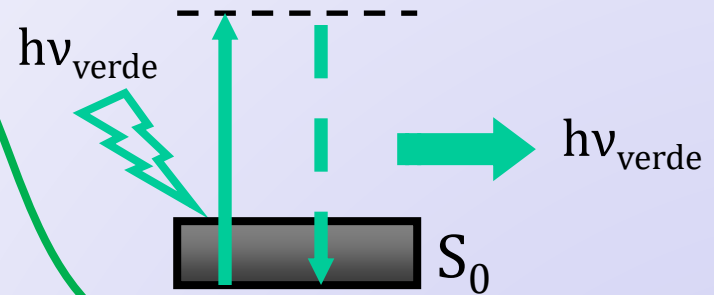
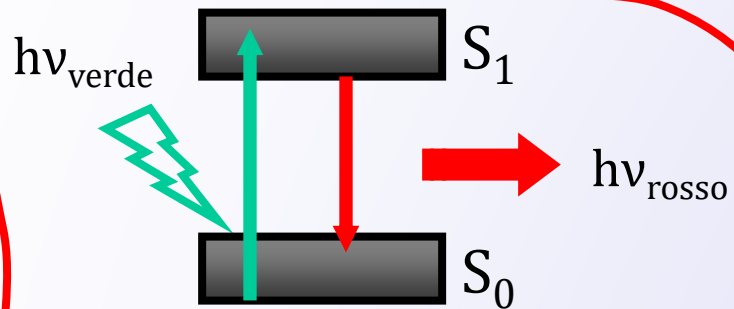


interazione **fuori risonanza**



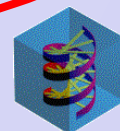
scattering



interazione **in risonanza**

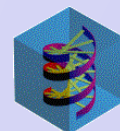


assorbimento
fluorescenza

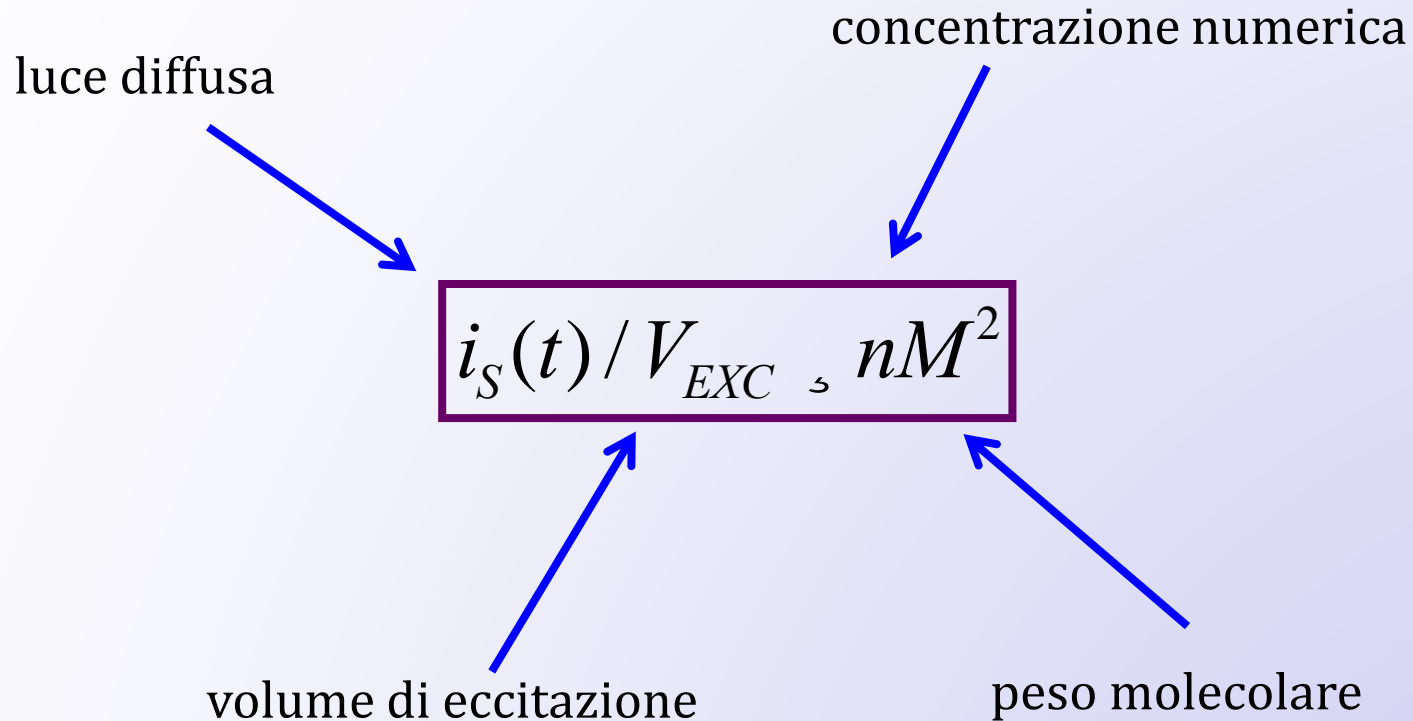


Segnale **statico (media temporale)**:
andamento dell'intensità della luce
al variare dell'angolo di diffusione o della concentrazione etc...

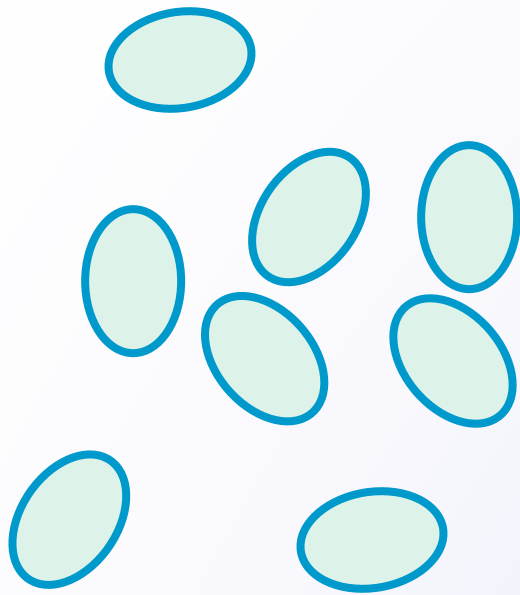
Spettroscopia di **fotocorrelazione**:
studio delle **fluttuazioni** temporali del segnale intorno al
valor medio.



concetto fondamentale:



