



Politecnico di Milano

SCUOLA DI INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Studio teorico-computazionale sulla propagazione di luce
in un materiale gerarchico multiscala**

Candidato:
Matteo Gerosa
Matr. 765518

Relatore:
Chiar.mo Prof. Carlo Enrico Bottani

Indice

Sommario	ix
Abstract	x
1 Introduzione	1
1.1 Obiettivi e metodi	1
1.2 Struttura della tesi	5
2 Diffusione da una particella dielettrica	7
2.1 Sfera dielettrica in un campo elettrostatico	8
2.2 Teoria di Mie	10
2.2.1 Preliminari matematici	11
2.2.2 Espansione del campo incidente in serie di armoniche vet-	
toriali	14
2.2.3 Espansione del campo interno e diffuso in serie di armo-	
niche vettoriali	15
2.2.4 Interpretazione dello sviluppo del campo in serie di armo-	
niche: modi normali	17
2.3 Diffusione da una sfera di piccole dimensioni: approssimazione di	
Rayleigh	19
2.3.1 Polarizzazione di una sfera dielettrica di piccole dimensio-	
ni da parte di un'onda elettromagnetica	19
2.3.2 Radiazione di dipolo elettrico	21
2.3.3 Diffusione di dipolo elettrico da parte di una sfera dielettrica	22
3 Diffusione di onde elettromagnetiche in un mezzo materiale	27
3.1 Modelli teorici per la propagazione di un'onda in un mezzo materiale	27
3.2 Teoria generale della diffusione nei mezzi isotropi	29

3.3	Modello dei dipoli discreti interagenti	32
3.3.1	Analogia fisica con la teoria quantistica della diffusione . . .	40
4	Aspetti computazionali relativi al calcolo del campo elettromagnetico	42
4.1	Introduzione	42
4.2	Algoritmo iterativo per il calcolo del campo e della distribuzione di dipoli	44
4.2.1	Alcune considerazioni su calcolo del campo efficace e convergenza	49
4.2.2	Rappresentazione del campo elettromagnetico	54
4.2.3	Determinazione di parametri ottici integrali	55
4.3	Confronto con i risultati della teoria di Mie	61
4.4	Teoria di Twersky e tecnica di <i>unfolding</i>	64
4.5	Impostazione del calcolo del campo mediante soluzione di un sistema lineare	66
5	Modelli per la simulazione di crescita di nanostrutture gerarchiche	69
5.1	Introduzione	69
5.2	Modello per nanoparticelle caratterizzate da forte assorbimento in corrispondenza della superficie	70
5.3	Modelli di crescita in regime balistico	73
5.3.1	Deposizione balistica in una dimensione	74
5.3.2	Deposizione balistica di particelle sferiche su reticolo bidimensionale	76
5.4	Cenni ai frattali	79
6	Scattering di luce in mezzi nanostrutturati multiscala	84
6.1	Introduzione	84
6.2	Dipendenza delle proprietà ottiche dalle caratteristiche morfologiche	86
6.2.1	Teoria analitica approssimata della diffusione in aggregati frattali	86
6.2.2	Relazione tra sezione d'urto di scattering e morfologia . . .	88
6.2.3	Relazione tra sezione d'urto di assorbimento e morfologia . . .	93
6.3	Legame tra parametri ottici e lunghezza d'onda	98
7	Conclusioni e prospettive future	104

A	Listati dei programmi MATLAB	107
A.1	Calcolo iterativo della distribuzione di dipoli	107
A.2	Generazione griglia di punti per calcolo del campo medio	112
A.3	Rappresentazione grafica del campo elettromagnetico	112
A.4	Calcolo <i>haze factor</i>	119
A.5	Deposizione balistica di particelle sferiche su una superficie	121
	Bibliografia	125

Elenco delle figure

2.1	Sfera dielettrica immersa in campo elettrico uniforme.	8
3.1	Rappresentazione diagrammatica di un processo di scattering semplice.	35
3.2	Diagramma semplificato per il medesimo processo di scattering rappresentato in figura 3.1. Si sottointende la somma sull'indice $i = 1, \dots, N$	35
3.3	Diagramma rappresentativo di un processo di scattering del second'ordine. La somma sugli indici i e j è sottointesa.	37
3.4	Diagramma rappresentativo di un processo di scattering di ordine n	38
4.1	Immagine SEM di un materiale assemblato da nanoparticelle di TiO_2 , depositato in opportune condizioni. Le nanoparticelle sono organizzate in una struttura gerarchica che presenta tre differenti lunghezze scala: (a) quella propria dell'intera foresta; (b) del singolo albero; (c) della singola nanoparticella. Per maggiori dettagli si veda [1].	45
4.2	Sfera di raggio $a = 10$ nm e corrispondente griglia per il calcolo del campo elettrico efficace.	48
4.3	Configurazione di sfere per il confronto tra campi medi. I dipoli associati alle particelle periferiche hanno valore fissato, i campi elettrici diffusi sono mediati sulla particella centrale.	50
4.4	Confronto tra valori di convergenza del campo elettrico efficace (componente polarizzata) agente su una sfera situata nel <i>bulk</i> della struttura, per diversi valori del parametro d_{max}	52

