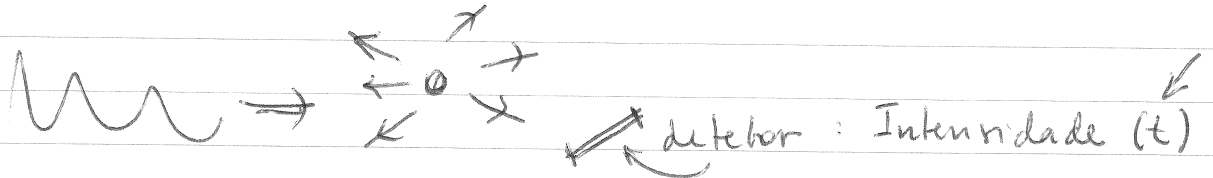


ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)

Quando uma partícula ^{carregada} é iluminada por uma fonte de luz, como um "laser", ela irá espalhar luz em todas as direções.



A técnica de DLS consiste na análise das flutuações da intensidade da luz espalhada.

Esta análise fornece informações sobre o movimento da partícula, ~~para~~ movimento este que é a causa destas flutuações na intensidade.

movimento da partícula $\Rightarrow$ mudanças ^(= flutuações) na intensidade da luz detectada

características da partícula.

DLS

Aplicação mais importante: partículas ^{não-interagentes} em mov. Browniano (aleatório)

~~característica~~ propriedade obtida: tamanho da partícula

Muitas partículas: padrão de claros e escuros na intensidade em diferentes regiões do detector



Movimento das partículas $\Rightarrow$ FI

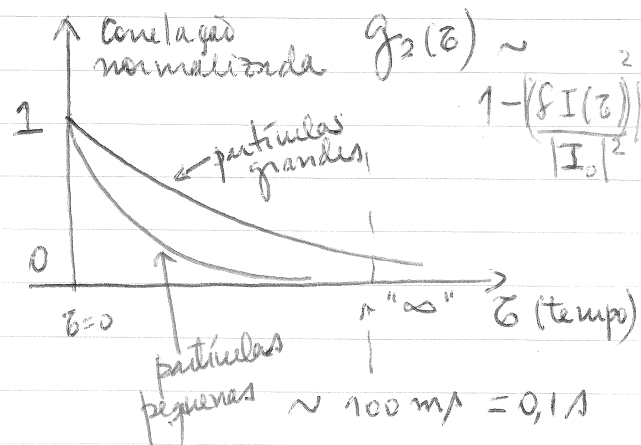
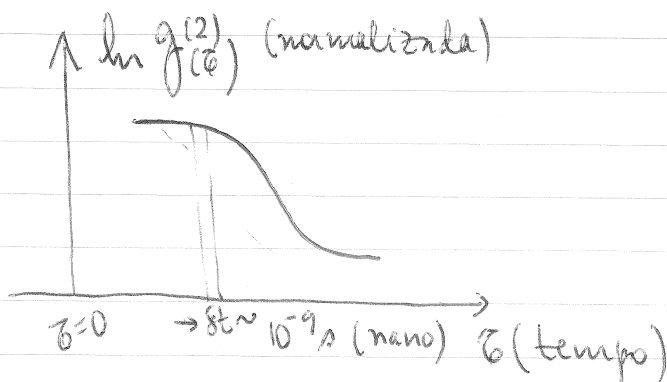
Característica importante do mov. Browniano que leva à estimativa do tamanho das partículas

{ partículas pequenas : movimento rápido
 { partículas grandes : movimento lento

Como que as medidas das flutuações da intensidade de luz espalhada levam à estimativa do tamanho das partículas?

... Faz parte do instrumento um "correlator".

mede o grau de semelhança entre dois sinais (ou similaridade)



{ movimento rápido : padrão muda rapidamente
 { movimento lento : padrão muda lentamente

ORDENS DE GRANDEZA

Brum 10/12/2017

21

1 Ordem de magnitude ~~para~~ da escala de tempos das flutuações

As flutuações na intensidade da luz espalhada ocorrem na escala de tempo (Δt) em que as partículas se movem por volta de um comprimento de onda da luz incidente:

$$\Delta x \sim \lambda$$

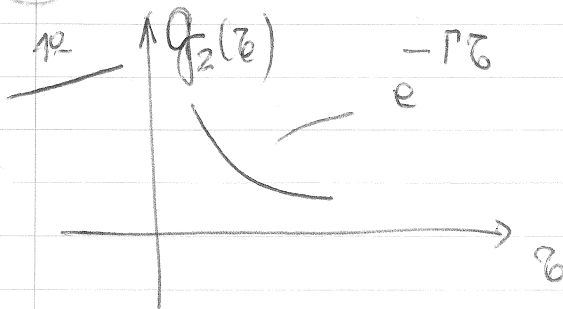
Assumindo ~~que~~ ~~as~~ ~~partículas~~ ~~exibem~~ um movimento "Browniano" (difusivo), podemos estimar:

$$(\Delta x)^2 = D(\Delta t)$$

Assim, para

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \sim 500 \text{ nm (visível)} \\ D \sim 2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (D \text{ para partículas } \sim 200 \text{ nm de diâmetro, na água}) \\ \Delta t \sim 0.1 \Delta = 100 \text{ ns} \end{array} \right.$$