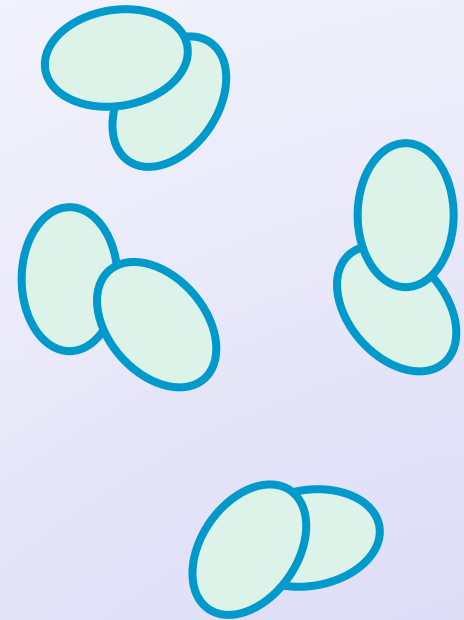
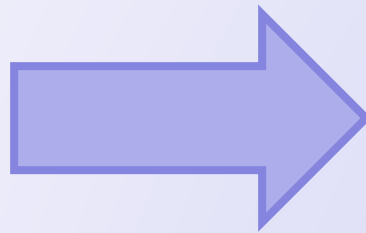
per particelle con dimensione $\ll \lambda$



$n=2$

$M=1$

$$\langle i_{scat} \rangle @ nM^2 = 2$$

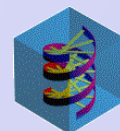


$n=1$

$M=2$

$$\langle i_{scat} \rangle @ nM^2 = 4$$

l'intensità della luce diffusa aumenta con
il peso molecolare!!



