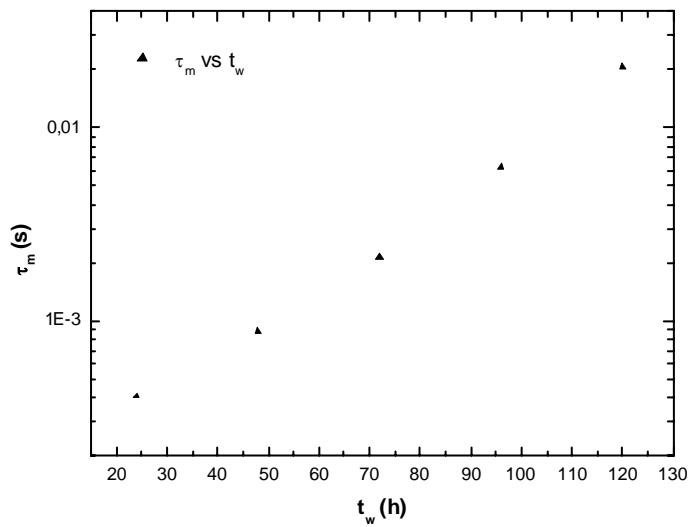


Figura 3.3.11 : andamento del logaritmo del tempo medio di rilassamento in funzione dell'invecchiamento

Da un confronto con gli studi precedenti [2], [4] e [8] si nota una buona corrispondenza dei risultati ottenuti, infatti le discrepanze sono ragionevoli tenendo in considerazione le diverse concentrazioni dei campioni studiati. Infatti come risulta dagli studi ([2], [4] e [8]) effettuati sul campione in oggetto si è notata una dipendenza del tempo di rilassamento lento τ_2 dalla concentrazione del tipo mostrato in Figura 3.3.12.

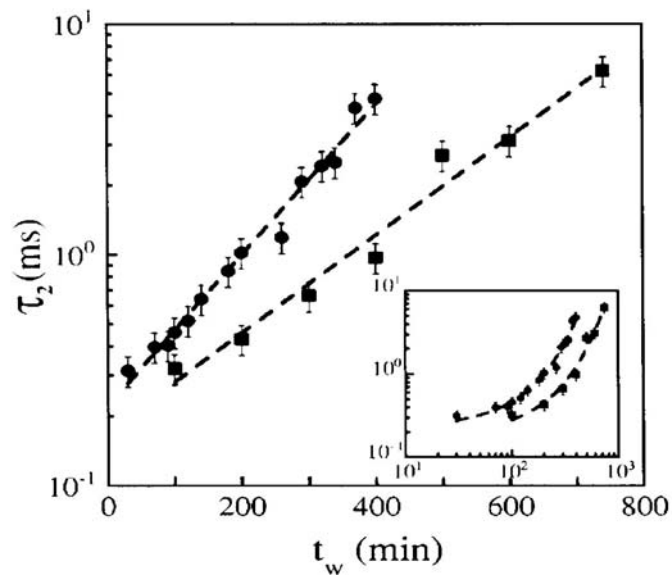


Figura 3.3.12: andamento del tempo di rilassamento lento in funzione dell'inviechiamento a diverse concentrazioni (2,5% i quadrati e 2,8% i cerchi)[8]

Le misure relative alla diffusione depolarizzata (VH) effettuate nell'ambito di questo studio [5], danno un quadro più completo sul comportamento del campione: in Figura 3.3.13 e 3.3.14 sono riportati rispettivamente l'andamento con l'inviechiamento di τ_2^{VH} e $\ln(\tau_2^{VH})$.

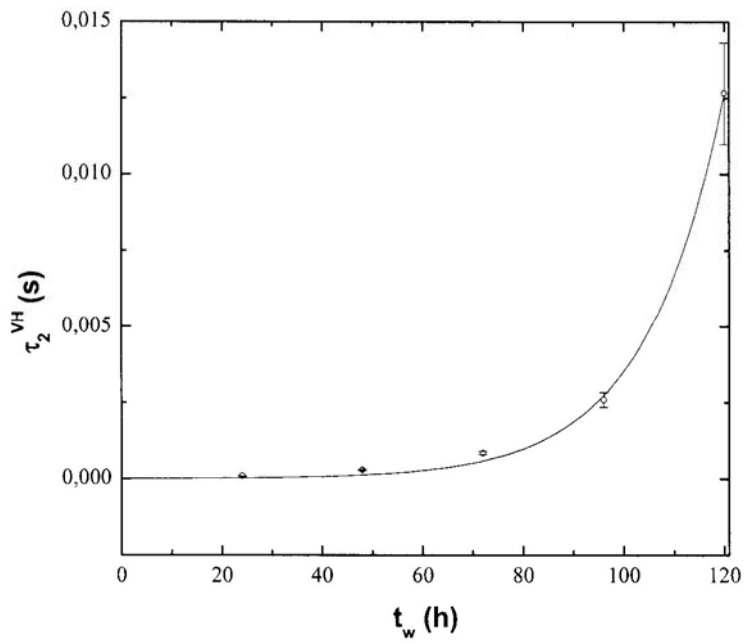


Figura 3.3.13: andamento del secondo tempo di rilassamento in funzione del tempo di invecchiamento (VH)