4.5	Confronto tra valori di convergenza del campo elettrico efficace (componente polarizzata) agente su una sfera situata <i>in prossimità della superficie</i> della struttura, per diversi valori del parametro d_{max} . L'introduzione dell'operazione di media è ininfluente ai fini della determinazione del campo efficace finale.	53
4.6	Oscillazioni del campo elettrico efficace (componente polarizzata) intorno al valore di convergenza.	54
4.7	Smorzamento del campo elettrico efficace (componente polarizzata) e raggiungimento della convergenza.	54
4.8	Alcune possibili rappresentazioni del campo elettrico risultante dalla diffusione di un'onda da parte della struttura riportata. . . .	56
4.9	Rappresentazione schematica per il calcolo del fattore di <i>haze</i>	60
4.10	Rappresentazione schematica dei possibili tipi di misura ottica: (a) trasmittanza totale, (b) trasmittanza diffusa. Per maggiori dettagli, vedi [2].	60
4.11	Sfera dielettrica suddivisa in $N = 136$ dipoli, $\chi = 0.47$, e vettori campo elettrico e magnetico associati all'onda incidente.	62
4.12	Confronto tra sezione d'urto differenziale di scattering calcolata con il metodo dei dipoli interagenti (linea continua) e con la teoria di Mie (linea punteggiata), al variare del numero di dipoli definiti nella sfera. La sezione d'urto è espressa in unità di $(\lambda/2\pi)^2$ e ϑ indica l'angolo di scattering.	63
4.13	Diagramma rappresentante un processo di <i>backscattering</i>	65
4.14	Diagramma rappresentante un processo in cui l'interazione ha luogo sempre tra particelle diverse.	66
5.1	Immagini SEM della sezione trasversale di campioni depositati a pressioni diverse: (a) 10 Pa, (b) 20 Pa, (c) 40 Pa, (d) 100 Pa dopo <i>annealing</i> di 1h a 400°C.	70
5.2	Schematizzazione di una particella di raggio a e costante dielettrica ϵ , coperta da un guscio sferico omogeneo di spessore δ e costante dielettrica ϵ_s , e investita da un campo elettrico uniforme.	71
5.3	Struttura risultante dalla deposizione di 2000 particelle su di un reticolo monodimensionale di dimensione $l=100$ (con condizioni periodiche al contorno) [3].	75
5.4	Esempio di distribuzione <i>random</i> di particelle seme depositate sulla superficie del substrato.	77
5.5	Cella selezionata per la deposizione e celle prime vicine di tipo a e b	77

5.6	Struttura costituita da cinque particelle a partire da un seme. Ogni particella ne tocca almeno un'altra, assicurando così la connessione.	78
5.7	Celle prime vicine ad una cella situata sul bordo del reticolo.	79
5.8	Esempi di strutture costituite da 2000 particelle, ottenute mediante deposizione balistica a partire da un unico seme, al decrescere del rapporto p_l/p_v	80
5.9	Esempio di foresta generata a partire da dieci particelle seme distribuite a caso e costituita da 3000 particelle totali.	80
6.1	Ordine di grandezza del numero minimo di particelle nell'aggregato per osservare la comparsa di effetti di scattering multiplo —secondo la stima di Berry e Percival— nell'intervallo di dimensione frattale d'interesse ($a = 10$ nm, $\lambda = 500$ nm).	87
6.2	91
6.2	Sezione d'urto di scattering (in nm^2) in funzione del numero di particelle, a dimensione frattale media fissata.	92
6.3	Confronto tra predizioni della teoria di Berry e Percival e risultati delle simulazioni.	92
6.4	Sezione d'urto di scattering per particella (in nm^2) in funzione della dimensione frattale, per $N = 1500$ (verde), $N = 2000$ (rosso) e $N = 2500$ (blu).	93
6.5	94
6.5	Sezione d'urto di assorbimento (in nm^2) in funzione del numero di particelle, a dimensione frattale media fissata.	95
6.6	Grafici riassuntivi del comportamento sperimentale di β	95
6.7	97
6.7	Sezione d'urto di assorbimento in funzione della sezione d'urto di scattering (in nm^2), a dimensione frattale media fissata.	98
6.8	Sezione d'urto di scattering (in nm^2) in funzione della lunghezza d'onda (in nm), per tre diverse strutture caratterizzate da numero N di particelle differente.	100
6.9	Irradianza spettrale della radiazione solare.	101
6.10	<i>Haze factor</i> in funzione della lunghezza d'onda (in nm), per tre diverse strutture caratterizzate da numero N di particelle differente.	102
6.11	<i>Haze factor</i> in funzione della sezione d'urto di scattering (in nm^2), per tre diverse strutture caratterizzate da numero N di particelle differente.	103

Elenco delle tabelle

6.1 Costante dielettrica (parte reale ed immaginaria) di TiO_2 fase anatasio, in funzione della lunghezza d'onda.	85
--	----

Sommario

Scopo principale di questo lavoro di tesi è lo sviluppo di un modello teorico-computazionale per la descrizione della propagazione della luce in un materiale nanostrutturato caratterizzato da organizzazione multiscala. Il mezzo è realizzato mediante deposizione di nanoparticelle —di materiale semiconduttore— su di un substrato di supporto. Recenti studi sperimentali hanno dimostrato che le proprietà ottiche di questi materiali possono esibire una forte dipendenza dalle proprietà morfologiche alla scala nanometrica. Essi sono stati indicati come potenziali candidati per lo sviluppo di celle solari di nuova generazione (DSSC). Si ritiene infatti che l'elevata porosità della struttura favorisca lo scattering multiplo dell'onda al suo interno e, di conseguenza, la probabilità di un suo completo assorbimento —una volta che il materiale sia funzionalizzato— ne risulti incrementata.