selettore di dimensioni



rivelatore

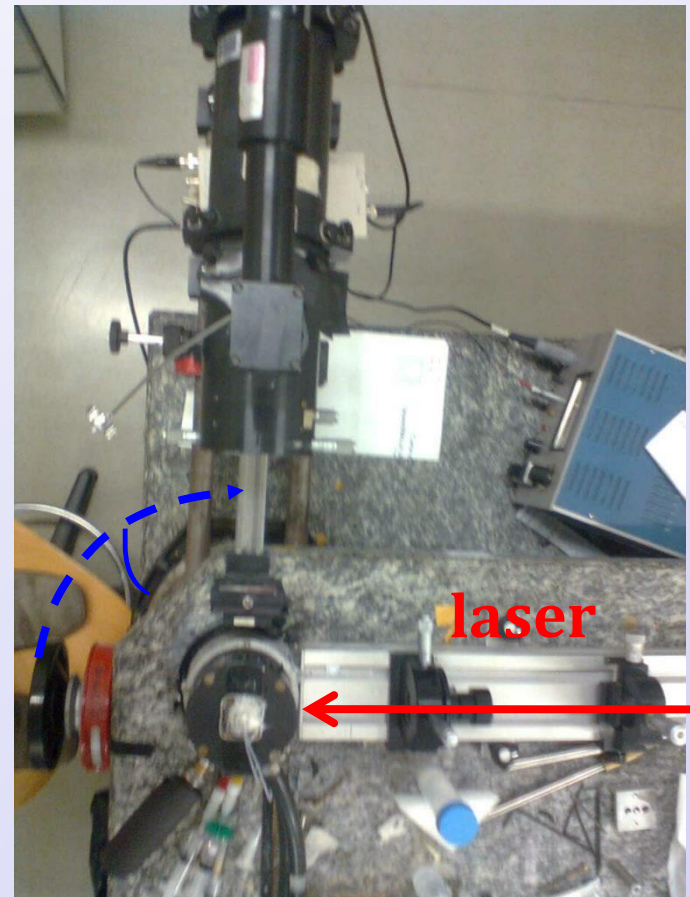
campione



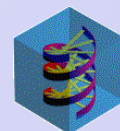
goniometro

DLS

rivelatore



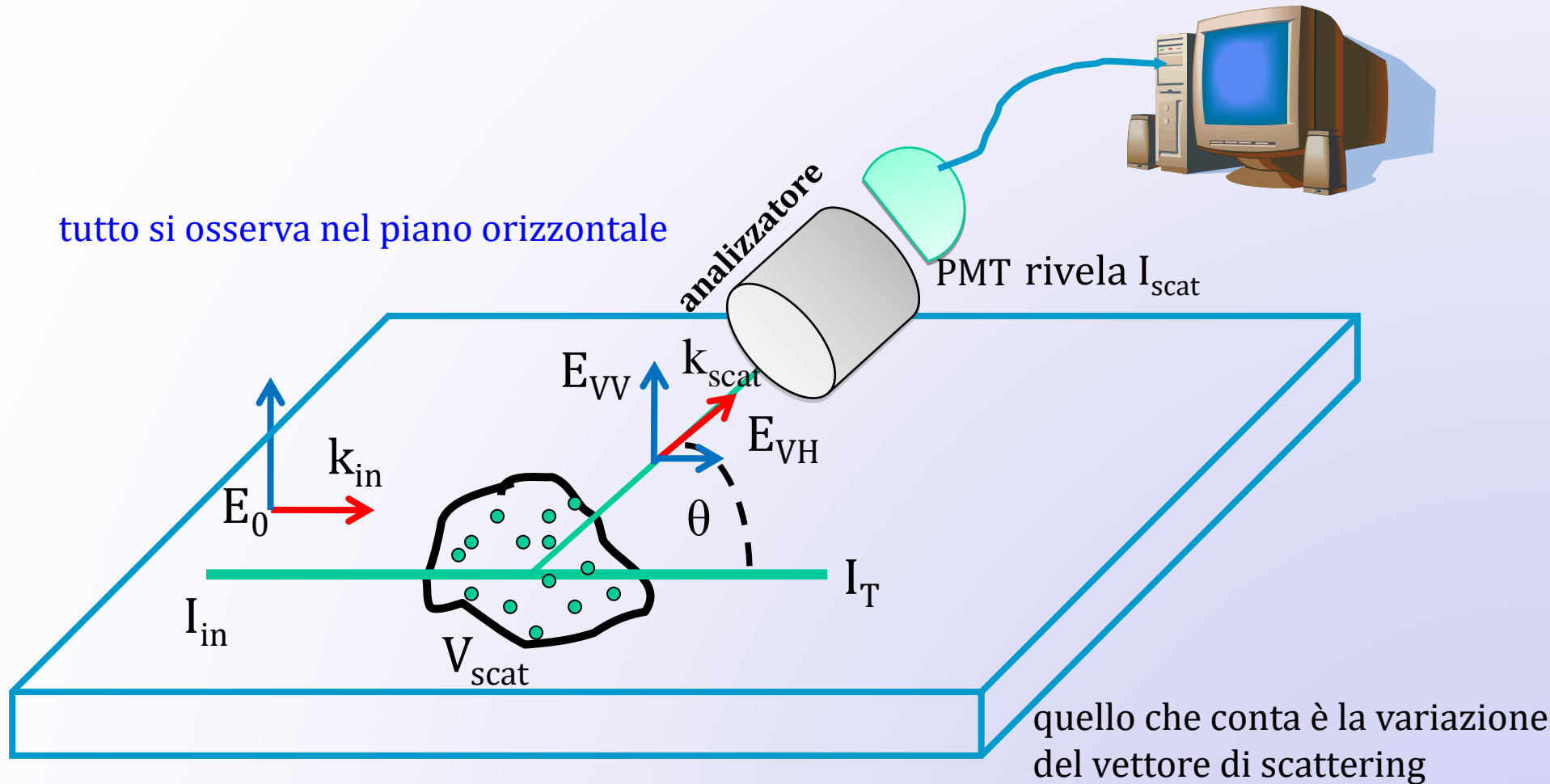
LABS



8

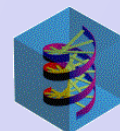
apparato sperimentale

tutto si osserva nel piano orizzontale



metodo **omodino**: solo luce diffusa arriva al fotocatodo

metodo **eterodino**: una parte della radiazione non diffusa (eccitante) si mescola con la luce diffusa al fotocatodo

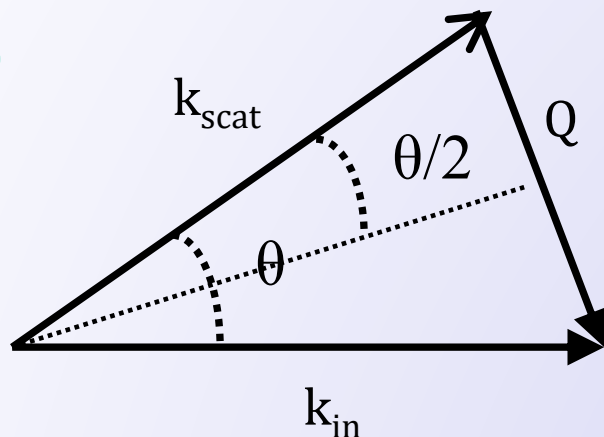


multi tipi di scattering

scattering

di raggi X e neutroni a basso angolo in soluzione:
→ forma delle molecole

di micro-onde da pioggia, neve, grandine..

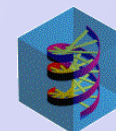


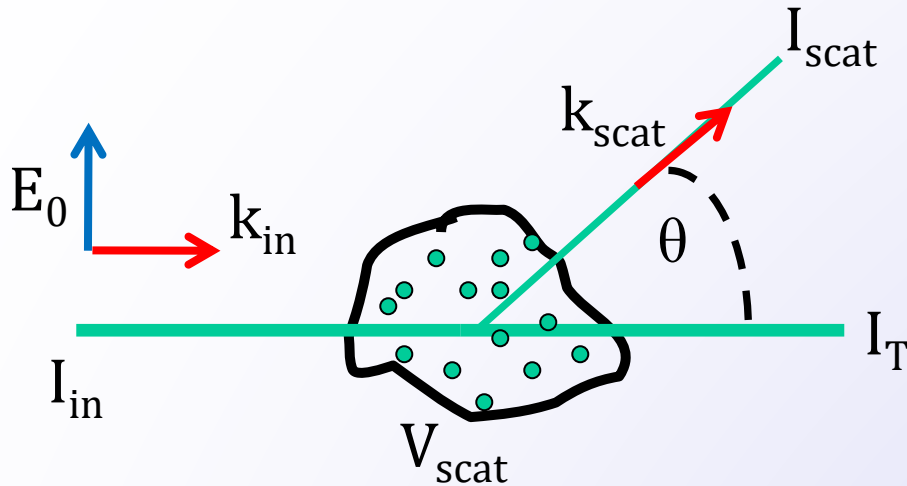
$$\left| \vec{k}_{scat} \right| @ \left| \vec{k}_{in} \right| = \frac{2\rho}{\lambda}$$

scattering
elastico o «quasi-elastico»

di luce stellare dall'atmosfera terrestre

di molecole per misurare il peso e la diffusione
molecolare

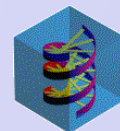




$$\Delta E = \text{energia scambiata} \\ = \hbar \Delta \omega$$

trascurabile,
praticamente nulla

$$\vec{Q} = \text{vettore d'onda} \\ \text{scambiato} = \vec{k}_{\text{in}} - \vec{k}_{\text{scat}}$$



teoria classica (fisicamente rilevante)

il campo di eccitazione è polarizzato verticalmente

il campo esercita una forza sulle le cariche nel volume di scattering, che vengono accelerate e irradiano

→ il campo incidente polarizza il mezzo

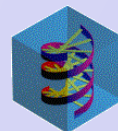
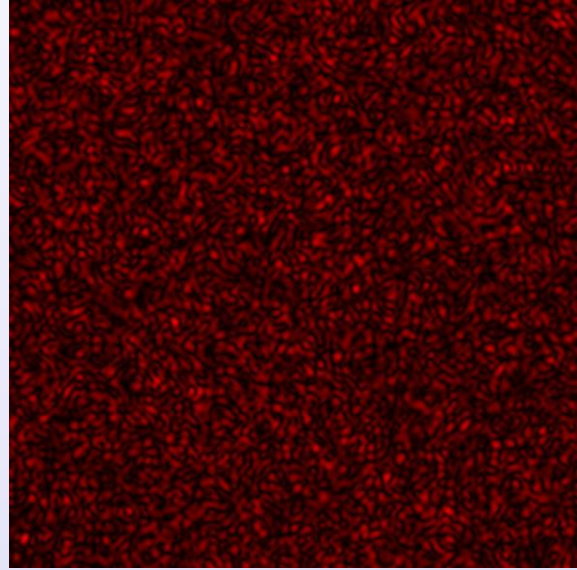
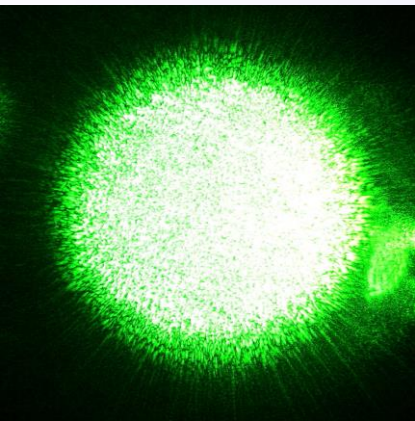
dividiamo il volume di eccitazione in sotto-regioni di egual dimensione che vedono lo stesso campo incidente

→ il campo diffuso è la sovrapposizione dei campi diffusi dalle varie regioni

→ **campo speckle!!**

SE otticamente identiche (costante dielettrica o polarizzazione o indice di rifrazione),
lo scattering è prodotto **solo in avanti**
(onde secondarie con stessa ampiezza e fase diversa, si annullano a coppie)

posizione!!!