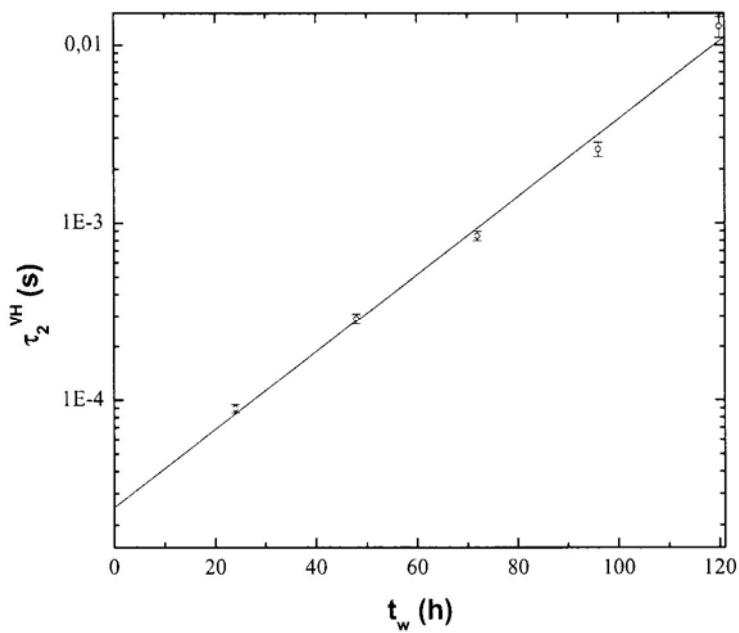


Figura 3.3.14: andamento del logaritmo del secondo tempo di rilassamento in funzione del tempo di invecchiamento (VH)

In Figura 3.3.15 sono riportati gli andamenti del tempo di rilassamento lento in entrambi i casi polarizzato e depolarizzato, rendendo così possibile un confronto con i gradi di libertà traslazionali e rotazionali. Si ottiene che per piccoli tempi di invecchiamento τ_2^{VH} risulta un ordine di grandezza inferiore a τ_2^{VV} , ma cresce molto più rapidamente al crescere di t_w .

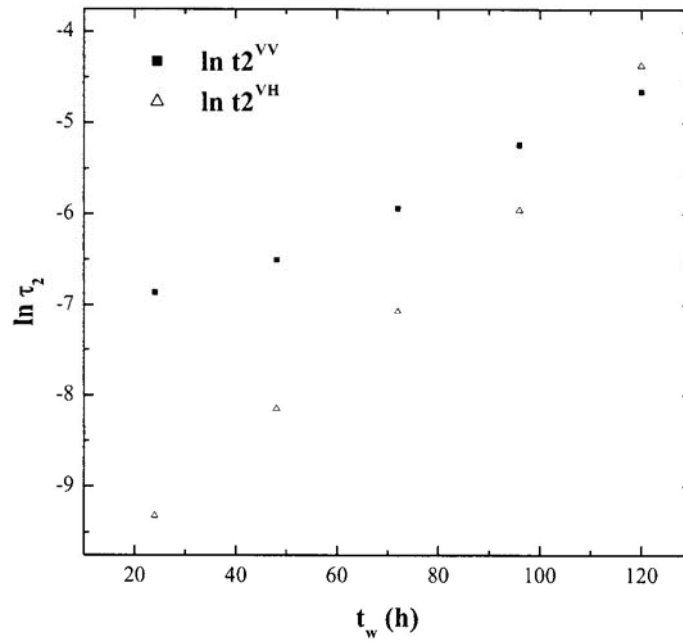


Figura 3.3.15: confronto dell'andamento del secondo tempo di rilassamento in funzione del tempo di invecchiamento nei due casi polarizzato (VV) e depolarizzato (VH)

Conclusioni

Si è investigata l'evoluzione di un sistema colloidale carico tramite misure di scattering dinamico della luce.

L'analisi svolta sul campione di Laponite al 2% tramite fotocorrelazione ha evidenziato l'indipendenza del tempo breve di rilassamento dall'invecchiamento e la forte dipendenza da esso del secondo tempo di rilassamento, che varia infatti di diversi ordini di grandezza con t_w . Ciò può essere interpretato da un confinamento sempre maggiore delle particelle in delle "gabbie" formate dai propri vicini (dinamica colloidale). La possibilità di fuggire dalle gabbie risulta minore mano a mano che il campione invecchia, si rallenta quindi sia la dinamica rotazionale sia quella traslazionale. Gli andamenti qualitativi delle dinamiche dei gradi di libertà traslazionali e rotazionali risultano infatti molto simili fra loro.

L'andamento con l'invecchiamento del secondo tempo di rilassamento segue la (3.3.1) tramite i parametri t_0 e τ_0 . Nel caso di diffusione polarizzata i due parametri risultano essere $\tau_0^{VV} = (0,46 \pm 0,05)ms$ e $t_0^{VV} = (39,5 \pm 1,4)h$, mentre nel caso di diffusione depolarizzata [5] sono $\tau_0^{VH} = (0,019 \pm 0,002)ms$ e $t_0^{VH} = (18,1 \pm 0,8)h$.

Bibliografia

- [1] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering*, Dover Publications (1976)
- [2] B. Ruzicka, L. Zulian, G. Ruocco, Phys Rev Lett **93**,258301 (2004)
- [3] S. Jabbari-Farouji, E. Eiser, G. Wegdam, D. Bonn (unpublished)
- [4] B. Ruzicka, L. Zulian, G. Ruocco, cond-mat 0509235 (2005)
- [5] Chiara Vitelli, *Dissertazione di Laurea triennale*, Università di Roma “La Sapienza” (2005)
- [6] R. Pecora, *Dynamic light scattering*, Ed. by R. Pecora (1985)
- [7] J.K.G. Dhont, *An introduction to dynamics of Colloids*, Elsevier (1996)
- [8] B. Abou, D. Bonn, J. Meunier, Phys Rev E **64**,021510 (2001)