Il modello si fonda sull'ipotesi che il comportamento ottico di ogni nanoparticella (modellizzata da una sfera dielettrica omogenea ed isotropa) sia completamente descritto dal momento di dipolo elettrico generato, nel suo volume, dall'onda esterna e dalle onde diffuse dalle altre nanoparticelle che compongono l'aggregato. La distribuzione discreta di dipoli elettrici eccitati nel mezzo è determinata seguendo un approccio perturbativo, che permette di introdurre in modo naturale la descrizione dello scattering multiplo dell'onda all'interno del materiale.

In secondo luogo, si propone un modello per la crescita di strutture assemblate da particelle sferiche mediante deposizione, in regime balistico, su un substrato solido. Lo scopo è di simulare il processo di crescita reale, ottenendo strutture di caratteristiche analoghe a quelle realizzate in laboratorio, con il vantaggio di poter variarne a piacimento la conformazione strutturale.

Infine, le proprietà ottiche di questi sistemi vengono investigate, in particolare tentando di evidenziare il legame tra parametri ottici globali (sezioni d'urto di scattering e assorbimento, haze factor) e morfologia dell'aggregato. I risultati ottenuti sono confrontati con le predizioni di una teoria approssimata dell'ottica di sistemi frattali.

Abstract

The primary objective of the present work is to develop a theoretical and computational model aimed at describing light propagation through multiscale organised nanostructured media. Such materials are obtained by deposition of semi-conducting nanoparticles on a substrate surface. Recent experimental studies have proven that the optical properties of these aggregates may exhibit strong dependence on the morphology at the nanoscale. It has been pointed out that they could act as potential candidates for the development of new generation solar cells (DSSCs). It is indeed believed that the high porosity at the nanoscale could enhance multiple scattering effects within the material and, hence, increase the absorption probability in the functionalised structure.

The model is based on the assumption that the optical behaviour of the single nanoparticle (modelled as a homogeneous and isotropic dielectric sphere) can fully be described by the electric dipole moment originated, in its volume, by the presence of the external incident wave and the scattered waves coming from different particles within the aggregate. The coarse-grained dipole moment distribution generated in the medium is determined through a perturbative approach, which allows to account for multiple scattering effects in a very natural and physically transparent fashion.

In order to simulate the growth of nanostructured thin films assembled by nanoparticles, a ballistic deposition model is proposed, in which identical spherical particles are dropped on a lattice substrate, giving rise to tree-like structures closely resembling the real ones. The simulation tool allows to control the morphologic and structural properties of the resulting object.

The final part of the work is devoted to the investigation of the relationship between structural and optical properties. In particular, both the quantitative and the qualitative behaviour of global optical parameters (e.g. scattering and absorption cross sections, haze factor) are analyzed as a function of structural parameters characterizing the aggregate as a whole. Results are compared with the predictions of an approximate theory of the optics of fractal systems.

Capitolo 1

Introduzione

Negli ultimi decenni, il progresso nei campi della nanoscienza e della nanotecnologia ha aperto la strada allo sviluppo e allo studio di materiali innovativi, le cui proprietà fisiche possono essere controllate agendo direttamente sulla struttura alla scala nanometrica. Ciò può avere come effetto una modifica radicale delle caratteristiche fisiche esibite dal materiale stesso su scala macroscopica. La realizzazione di sistemi nanometrici, in cui gli effetti di confinamento quantico elettronico fanno emergere una fisica qualitativamente differente da quella osservata nel materiale *bulk*, è forse uno degli esempi di maggior rilevanza.

La possibilità di disegnare il comportamento di un certo materiale in ragione di specifiche esigenze o allo scopo di esaltare o meno un certo tipo di fenomeno si è rivelata di grande interesse ed è tuttora oggetto di intensa ricerca sia di base, sia applicata. L'impatto sulla tecnologia è chiaramente enorme: dalla realizzazione di dispositivi nanoelettronici, alla somministrazione di farmaci mediante vettori nanometrici, alla progettazione di materiali innovativi per l'energia.

L'applicazione tecnologica ha spesso come prerequisito la comprensione, a livello fondamentale o fenomenologico, per via teorica o sperimentale, dei processi fisici che si manifestano nel sistema studiato, sia per l'interesse di principio verso la scoperta e la descrizione di fenomeni fisici emergenti, sia nell'intento di sviluppare più efficacemente l'eventuale successiva applicazione.

1.1 Obiettivi e metodi

Il presente lavoro di tesi nasce dalla necessità di comprendere e modellizzare la propagazione della luce in film di ossidi nanostrutturati ad organizzazione gerarchica, la cui applicazione più promettente si configura nel settore del fotovoltaico avanzato (*Dye Sensitised Solar Cells*, DSSC) e della fotocatalisi, come dimostrato in recenti lavori [1] [4]. Nella sintesi di questi materiali si è ad og-

gi acquisita una certa esperienza (vedi Capitolo 5 per una breve descrizione della procedura di fabbricazione). E' inoltre ben compreso il legame esistente tra morfologia della struttura risultante e condizioni di deposizione. Si ritiene che l'elevata porosità presente alla nanoscala, raggiungibile in determinate condizioni di sintesi, sia di grande importanza nell'esaltare l'efficienza di processi chimico-fisici *surface-mediated*. Ad esempio, nelle DSSC, l'assorbimento foto-nico avviene per mezzo di una molecola colorante che ricopre interamente la superficie disponibile della struttura. Pertanto c'è da attendersi una correlazione tra caratteristiche morfologiche della struttura e sue proprietà di diffusione ed assorbimento di luce.