SE **non** otticamente identiche

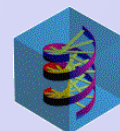
(diversa costante dielettrica o polarizzazione o indice di rifrazione),

onde secondarie con diversa ampiezza

lo scattering è prodotto **in tutte le direzioni**

Einstein, 1910: la diffusione di luce è il risultato di fluttuazioni della costante dielettrica del mezzo

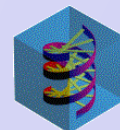
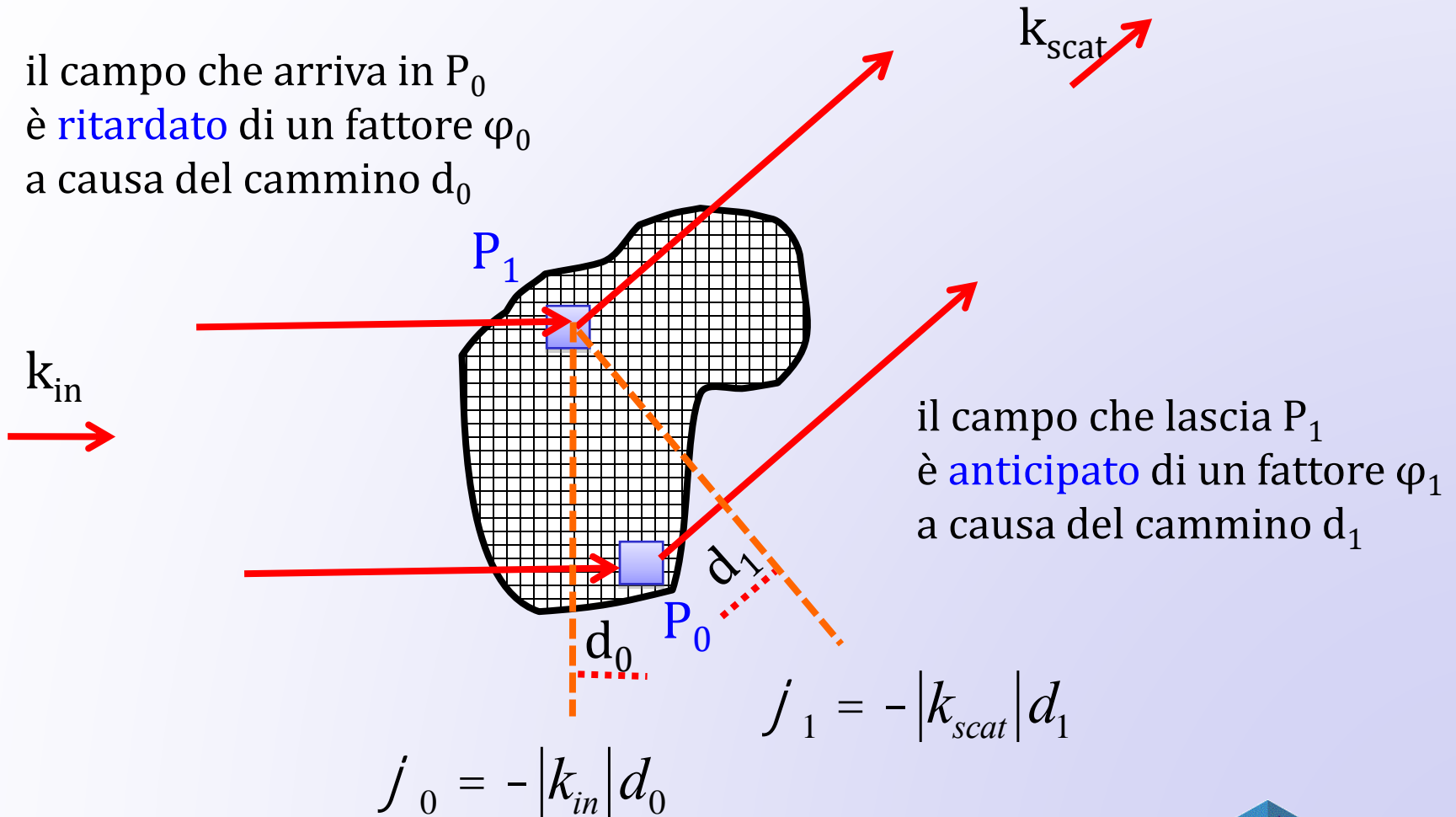
MACROSCOPICAMENTE: da teoria cinetica
molecole traslano e ruotano causando fluttuazioni
della costante dielettrica istantanea (legata a posizione e
orientazione delle molecole) della sotto-regione
in cui si muovono



$$|k_{in}| @ |k_{scat}| = k_0 = \frac{2\rho n}{/}$$

il ritardo di fase

il campo che arriva in P_0
è **ritardato** di un fattore φ_0
a causa del cammino d_0



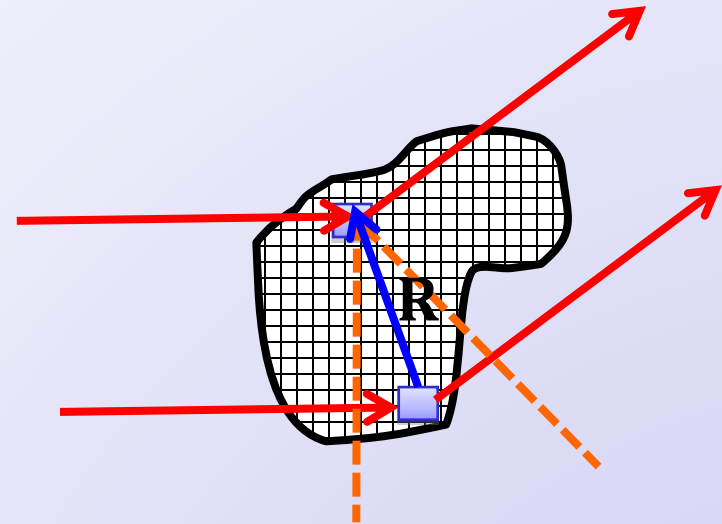
lo sfasamento del campo nel fronte d'onda diffusa sarà:

