

PER APPLICARE IN PRATICA LA TECNICA DI AUTOCORRELAZIONE OCCORRONO I SEGUENTI REQUISITI

- a) CAMPO INCIDENTE SUL CAMPIONE DEBOLE
- b) CAMPIONE RISPONDE LINEARMENTE
- c) IL PROCESSO DI SCATTERING E' LA SOMMA DI PROCESSI INDIPENDENTI.

→ CIO' IMPLICA L'ASSENZA DI SCATTERING MULTIPLO. PER REALIZZARE QUESTE CONDIZIONI OLTRE AL CAMPO DEBOLE SERVE CHE IL CAMPIONE SIA DILUITO.

IN AGGIUNTA A QUESTE CONDIZIONI SUPPONIAMO ANCHE CHE LA STATISTICA SIA GAUSSIANA. INDICHEREMO CON  $g$  LE FUNZIONI DI CORRELAZIONE DEI VARI ORDINI.

SOTTO QUESTE CONDIZIONI TUTTE LE FUNZIONI DI CORRELAZIONE DEI VARI ORDINI SI RICAVALANO DALLA FUNZIONE DI CORRELAZIONE AL PRIMO ORDINE DEL CAMPO

$$g^{(1)}(\tau) = \langle E(t) E^*(t + \tau) \rangle$$

CON STATISTICA GAUSSIANA L'AMPIEZZA DEL CAMPO E' LA SOVRAPPOSIZIONE DI INFINITI TERMINI LE CUI FASI SONO DISTRIBUITE CON UGUALE PROBABILITA' FRA  $-\pi$  E  $+\pi$ , E LE DIPENDENZE TEMPORALI DEI TERMINI DI FASE E DI AMPIEZZA SONO FRA LORO INDIPENDENTI

QUINDI IL CAMPO DIFFUSO RISULTA

$$E_s(t) = \sum_k a_k \exp[iq x_k(t)]$$

CON  $x_k$  COORDINATA SPAZIALE NELLA DIREZIONE DI  $q$  (VETTORE DI SCATTERING) E LA SOMMA E' ESTESA ALLE  $k$  PARTICELLE VISTE DAL RIVELATORE FRA QUELLE ILLUMINATE DAL LASER.

NE SEGUE:

$$G^{(1)}(\tau) = \left\langle \sum_k a_k^2 \exp i q [x_k(t) - x_k(t+\tau)] \right\rangle$$

DOVE  $[x_k(t) - x_k(t+\tau)]$  RAPPRESENTA LO SPOSTAMENTO DELLA  $k$ -ESIMA PARTICELLA DOVUTO AL MOTO BROWNIANO.

SE LE PARTICELLE SONO TUTTE DELLA STESSA DIMENSIONE E  $x$  E' UNA COMPONENTE CARTESIANA DELLA POSIZIONE DELLA PARTICELLA

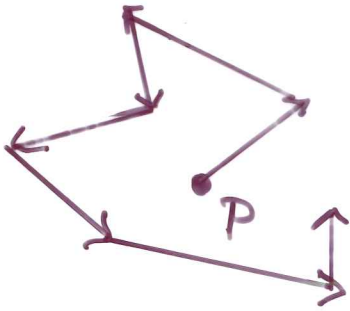
$$\left\langle [x_k(t) - x_k(t+\tau)]^2 \right\rangle = 2D\tau \quad \text{EINSTEIN (1905)}$$

DOVE  $D$  E' IL COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE E  $\tau$  E' IL TEMPO SUL QUALE E' CALCOLATO IL VALORE QUADRATICO MEDIO DELLA COMPONENTE  $x$ , OSSIA  $\sigma^2$ .

$y = x_k(t) - x_k(t+\tau)$  E' LO SPOSTAMENTO DELLA COORDINATA  $x$  DELLA PARTICELLA  $k$ -ESIMA: E' DISTRIBUITO GAUSSIANAMENTE CON VALORE MEDIO NULLO DATO CHE SI TRATTA DI MOTO BROWNIANO.

PER OGNI GRADO DI LIBERTA' DI OGNI PARTICELLA, L'ENERGIA CINETICA MEDIA E'  $k_B T / 2$  -

### • PREVISIONE DI EINSTEIN



RANDOM WALK DI UNA PARTICELLA

QUELLO CHE CONTA E' LO SPOSTAMENTO QUADRATICO MEDIO, NON LO SPOSTAMENTO EFFETTIVO

$$S.Q.M. = \sqrt{\frac{k_B T}{6\pi\eta R} \cdot t} \quad \text{DA CUI SI RICAVALA}$$

- CHE LE PARTICELLE GRANDI DIFFONDONO PIU' LENTAMENTE DI QUELLE PIU' PICCOLE
- INOLTRE, LO SPOSTAMENTO DI UNA PARTICELLA BROWNIANA NON AUMENTA LINEARMENTE COL TEMPO MA CON LA RADICE QUADRATA DEL TEMPO

IL COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE  $D$  È DEFINITO DALLA RELAZIONE (LEGGE DI FICK)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad [D] = \frac{[cm^2]}{[s]}$$

DOVE  $\frac{\partial C}{\partial t}$  È IL CAMBIAMENTO DI CONCENTRAZIONE DI PARTICELLE NELLA SOLUZIONE IN FUNZIONE DEL TEMPO PER UNA POSIZIONE PREFISSATA E  $\frac{\partial C}{\partial x}$  È IL GRADIENTE DI CONCENTRAZIONE DI PARTICELLE AD UN TEMPO PREFISSATO.