2 Resumo do experimento



$\Rightarrow \Gamma [1/\text{s}]$ determinado experimentalmente

$$\left. \begin{array}{l} D = \Gamma / q^2 \quad (\text{para o processo difusivo}) \\ q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{array} \right\} \Rightarrow D \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$$

3º

Stokes-Einstein

Rimogal

$$r = \frac{\eta T}{6\pi\mu D}$$

Termodinâmica

(hidro) fluido - dinâmica

μ = viscosidade
 T = temperatura

r = raio da partícula

Intensidade da luz espalhada por um conjunto de partículas carregadas

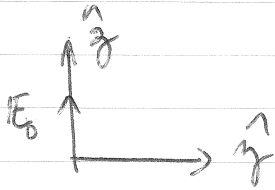
Fonte: luz laser; $\lambda_0 = 2\pi/k_0$

$\vec{k}_0$ = vetor de onda (direção de propagação $= \hat{y}$)

ω_0 = frequência angular $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$

Luz polarizada na direção $\hat{z}$

$$\vec{E}_0 = E_0(y, t) \hat{z} = \text{Re } E_0 e^{i(k_0 y - \omega_0 t)} \hat{z}$$



campo: direção $\hat{z}$
propagação da onda: direção $\hat{y}$

A componente elétrica E da onda interage com as ~~partículas~~ ^{partículas}
→ induz um momento de dipolo (desloca cargas) $\vec{p}$
elétrico

Para campos não muito intensos $\vec{p} = \underline{\underline{\alpha}} E_0$

$\underline{\underline{\alpha}}$ = tensor de polarização. Em geral, as direções de E_0 e $\vec{p}$ não coincidem

Para partículas isotópicas $\underline{\underline{\alpha}} \rightarrow \alpha$ (escalar)

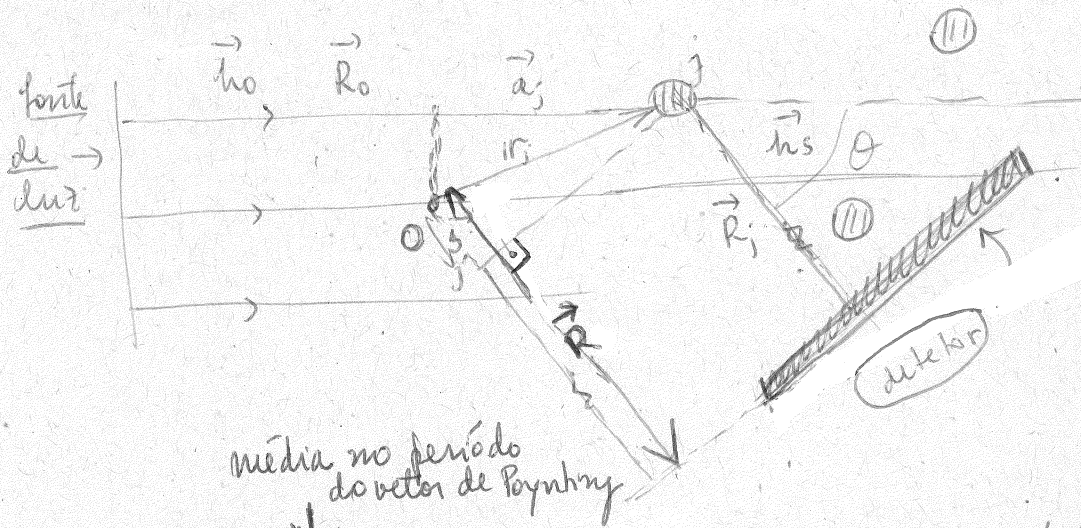
$$\vec{p} = \alpha E_0(y, t) \hat{z}$$

oscila no tempo

→ fonte das ondas
"espalhadas".

Intensidade da luz espalhada e interferência de ondas luminosas

Ana1 4



$$c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$$

$$I = \langle |\vec{S}| \rangle_T = \frac{\langle |\vec{E} \times \vec{B}| \rangle_T}{\mu_0} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\langle E^2 \rangle_T}{c} = \epsilon_0 c \langle E^2 \rangle_T$$

T ← período

E = módulo do campo elétrico total = $\sum$ da componente elétrica das ondas espalhadas por cada uma das partículas.