Le proprietà ottiche di questi materiali sono ad oggi oggetto di studio prevalentemente sperimentale. L'obiettivo principale di questo elaborato è di costruire, a partire da principi fisici fondamentali, un modello teorico e uno strumento computazionale per la descrizione della propagazione della luce in essi. Il vantaggio di disporre di uno strumento di calcolo in grado di determinare grandezze (anche misurabili sperimentalmente), che caratterizzano il comportamento ottico del sistema, è evidente. Se, come abbiamo detto, le caratteristiche morfologiche alla nanoscala possono rivelarsi in qualche modo importanti nella determinazione delle proprietà ottiche del materiale, la simulazione numerica rende possibile individuare i parametri strutturali che maggiormente le influenzano. Peraltro, ciò permette di indirizzare l'attività sperimentale verso la realizzazione di strutture che esaltino l'effetto desiderato (come potrebbe essere l'intrappolamento e l'assorbimento della luce), nell'intento di riprodurre la morfologia ottimale suggerita dalle simulazioni.

La conformazione strutturale del materiale suggerisce la scelta del modello elettromagnetico più adatto a descriverlo. Esso può essere visto come un aggregato di nanoparticelle isolanti, ognuna delle quali di dimensioni molto minori della lunghezza d'onda della radiazione incidente. In linea di principio, la propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo materiale si affronta risolvendo le equazioni di Maxwell, tenendo conto delle opportune condizioni al contorno e ricordando che la risposta del mezzo alla presenza di una perturbazione di origine elettrica è riassunta (se la perturbazione è di piccola intensità, ovvero in regime lineare) nel tensore dielettrico. Esso dipende dalla frequenza del campo perturbante e, nel caso, a cui siamo interessati, di un mezzo disomogeneo, dalla posizione. Tuttavia, data l'estrema complessità della geometria del mezzo diffondente, questo approccio si presterebbe esclusivamente ad una risoluzione numerica delle equazioni di Maxwell (mediante i metodi standard dell'analisi numerica per equazioni a derivate parziali o per equazioni integrali

con coefficienti noti). Si ritiene che un'immagine più trasparente dei processi fisici coinvolti possa emergere adottando una prospettiva differente.

Ci si concentra allora sull'interazione di un'onda elettromagnetica con una singola nanoparticella, e si invoca la teoria di Rayleigh per esprimere il campo diffuso in funzione del momento di dipolo elettrico indotto in essa. A questo punto, l'interazione radiazione-mezzo può essere rappresentata da una distribuzione discreta di dipoli elettrici, ognuno eccitato in una particella. I dipoli interagiscono mutualmente attraverso i campi diffusi, fino al raggiungimento dell'autoconsistenza. In questo schema, la presenza di accoppiamento dinamico tra dipoli è equivalente, dal punto di vista fisico, all'interazione multipla dell'onda esterna all'interno del materiale. Se si trascurano queste correlazioni, ogni dipolo irradia indipendentemente dalla presenza degli altri e ci si riconduce alla cosiddetta diffusione semplice o approssimazione di Born della teoria dello scattering.

Come affrontare il problema della disuniformità spaziale del campo elettrico sul volume di una data particella, per effetto della radiazione diffusa da quelle circostanti? La teoria di Rayleigh è, a rigore, applicabile quando il campo elettrico associato all'onda eccitante varia apprezzabilmente su distanze molto maggiori rispetto alla dimensione del corpo diffondente. Il campo elettrico di dipolo irradiato da una particella è fortemente disuniforme nella regione immediatamente prossima alla sua superficie. Se due particelle sono sufficientemente vicine (o, al limite, si toccano), il campo diffuso dall'una avrà una forte variazione nella regione occupata dall'altra, e viceversa. Concludiamo che, in regime di scattering multiplo, non sarebbe lecito far uso della teoria di Rayleigh. Tuttavia, il problema ne risulterebbe enormemente più complicato. Sarebbe necessario tener conto dei momenti di multipolo di ordine superiore indotti in ogni particella e delle conseguenti componenti di campo da essi irradiate. Dal punto di vista computazionale, il problema può facilmente diventare inaffrontabile (soprattutto in sistemi costituiti da un numero piuttosto grande di particelle, dove tuttavia gli effetti di diffusione multipla risultano più intensi).

In questo lavoro si è sperimentata la seguente soluzione: si procede applicando la teoria di Rayleigh anche in regime di scattering multiplo, introducendo però, nel contempo, un'operazione di media dei campi sul volume di ogni particella, in modo da tener conto della presenza delle disuniformità spaziali.

Scopo del calcolo è la determinazione della distribuzione di dipoli elettrici (medi) indotti nel materiale per via dell'interazione con l'onda esterna e della diffusione multipla conseguente. Questa è un'informazione sufficiente a calcolare una serie di parametri integrali che caratterizzano il comportamento ottico del

mezzo nella sua globalità.

Il problema può essere impostato, dal punto di vista computazionale, in almeno due modi differenti.

L'approccio discusso ed utilizzato diffusamente nel seguito della tesi si fonda sull'interpretazione della diffusione multipla come successione di perturbazioni (seppur non necessariamente di piccola entità) della distribuzione di dipoli, fino al raggiungimento di una condizione in cui il valore di un dato dipolo è consistente con quello di tutti gli altri. In questa situazione, ogni dipolo si comporta come se l'interazione con gli altri fosse di fatto assente e irradia indipendentemente da essi.