$$Dj = (j_1 + j_0) = k_0 (d_0 + d_1)$$

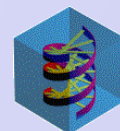
$$j_0 = -\vec{k}_{in} \times \vec{R}$$

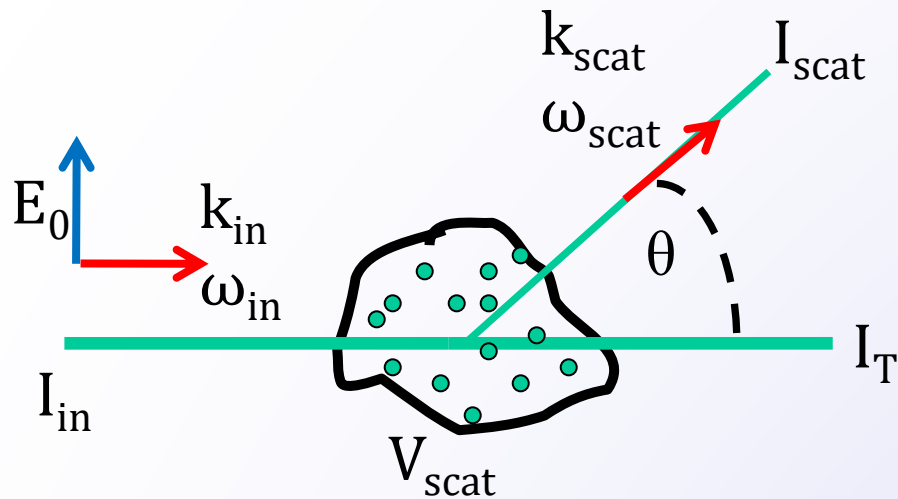
$$j_1 = +\vec{k}_{scat} \times \vec{R}$$

$$\vec{Q} = (\vec{k}_{in} - \vec{k}_{scat})$$



$$Dj = \left[(\vec{k}_{scat} - \vec{k}_{in}) \cdot \vec{R} \right] = \left[\vec{Q} \cdot \vec{R} \right]$$





\vec{Q} = vettore d'onda scambiato
 $= \vec{k}_{in} - \vec{k}_{scat}$

$$Q = \frac{4\rho n}{l} \sin\left(\frac{q}{2}\right)$$

$$|\vec{k}_{in} - \vec{k}_{scat}|^2 = |\vec{k}_{in}|^2 + |\vec{k}_{scat}|^2 - 2\vec{k}_{scat} \times \vec{k}_{in}$$

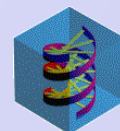


$$|\vec{k}_{in}|^2 \approx |\vec{k}_{scat}|^2 \approx k_0^2 = \left(\frac{2\rho}{l}n\right)^2$$

$$Q^2 = 2k_0^2 - 2k_0^2 \cos(q)$$



$$Q = 2k_0 \sin(q/2)$$



$$\vec{E}_{scat}(R, t) \gg \frac{E_{in} k_{scat}^2 e^{ik_0 R - i\omega t}}{R}$$

$\alpha_{in,scat}$ = componente del tensore polarizzabilità della molecola nelle direzioni *in* e *scat*

$$m(t) = a \times E(t)$$

SFERA:

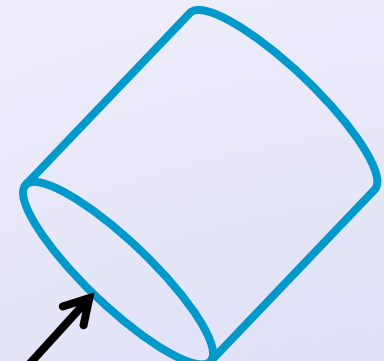
$$\alpha_{ij} = \alpha \text{ se } i=j$$

$$\alpha_{ij} = 0 \text{ se } i \neq j$$

$$a_{in,scat}(t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}(t)}$$

ampiezza,
varia nel tempo
perché la molecola
ruota e vibra

fase,
varia nel tempo
perché la molecola trasla

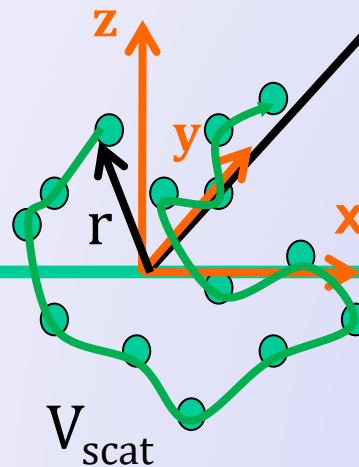


I_{scat}

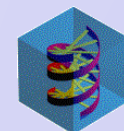
$R \gg r$

I_{in}

I_T



LABS



per # molecole

debolmente accoppiate (non interazioni neanche primi vicini)

sommatoria solo sulle molecole nel volume di eccitazione

$$\vec{E}_{scat}(R, t) \gg \frac{E_{in} k_{scat}^2 e^{ik_0 R - i\omega t}}{R} \dot{a}_j a_{in,scat}^j(t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)}$$

figura interferenza modulata
dai moti molecolari

$$da_{in,scat}(\vec{Q}, t) = \dot{a}_j a_{in,scat}^j(t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)}$$

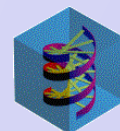
$$da_{in,scat}(\vec{r}, t) = \dot{a}_j a_{in,scat}^j(t) d(\vec{r} - \vec{r}_j(t))$$

densità di polarizzabilità

$$\vec{I}_{scat}(R) = \left| \vec{E}_{scat}(R) \right|^2 \gg \frac{I_{in} k_{scat}^4}{R^2}$$

$\approx 1/\lambda^4$
colore blu cielo e mare
scattering con VIS e non IR

come atteso per onda sferica



dimensione delle molecole non $\ll \lambda$

informazioni su forma e dimensioni della molecola
dall'andamento della luce diffusa al variare dell'angolo di scattering

fattore di forma:

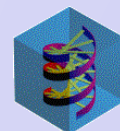
→ dimensioni e forma di una singola molecola

fattore di struttura:

→ ordine strutturale del campione

liquidi: corto range (se isotropi dipende solo da Q)

cristalli: long range



cosa possiamo imparare dalla fluttuazioni del segnale?