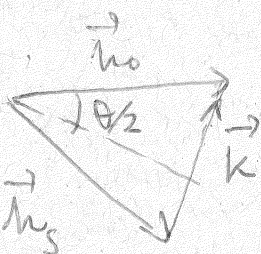
$$\begin{aligned} \vec{E}_j^s &= A_j E_0 e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{R}_0 + \vec{a}_j \cdot \vec{k}_0 + \vec{R} \cdot \vec{k}_s - \vec{b}_j \cdot \vec{k}_s - \omega t)} \\ &= E_0 e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{R}_0 + \vec{k}_s \cdot \vec{R} - \omega t)} \cdot \underbrace{A_j e^{i(\vec{a}_j \cdot \vec{k}_0 - \vec{b}_j \cdot \vec{k}_s)}}_{\sim \frac{\alpha_j}{R_j} \leftarrow \text{polarização}} \end{aligned}$$

Note: $\vec{a}_j \cdot \vec{k}_0 = \vec{r}_j \cdot \vec{k}_0$
 $\vec{b}_j \cdot \vec{k}_s = \vec{r}_j \cdot \vec{k}_s$

$$\vec{E}_j^s = E_0 e^{i(\phi_0 - \omega t)} A_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

$$\vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}_s$$

$\vec{k} \equiv$ "vetor de espalhamento"



$$|\vec{k}| = K = |\vec{k}_0| \sin \frac{\theta}{2} + |\vec{k}_s| \sin \frac{\theta}{2}$$

espalhamento elástico: $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_s| = k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$
 λ_0 = comprimento de onda da luz "laser"

$$K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

TOTAL $\rightarrow \tilde{E}_{\text{total}}^s = \sum_j \tilde{E}_j^s$

Aula 5

$$I = \epsilon_0 c \langle E_{\text{total}}^2 \rangle_T$$

$$\tilde{E} = \text{Re } \tilde{E}_{\text{total}}$$

$$\left. \begin{aligned} \tilde{E} &= \text{Re } \tilde{E} + i \text{Im } \tilde{E} \\ \tilde{E}^* &= \text{Re } \tilde{E} - i \text{Im } \tilde{E} \end{aligned} \right\} \quad \text{Re } \tilde{E}_{\text{total}} = \frac{1}{2} (\tilde{E} + \tilde{E}^*) = \tilde{E}_{\text{total}}$$

$$\langle E_{\text{total}}^2 \rangle_T = \frac{1}{4} \langle (\tilde{E} + \tilde{E}^*)^2 \rangle_T = \frac{1}{4} \left(\langle \tilde{E}^2 \rangle_T + \langle \tilde{E}^{*2} \rangle_T + 2 \langle \tilde{E} \tilde{E}^* \rangle_T \right)$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{E}^2 \rangle_T &= \frac{1}{T} \int_0^T e^{-2\omega t} dt = \frac{1}{T} \left. \frac{e^{-2\omega t}}{-2\omega} \right|_0^T = \\ &= \frac{1}{-2\omega T} \left(\underbrace{e^{-2\omega \frac{2\pi}{\omega}} - 1}_{e^{-4\omega} = 1} \right) = 0 \quad \text{idem para } \langle \tilde{E}^{*2} \rangle_T \end{aligned}$$

$$\langle \tilde{E} \tilde{E}^* \rangle_T = \left[\frac{1}{T} \int_0^T e^{-\omega t} e^{+\omega t} dt \right] \epsilon_0^2 \sum_{ij} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_j^* e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)}$$

$$I_s = \frac{\epsilon_0 c}{2} \langle \tilde{E} \tilde{E}^* \rangle_T = \frac{\epsilon_0 c}{2} \cdot \epsilon_0^2 \sum_{ij} \vec{A}_i \cdot \vec{A}_j^* e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)}$$

Exemplo: $N=2$, $i, j = \{1, 2\}$ idênticas: $A_i = A_j$

$$I_s = \epsilon_0^2 \frac{\epsilon_0 c}{2} |A|^2 (2 + 2\omega \vec{k} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1))$$

O que ocorre em uma situação em que as partículas se encontram em movimento?

Bem... sempre se encontram em movimento: $\vec{r}_i(t)$
 $\uparrow$

Ocorre que mesmo em movimento, o sistema de partículas pode não apresentar fluxos (efetivos) de matéria, de energia...

Ou ao menos é o que podemos esperar para "tempos longos o suficiente".

Esta situação corresponde à situação de equilíbrio termodinâmico e as médias

$$\left\langle \sum_{i,j} i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)) \right\rangle_{\text{tempo}}$$

no caso ergódico...

$$\rightarrow \frac{1}{Z} \sum_{\text{conf}} \left(\sum_{i,j} i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot e^{-E/k_B T} \right)$$

$$= \sum_{\text{conf}} \left(\sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} p_{\text{conf}}^{\text{eq}} \right)$$

$$p_{\text{conf}}^{\text{eq}} = \frac{e^{-\frac{1}{k_B T} E_{\text{conf}}(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}}{\sum_{\text{conf}} e^{-\frac{1}{k_B T} E_{\text{conf}}(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}} = \text{distribuição de equilíbrio.}$$

(Boltzmann)