Il secondo approccio consiste in una riscrittura delle equazioni che determinano i dipoli in ogni sfera sotto forma di sistema lineare, in cui il campo dell'onda esterna gioca il ruolo di termine noto e le mutue interazioni tra coppie di dipoli sono contenute nella matrice dei coefficienti. La risoluzione del sistema fornisce l'insieme dei dipoli finali.

Il metodo esposto sopra, basato sulla descrizione del mezzo mediante un insieme di dipoli discreti interagenti, è molto generale e può risultare utile nello studio della diffusione da parte di un mezzo qualsiasi, di dimensioni comparabili con la lunghezza d'onda della radiazione eccitante.

In effetti, se ne trova traccia in un lavoro di Purcell e Pennypacker [5]. Gli autori si propongono di analizzare la diffusione di un'onda da parte di una particella dielettrica di forma e dimensioni arbitrarie, caso che non può essere trattato per mezzo di una teoria analitica esatta. Mostrano che i risultati ottenuti concordano con la teoria di Mie, nel caso limite di particella sferica omogenea ed isotropa. Scopo dello studio è la descrizione dell'interazione tra la radiazione elettromagnetica emessa dalle stelle e la polvere interstellare, resa difficoltosa dalla mancanza di una teoria per il calcolo delle sezioni d'urto per particelle di forma qualsiasi.

Il secondo esempio proviene dalla fisica dell'atmosfera. Berry e Percival propongono in [6] espressioni analitiche approssimate¹ per le sezioni d'urto di aggregati di particelle caratterizzati da organizzazione multiscala, evidenziandone la dipendenza dalla dimensione frattale e dal numero di particelle presenti nell'aggregato. L'applicazione è alla comprensione delle proprietà ottiche di fumi dispersi in atmosfera. In un successivo lavoro di Mulholland, Bohren e Fuller [7], ogni particella è descritta da una coppia di dipoli elettrico e magnetico e l'autoconsistenza dev'essere ottenuta contemporaneamente per entrambe

¹Nei fatti, si impiega una teoria scalare.

le distribuzioni.²

Infine, Girard e Courjon [8] impiegano un modello del tutto equivalente per l'interpretazione di immagini da microscopia ottica SNOM di campioni nanometrici depositati su una superficie dielettrica.

Questi esempi mostrano la generalità e la versatilità del metodo, che sarà approfonditamente discusso, evidenziandone anche i limiti, nel Capitolo 4.

1.2 Struttura della tesi

Il presente elaborato è organizzato come segue:

- nel Capitolo 2 si costruisce in modo graduale la teoria analitica per la diffusione elettromagnetica da parte di una particella dielettrica sferica di piccole dimensioni (teoria di Rayleigh), giustificando gli argomenti euristici presentati alla luce della rigorosa teoria di Mie. Si propone un'interpretazione fisica dei modi di campo diffuso basata sull'analogia con il caso statico. Si forniscono le espressioni approssimate per le sezioni d'urto di diffusione ed assorbimento della particella;
- nel Capitolo 3 si tratta della propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo materiale e si descrivono i modelli teorici di maggior rilevanza: quello basato sulla soluzione delle equazioni di Maxwell, in cui il mezzo è caratterizzato da una costante dielettrica funzione del posto e quello, in seguito adottato, che rappresenta le caratteristiche ottiche del mezzo mediante un insieme discreto di dipoli elettrici interagenti;
- nel Capitolo 4 il metodo dei dipoli interagenti viene tradotto in un algoritmo che permette il calcolo autoconsistente del campo diffuso, una volta che la morfologia del mezzo (discreto) diffondente sia definita. A questo scopo, è sufficiente che sia fissato il centro di ogni particella (di raggio noto) che compone l'aggregato. Si discutono problemi di convergenza e l'introduzione di un'operazione di media dei campi sul volume della particella. Si definiscono le sezioni d'urto e il fattore di *haze*. Si fa un breve cenno alla riscrittura delle equazioni sotto forma di sistema lineare;
- il Capitolo 5 è esclusivamente dedicato alla modellazione del mezzo diffondente. Si descrive brevemente la tecnica sperimentale di sintesi del materiale e le sue caratteristiche morfologiche. Modelli generali di deposizione balistica vengono discussi e adattati alla situazione di interesse.

²In questo caso, il campo magnetico associato all'onda incidente e alle onde successivamente diffuse gioca un ruolo attivo nel determinare le caratteristiche della diffusione.

In vista di una potenziale applicazione alla simulazione di nanostrutture funzionalizzate per DSSC, si introduce una possibile descrizione dell'assorbimento localizzato sulla superficie delle particelle, da parte della molecola di colorante;

- il Capitolo 6 discute i risultati delle simulazioni di diffusione di luce in nanostrutture ad organizzazione gerarchica, e tenta di mettere in risalto la dipendenza tra parametri ottici globali e caratteristiche morfologiche della struttura;
- il Capitolo 7 riassume i principali risultati ottenuti nel lavoro di tesi e ne indica i possibili sviluppi futuri;
- l'Appendice A contiene i listati di tutti i programmi MATLAB sviluppati nel contesto della tesi.

Capitolo 2

Diffusione da una particella dielettrica

La diffusione di un'onda elettromagnetica da parte di particelle materiali di forma diversa è stata oggetto, nel passato, di studio sia teorico sia computazionale in diversi campi della fisica applicata, particolarmente in fisica dell'atmosfera e in astrofisica (vedi ad esempio [5] e [9]).