$$G_E(t) = \frac{\langle E_{scat}(t) E_{scat}^*(t+t) \rangle_t}{\langle E_{scat}^2(t) \rangle_t} = g^1(t)$$

$$E_{scat}(t) = \dot{\mathbf{a}} \sum_{i=1}^N E_{scat}(Q\mathbf{r}_i, t)$$

$$E_{scat}(t) \propto e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}(t)}$$

$$E_{scat}(t) E_{scat}^*(t+dt) \propto e^{i\vec{Q} \cdot D\vec{r}(t)}$$

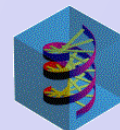
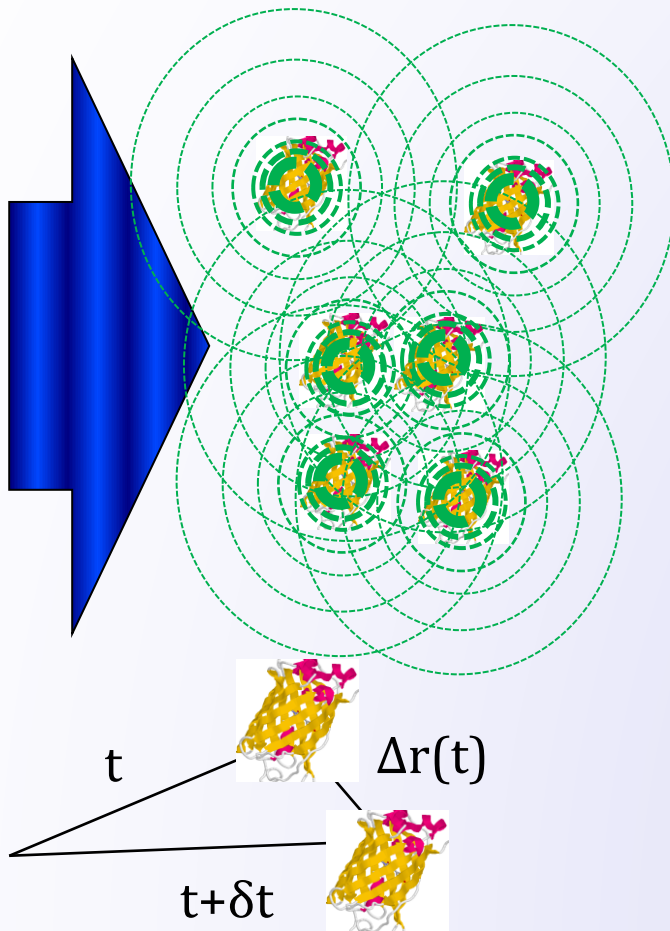
massimo sfasamento quando

$$Q^2 |D\mathbf{r}(t)|^2 @ p^2$$

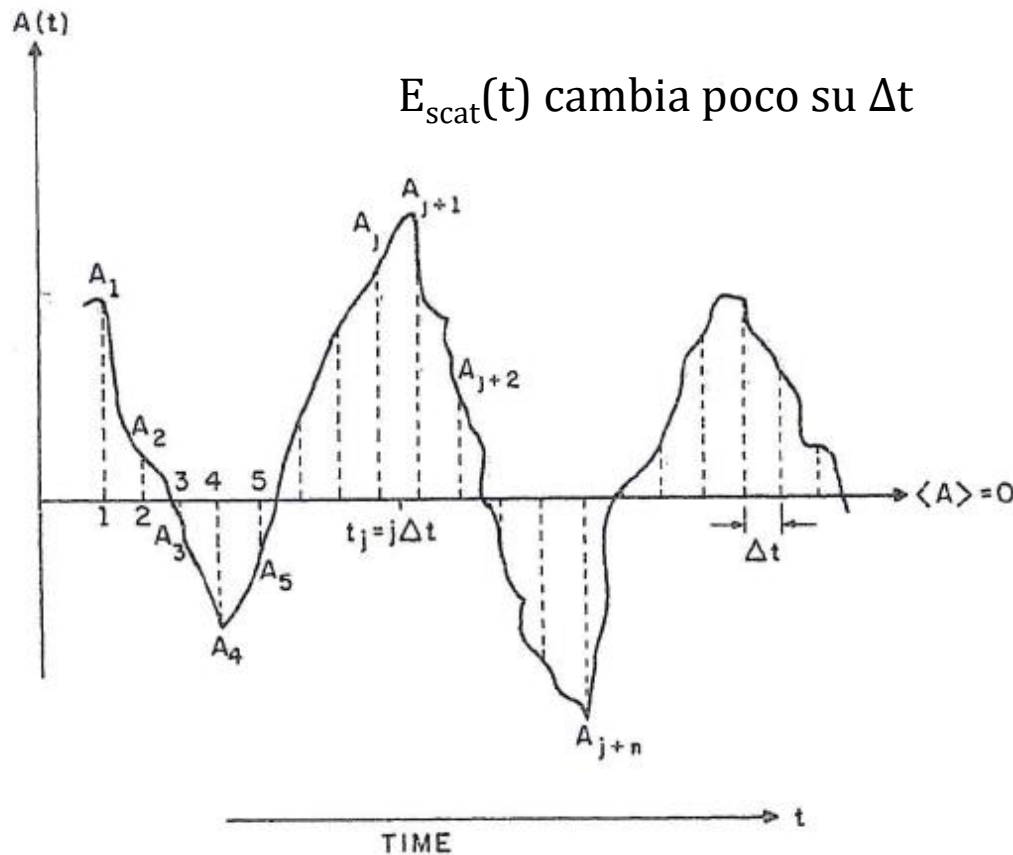
$$|D\mathbf{r}(t)|^2 @ 6Ddt$$

Einstein,
moto browniano

$$\Rightarrow dt @ \frac{1}{DQ^2}$$



fluttuazioni e correlazione



$\tau > \text{tempo delle fluttuazioni}$

$$E_{\text{scat}}(t) \neq E_{\text{scat}}(t+\tau)$$

$\tau \ll \text{tempo delle fluttuazioni}$

$$E_{\text{scat}}(t) \approx E_{\text{scat}}(t+\tau)$$

→ **correlazione!**

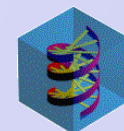
$$t_j = jDt$$

$$t = nDt$$

$$T = NDt$$

$$\langle E_{\text{scat}}(0) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_{\text{scat}}(t) dt = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_{\text{scat},j}$$

$$\langle E_{\text{scat}}(0) E_{\text{scat}}^*(t) \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_{\text{scat}}(t) E_{\text{scat}}^*(t + t) dt = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_{\text{scat},j} E_{\text{scat},j+n}^*$$