IL PROCESSO È ERGONOMICO QUINDI LA MEDIA È TEMPORALE O D'INSIEME INDIFFERENTEMENTE.

PER UNA DISPERSIONE DILUITA DI PARTICELLE SFERICHE VALE LA RELAZIONE DI STOKES - EINSTEIN

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$$

DOVE  $k_B$  = COSTANTE DI BOLTZMAN,  $T$  = TEMPERATURA ASSOLUTA,  $\eta$  = VISCOSITÀ DEL SOLVENTE E  $R_H$  = RAGGIO IDRODINAMICO DELLE PARTICELLE CHE SONO TUTTE UGUALI.

CALCOLIAMO ORA  $Q^{(1)}(\gamma) = \left\langle \sum_k a_k^2 \exp(iqy) \right\rangle$

AMPIEZZA E FASE ( $a_k$  E  $iqy$ ) SONO INDIPENDENTI - CALCOLO QUINDI  $\langle \exp(iqy) \rangle$

$$\langle \exp(iqy) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iqy) \exp(-y^2/2\sigma^2) dy$$

DATO CHE LA DISTRIBUZIONE È GAUSSIANA

RICORDIAMO CHE

$$\exp(-y^2/2\sigma^2) \xrightarrow{FT} \exp(-q^2 \frac{\sigma^2}{2})$$

CON  $\sigma^2 = 2D\tau$ .

NE SEQUE  $G^{(1)}(\tau) = \sum_k a_k^2 \langle \exp(iqy) \rangle$  E QUINDI

$$G^{(1)}(\tau) = \sum_k a_k^2 \exp(-q^2 D\tau) = \sum_k a_k^2 \exp(-\frac{\tau}{\tau_R})$$

DOVE  $\tau_R^{(1)} = 1/q^2 D$  E' LA COSTANTE DI DECA DIMENTO DELL'ESPONENZIALE

IN PRATICA E' MISURABILE SOLO  $G^{(2)}(\tau)$   
DATO CHE SPERIMENTALMENTE E'  
ACCESSIBILE SOLO L'INTENSITA'  
DELLA LUCE DIFFUSA.

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t) I(t+\tau) \rangle$$

CON  $I(t)$  INTENSITA' MEDIA DELLA LUCE  
CHE INCIDE SUL RIVELATORE AL TEMPO  $t$ .

$$I(t) = E(t) E^*(t) = \sum_{k,l} a_k a_l \exp[iq(x_k(t) - x_l(t))]$$

$$G^{(2)}(\tau) = \left\langle \sum_{k,l,m,n} a_k a_l a_m a_n \exp[iq(x_k(t) - x_l(t) + x_m(t+\tau) - x_n(t+\tau))] \right\rangle$$

PER  $k \neq l$  E  $m \neq n$  OPPURE PER  $k \neq n$  E  $l \neq m$   
 $G^{(2)}(\tau) = 0$

$$G^{(2)}(\tau) = \sum_{k,m} a_k^2 a_m^2 \left\langle \exp[iq(x_k(t) - x_l(t) + x_m(t+\tau) - x_n(t+\tau))] \right\rangle$$

PER  $k=l$  E  $m=n$  OPPURE  $k=l$  E  $m=n$

PER  $\tau = 0$

$$Q^{(2)}(0) = \sum_{k, m} a_k^2 a_m^2 \left\langle \exp[iq(x_k(t) - x_l(t) + x_m(t) - x_n(t))] \right\rangle$$

$k=n, l=m \dots$

$$\Downarrow \\ I = E \cdot E^*$$

$$Q^{(2)}(0) = \sum a_k^2 \left\langle \exp[iq(x_k(t) - x_l(t))] \right\rangle \cdot$$

$$\cdot \left[ a_m^2 \left\langle \exp[iq(x_m(t) - x_n(t))] \right\rangle \right]$$

$$Q^{(2)}(0) = [Q^{(1)}(0)]^2 = \langle I \rangle^2$$

PER  $\tau \neq 0$

$$Q^{(2)}(\tau) = |Q^{(1)}(\tau)|^2 = \left| \sum_k a_k^2 \exp(-q^2 D \tau) \right|^2 = \langle I \rangle^2 g(\tau)$$

QUINDI IN GENERALE

$$Q^{(2)}(\tau) = \langle I \rangle^2 [1 + g(\tau)] \quad \text{RELAZIONE DI SIEGERT}$$

$$\text{CON } g(\tau) = \exp(-2q^2 D \tau) = \exp(-\tau/\tau_R)$$

E  $\tau_R = \frac{1}{2q^2 D}$  E' IL TEMPO DI RILASSAMENTO DELLA FUNZIONE ESPONENZIALE

$$\text{RICORDIAMO CHE } D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad \text{E } q = \frac{4\pi n \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$$

VALORE TIPICO DI  $D$  PER LIQUIDI

MOLECOLARI  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

PER LIQUIDI SOPRAMOLECOLARI  $D < 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$