In molti casi di interesse pratico, la particella può essere modellizzata come un corpo isolante omogeneo ed isotropo, caratterizzato dalla costante dielettrica propria del materiale di cui è costituita.¹

Il risultato dell'interazione della particella con un'onda elettromagnetica dipende dal rapporto tra la dimensione lineare caratteristica della particella e la distanza tipica sulla quale i campi associati all'onda variano apprezzabilmente. Se si considera una particella sferica di raggio a investita da un'onda monocromatica piana di lunghezza d'onda λ , è evidente che tale rapporto coincide con a/λ .

Per un generico a/λ , e solo nel caso di particella sferica omogenea ed isotropa, il problema può essere affrontato facendo ricorso alla teoria analitica dovuta a Mie [10], a cui si farà accenno nel seguito. Tuttavia, nel limite in cui lunghezza d'onda del campo eccitante e diametro della particella differiscano di ordini di grandezza, i risultati della teoria di Mie, debitamente approssimati, possono essere ottenuti con metodi più semplici. Il caso $a/\lambda \gg 1$ può essere studiato con i metodi dell'ottica geometrica. Il caso $a/\lambda \ll 1$ corrisponde alla situazione in cui il campo eccitante varia in modo trascurabile su distanze dell'ordine della dimensione della particella. La polarizzazione indotta nella particella può essere

¹Nel caso più generale in cui la particella sia otticamente anisotropa, le sue proprietà ottiche sono descritte dal *tensore dielettrico* . Se poi essa è anche disomogenea, quest'ultimo sarà funzione della posizione.

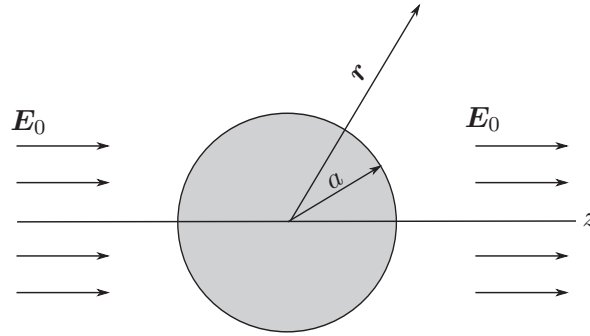


Figura 2.1: Sfera dielettrica immersa in campo elettrico uniforme.

allora calcolata, in modo approssimato, supponendo che la componente elettrica del campo eccitante sia costante sul suo volume. Questa idea è alla base della teoria di Rayleigh della diffusione, di cui si parlerà più ampiamente nel seguito.

Prima di affrontare il problema dell'interazione di un campo elettrico lentamente variabile nello spazio con una sfera isolante, è utile analizzare, nella medesima situazione, il caso puramente statico.

2.1 Sfera dielettrica in un campo elettrostatico

Si consideri una particella sferica di raggio a costituita di un materiale omogeneo ed isotropo di costante dielettrica ϵ , circondata dal vuoto. Si scelga un sistema di coordinate cartesiane con origine nel centro della sfera e asse z orientato in direzione del campo elettrico esterno ad essa, che è costante ed uniforme in tutto lo spazio (figura 2.1).

Il campo elettrico esterno viene perturbato dalla presenza del mezzo dielettrico, che, polarizzandosi, è a sua volta sorgente di un campo addizionale. Quest'ultimo si somma al campo esterno dando il campo complessivo.

Il potenziale elettrostatico nella regione di spazio esterna alla particella deve soddisfare l'equazione di Laplace, $\nabla^2\phi = 0$. È facile mostrare che, se la particella è omogenea ed isotropa (e dunque la sua costante dielettrica non dipende dalla posizione), il potenziale deve obbedire alla medesima equazione anche al suo interno.

Il campo esterno individua una direzione privilegiata, coincidente con l'asse z , rispetto al quale il problema risulta simmetrico. Ciò significa che il potenziale elettrostatico deve essere invariante rispetto a rotazioni intorno all'asse z . Perciò, lavorando in coordinate sferiche, esso sarà funzione solamente dell'angolo polare θ e della distanza r dall'origine del sistema di coordinate.

Risulta conveniente sviluppare il potenziale in una serie di funzioni del tipo

$$\phi^{(int/ext)}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (A_l^{(int/ext)} r^l + B_l^{(int/ext)} r^{-(l+1)}) P_l(\cos\theta), \quad (2.1)$$

dove $P_l(\mu)$ è il *polinomio di Legendre* di ordine l .²

E' evidente che, affinché il potenziale risulti finito per $r \rightarrow 0$, è necessario che sia $B_l^{(int)} = 0$, per l qualsiasi. Inoltre, per $r \rightarrow \infty$, il potenziale deve ridursi a quello associato al solo campo esterno: $\phi(r, \theta) \rightarrow -E_0 r \cos\theta$, dove E_0 è l'intensità del campo elettrico esterno. Si ricava quindi $A_0^{(ext)} = -E_0$.