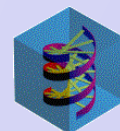
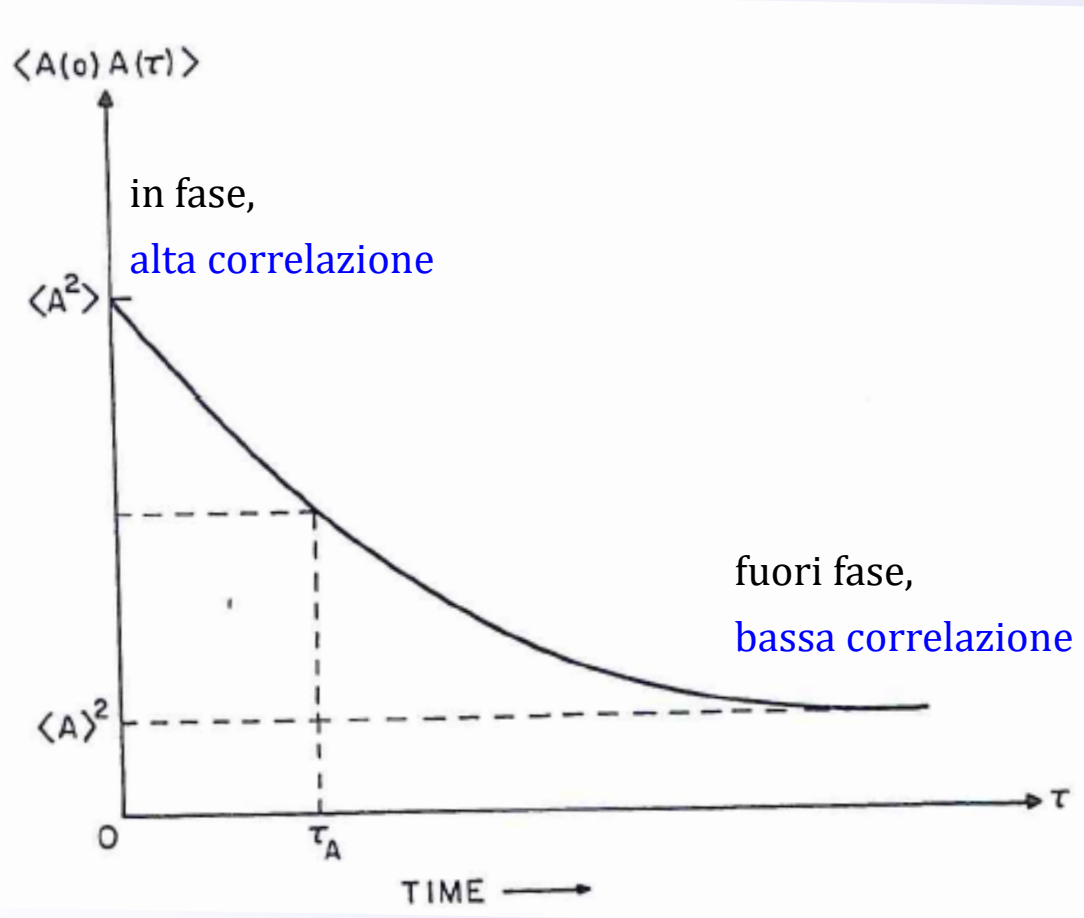


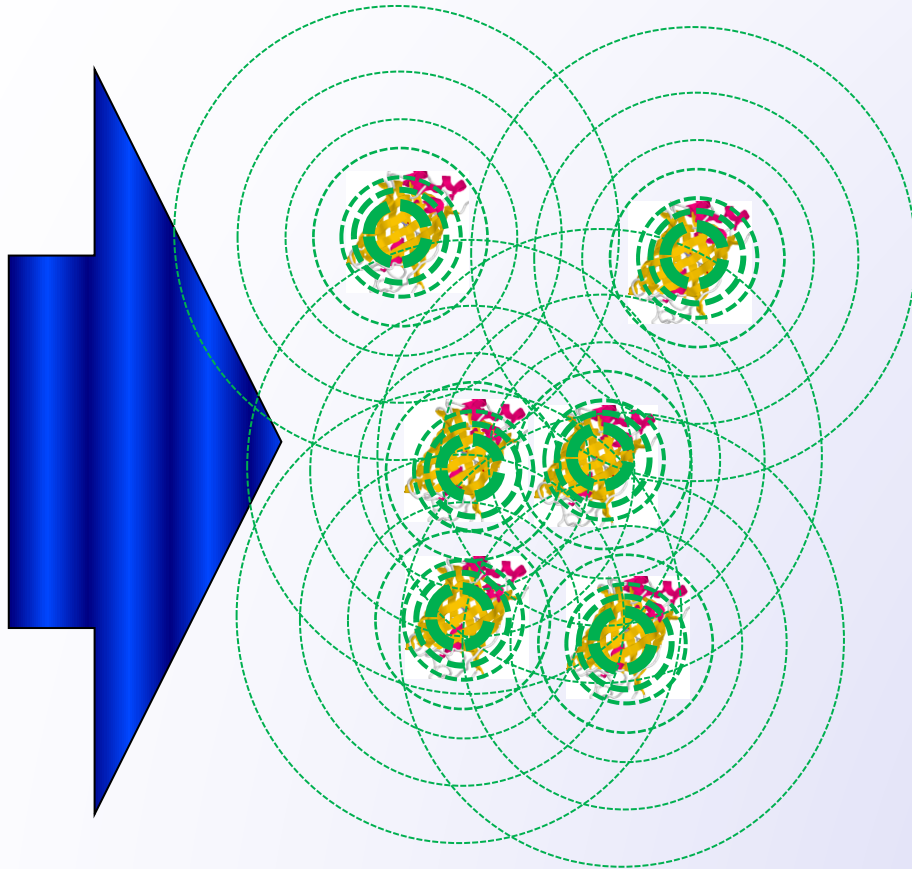
$$\langle E_{scat}^2(0) \rangle \propto \langle E_{scat}(0) E_{scat}^*(t) \rangle$$

$$dE_{scat}(t) \propto E_{scat}(t) - \langle E_{scat}(t) \rangle$$

$$t_c \propto \int_0^\infty \frac{\langle dE_{scat}(0) dE_{scat}^*(t) \rangle}{\langle dE_{scat}^2(t) \rangle} dt$$

tempo di correlazione





N molecole che diffondono

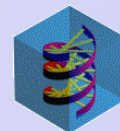
$$E_{scat}(t) = \sum_{i=1}^N E_{scat}(Qr_i, t)$$