Per la determinazione dei restanti coefficienti dello sviluppo, si sfruttano le seguenti condizioni al contorno:³

- continuità della componente tangenziale del campo elettrico a cavallo della superficie della sfera

$$\phi^{(int)} \Big|_{r=a} = \phi^{(ext)} \Big|_{r=a}; \quad (2.2)$$

- continuità della componente normale del campo di spostamento elettrico a cavallo della superficie della sfera

$$\epsilon \frac{\partial \phi^{(int)}}{\partial r} \Big|_{r=a} = \frac{\partial \phi^{(ext)}}{\partial r} \Big|_{r=a}. \quad (2.3)$$

Sfruttando le equazioni (2.2) e (2.3), si ottiene

$$\begin{aligned} A_l^{(int)} = B_l^{(ext)} = 0 & \quad \text{per } l \neq 1, \\ A_1^{(int)} = -\frac{3E_0}{\epsilon + 2}, \\ B_1^{(ext)} = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) E_0 a^3. \end{aligned} \quad (2.4)$$

In definitiva, il potenziale elettrostatico è dato da

$$\phi^{(int)}(r, \theta) = -\frac{3E_0 r \cos\theta}{\epsilon + 2}, \quad (2.5)$$

$$\phi^{(ext)}(r, \theta) = -E_0 r \cos\theta + \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{E_0 a^3}{r^2} \cos\theta. \quad (2.6)$$

²In effetti, la (2.1) non è altro che la soluzione generale dell'equazione di Laplace in coordinate sferiche, nel caso in cui il potenziale presenti simmetria per rotazioni intorno ad un asse dato, e dunque non dipenda dall'angolo φ che descrive le rotazioni intorno ad esso.

³Nel presente elaborato si adotta il sistema di unità di misura CGS di Gauss. Si indicherà con c la velocità della luce nel vuoto.

Poiché $\mathbf{E} = -\nabla\phi$, eseguendo una derivazione sulla (2.5) si ricava il campo elettrico all'interno della particella

$$\mathbf{E}_i = \frac{3}{\epsilon + 2} \mathbf{E}_0, \quad (2.7)$$

dove \mathbf{E}_0 è il campo elettrico polarizzante.

Si noti che il campo elettrico all'interno della particella risulta uniforme ed inferiore in ampiezza rispetto al campo polarizzante, per effetto della nascita di un campo depolarizzante $\mathbf{E}_d = -[(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)] \mathbf{E}_0$, che ovviamente si annulla per $\epsilon \rightarrow 1$.

Dall'equazione (2.6) si può dedurre l'espressione per il campo elettrico all'esterno della particella:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3}, \quad (2.8)$$

dove con \mathbf{p} si è indicato il *momento di dipolo elettrico* indotto nella particella dal campo polarizzante \mathbf{E}_0 ; esso è legato alle caratteristiche della particella dalla seguente formula:

$$\mathbf{p} = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) V \mathbf{E}_0 \equiv \alpha V \mathbf{E}_0, \quad (2.9)$$

dove si è introdotta la *polarizzabilità statica* per unità di volume,

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \quad (2.10)$$

e il volume, $V = (4\pi/3)a^3$, della particella.

Il campo complessivo all'esterno della particella risulta dunque dalla sovrapposizione del campo uniforme imposto dall'esterno e del campo elettrico di dipolo prodotto dal dielettrico polarizzato.

Le idee fondamentali sviluppate in questo paragrafo saranno sfruttate per studiare il caso più complesso della diffusione di un'onda elettromagnetica lentamente variabile nello spazio da parte di una particella dielettrica di piccole dimensioni.

2.2 Teoria di Mie

La soluzione esatta per lo scattering di un'onda elettromagnetica da parte di una particella sferica omogenea ed isotropa fu ottenuta da Mie nel 1908 [10].

L'idea è di risolvere le equazioni di Maxwell in un mezzo continuo costituito da due regioni, ognuna delle quali è omogenea ed isotropa dal punto di vista delle proprietà ottiche. Le due regioni sono fisicamente separate dalla superficie

sferica della particella,⁴ che supponiamo essere circondata dal vuoto ed essere caratterizzata da una costante dielettrica ϵ e da una permeabilità magnetica unitaria.

Il campo (\mathbf{E}, \mathbf{B}) associato ad un'onda monocromatica di frequenza ω che propaga in un mezzo lineare omogeneo ed isotropo soddisfa l'equazione d'onda:⁵

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} &= 0, \\ \nabla^2 \mathbf{B} + k^2 \mathbf{B} &= 0,\end{aligned}\tag{2.11}$$

dove $k^2 = (\omega^2/c^2)\epsilon$ all'interno della sfera e $k^2 = \omega^2/c^2$ all'esterno. \mathbf{E} e \mathbf{B} hanno divergenza nulla e soddisfano le leggi di Faraday e di Ampere-Maxwell, rispettivamente:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= i\omega \mathbf{B}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= -i\omega \epsilon \mathbf{E}.\end{aligned}\tag{2.12}$$

Per risolvere il problema, è necessario esprimere il campo elettromagnetico come combinazione lineare di opportune funzioni, la cui definizione è suggerita in modo naturale quando si cerchi di risolvere le equazioni (2.11) nella geometria di interesse.

2.2.1 Preliminari matematici

Data una generica funzione scalare ψ e un vettore \mathbf{c} , costruiamo la funzione vettoriale \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi).\tag{2.13}$$

Si può mostrare, sfruttando alcune identità vettoriali, che

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{c}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)].\tag{2.14}$$

Pertanto, il campo \mathbf{M} soddisfa l'equazione d'onda vettoriale

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = 0\tag{2.15}$$

se e solo se ψ risolve l'equazione d'onda scalare

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0.\tag{2.16}$$

⁴E' evidente che, in corrispondenza di tale superficie, le proprietà ottiche del mezzo, considerato come continuo, presenteranno una discontinuità; i campi dovranno invece soddisfare ad opportune condizioni al bordo.

⁵Ricordiamo che, anche all'interno della sfera, $\mathbf{B} = \mathbf{H}$, poiché si è supposto $\mu = 1$.

Inoltre, come segue dall'equazione (2.13), $\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$.