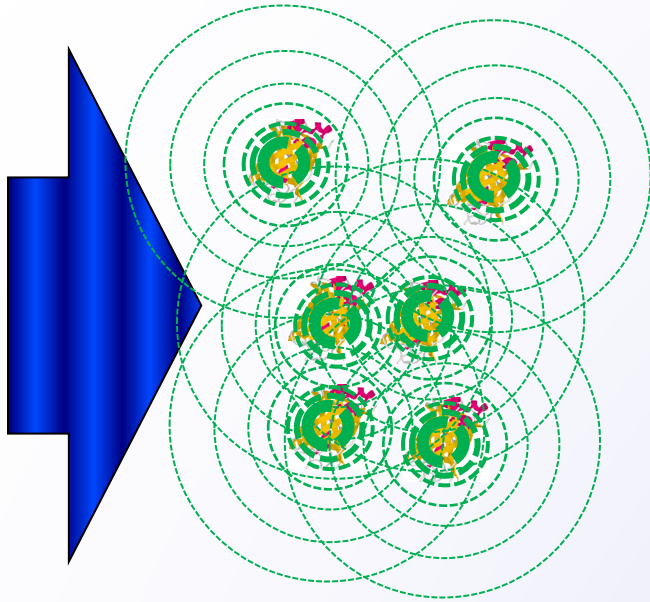
fluttuazioni causate da variazioni
di fase del campo diffuso

inducono fluttuazioni
nell'intensità diffusa

$$I_{scat}(t) = \left| \sum_{i=1}^N E_{scat}(Qr_i, t) \right|^2$$

somma **coerente**





il campo diffuso è gaussiano a media nulla
(somma di variabili indipendenti e casuali)

$$\langle E_{scat} \rangle = 0$$

$$\langle E_{scat,j} E_{scat,k} \rangle = d_{j,k} S^2$$

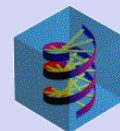
$$G_I(t) = g^2(t) = \frac{\langle E_{scat}(t) E_{scat}^*(t) E_{scat}^*(t+t) E_{scat}(t+t) \rangle_t}{\langle I^2(t) \rangle_t}$$

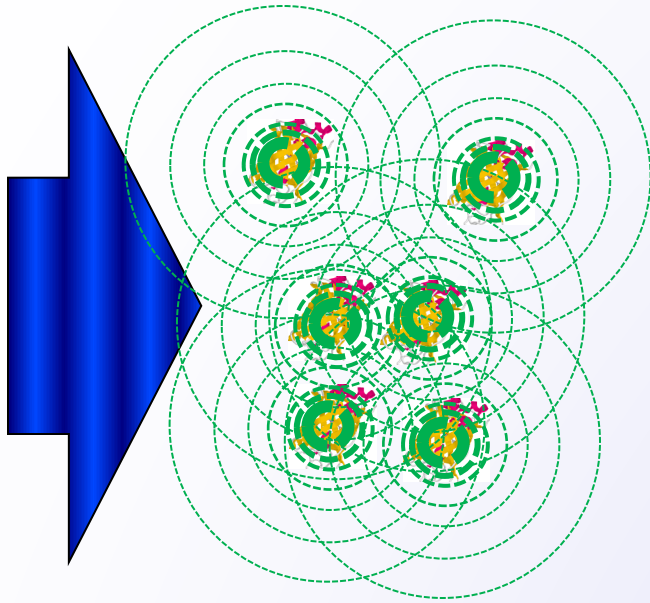
$$g^2(t) = 1 + |g^1(t)|^2$$

teorema di Bloch-Siegert

misurata

predetta/calcolata





$$\vec{E}_{scat}(R, t) \gg \frac{E_{in} k_{scat}^2 e^{ik_0 R - i\omega t}}{R} \boxed{a_{in,scat}(t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}(t)}}$$

$$g^1(t) = e^{i\omega t} \frac{\langle a(0) a^*(t) \rangle_t}{\langle a(0)^2 \rangle_t} \left\langle e^{-i\vec{Q} \cdot (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))} \right\rangle$$

$$= e^{i\omega t} C_a(t) C_f(t)$$

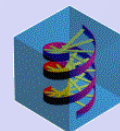
se le particelle sono piccole rispetto a Q^{-1}

$$C_a(t) = \frac{\langle a(0) a^*(t) \rangle_t}{\langle a(0)^2 \rangle_t} \gg 1$$

$$\lambda = 633 \text{ nm} \quad Q^{-1} = 53 \text{ nm}$$

$$n = 1.33$$

informazioni sul moto traslazionale
attraverso $C_f(\tau)$



$$C_f(t) = \left\langle e^{-i\vec{Q} \cdot (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))} \right\rangle = \int G_S(R, t) e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}} d^3 R$$

probabilità di trovare in R a t
una particella che era in O a $t=0$

eq. diffusione di Fick

$$\frac{d}{dt} G_S(R, t) = D \nabla^2 G_S(R, t)$$

$$G_S(R, 0) = \delta(R)$$

$$C_f(t) = e^{-Q^2 D t}$$

$$G_S(R, t) = (4\pi D t)^{-3/2} e^{-R^2/4Dt}$$

$$g^2(t) = 1 + |C_a(t)|^2 e^{-2Q^2 D t}$$

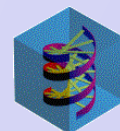
$|C_a(t)| \ll 1$ per macromolecole flessibili come il DNA

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad t_D = (Q^2 D)^{-1}$$

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

Einstein + approssimazione Stokes per
sticky condizioni al contorno

$\eta = 0.01$ poise
 $D \approx 2 \times 10^{-13} \text{ a}^{-1}$
 $Q = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ @ 90°
 $Q^2 D \approx 10^{-3} \text{ a}^{-1}$
 $\tau_D = 10^3 \text{ a}$



$$g^2(\tau) = A + Be^{-\gamma\tau}$$

$$\gamma = 2DQ^2$$

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

$$n=1.33$$

$$k_B=1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$$

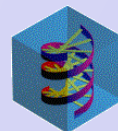
$$T=293 \text{ K}$$

$$\eta=0.01 \text{ Poise}$$

$$\lambda=633 \text{ nm}$$

$$Q = 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$$

$$k_0 = \frac{2\pi n}{\lambda}$$



1. DETERMINAZIONE RAGGIO NANOPARTICELLE DI LATEX AD ANGOLO FISSO (90°) AL VARIARE DELLA FREQUENZA DI ACQUISIZIONE
2. DETERMINAZIONE RAGGIO NANOPARTICELLE DI LATEX A FREQUENZA DI ACQUISIZIONE FISSA AL VARIARE DELL'ANGOLO TRA LASER INCIDENTE E RIVELATORE
3. STUDIO DEL COMPORTAMENTO DELLA FUNZIONE DI CORRELAZIONE AL VARIARE DELL'APERTURA DELL'IRIDE (QUINDI DEL SEGNALE DI SCATTERING)
4. DETERMINAZIONE RAGGIO PROTEINE (BSA-BOVINE SERUM ALBUMIN)