Definiamo, a partire da \mathbf{M} , un ulteriore campo vettoriale \mathbf{N}

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}. \quad (2.17)$$

Esso presenta divergenza nulla e soddisfa l'equazione d'onda vettoriale

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = 0. \quad (2.18)$$

Inoltre, si ha

$$\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M}. \quad (2.19)$$

Osserviamo che le funzioni \mathbf{M} e \mathbf{N} presentano tutte le proprietà matematiche richieste affinché descrivano un campo elettromagnetico: hanno divergenza nulla, soddisfano equazioni d'onda analoghe alle (2.11) e sono tra di loro dipendenti attraverso relazioni del tipo (2.12).

La ricerca della soluzione delle equazioni del campo elettromagnetico si riduce pertanto alla soluzione dell'equazione d'onda *scalare* (2.16) per la *funzione generatrice* ψ delle *armoniche vettoriali* \mathbf{M} e \mathbf{N} .

Supponiamo che ψ soddisfi l'equazione d'onda (2.16) in coordinate sferiche. Se si sceglie

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi), \quad (2.20)$$

dove \mathbf{r} è il vettore posizione, allora si dimostra che \mathbf{M} è una soluzione dell'equazione d'onda vettoriale (2.15) *in coordinate sferiche*.

Si può pensare allora di costruire una soluzione esatta del problema elettromagnetico a partire dalle funzioni vettoriali \mathbf{M} e \mathbf{N} , una volta che l'equazione d'onda scalare per la funzione generatrice associata sia stata risolta.

Cerchiamo dunque una soluzione a variabili separate dell'equazione (2.16) in coordinate sferiche:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (2.21)$$

che introdotta nella (2.16), fornisce tre equazioni differenziali ordinarie disaccoppiate nelle funzioni incognite $R(r)$, $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\varphi)$. Risulta che⁶ le seguenti costituiscono un insieme completo di soluzioni dell'equazione (2.16) in coordinate sferiche:

$$\begin{aligned} \psi_{lm}^{(e)} &= \cos(m\varphi)P_l^m(\cos\theta)z_l(kr), \\ \psi_{lm}^{(o)} &= \sin(m\varphi)P_l^m(\cos\theta)z_l(kr), \end{aligned} \quad (2.22)$$

⁶Per un'esposizione più dettagliata di tutto ciò che segue, si veda ad esempio [11].

dove $l = 0, 1, 2, \dots$ e $m = 0, 1, \dots, m$, mentre gli apici (e) e (o) denotano la parità della funzione.

Richiamiamo brevemente le proprietà delle funzioni speciali che compaiono nelle (2.22).

$P_l^m(\cos \theta)$ denota la *funzione associata di Legendre* di grado n e ordine m . Le funzioni associate di Legendre costituiscono un insieme completo di soluzioni per l'equazione nell'incognita $\Theta(\theta)$ che si ottiene dalla (2.16) mediante separazione di variabili:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0. \quad (2.23)$$

Esse sono funzioni mutualmente ortogonali, nel senso che

$$\int_{-1}^1 P_l^m(\mu) P_l^m(\mu) d\mu = \delta_{ll'} \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}. \quad (2.24)$$

Per $m = 0$ le funzioni associate di Legendre si riducono ai *polinomi di Legendre*, P_l .

L'equazione differenziale a cui $R(r)$ deve soddisfare è

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - l(l+1)] R = 0, \quad (2.25)$$

le cui soluzioni linearmente indipendenti sono le *funzioni di Bessel sferiche*

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+1/2}(\rho), \quad (2.26)$$

$$y_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{l+1/2}(\rho), \quad (2.27)$$

dove $\rho = kr$ e J_ν, Y_ν sono le *funzioni di Bessel* del primo e secondo tipo di ordine (semintero) ν . Evidentemente, qualsiasi combinazione lineare di j_l e y_l è ancora soluzione della (2.25). Risulta conveniente, ad esempio, definire le *funzioni di Hankel sferiche*:

$$h_l^{(1)}(\rho) = j_l(\rho) + iy_l(\rho), \quad (2.28)$$

$$h_l^{(2)}(\rho) = j_l(\rho) - iy_l(\rho). \quad (2.29)$$

Nella (2.22), z_l denota una delle funzioni di Bessel sferiche $j_l, y_l, h_l^{(1)}$ o $h_l^{(2)}$.

Infine, le funzioni trigonometriche $\sin(m\theta), \cos(m\theta)$ costituiscono un insieme

di soluzioni linearmente indipendenti dell'equazione per $\Phi(\varphi)$:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0. \quad (2.30)$$

Come conseguenza della completezza delle funzioni $\cos(m\varphi)$, $P_l^m(\cos\theta)$ e $z_l(kr)$, ogni funzione che soddisfi l'equazione d'onda scalare (2.16) in coordinate sferiche può essere scritta come combinazione lineare delle soluzioni fondamentali (2.22).

A partire dalle funzioni scalari $\psi_{lm}^{(e)}$ e $\psi_{lm}^{(o)}$ definite nelle (2.22) si possono generare le soluzioni fondamentali delle equazioni d'onda vettoriali (2.15) e (2.18) in coordinate sferiche:

$$\mathbf{M}_{lm}^{(e)} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{lm}^{(e)}), \quad (2.31)$$

$$\mathbf{N}_{lm}^{(e)} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{lm}^{(e)}}{k}, \quad (2.32)$$

$$\mathbf{M}_{lm}^{(o)} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{lm}^{(o)}), \quad (2.33)$$

$$\mathbf{N}_{lm}^{(o)} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{lm}^{(o)}}{k}. \quad (2.34)$$

Si può mostrare, sfruttando le proprietà di ortogonalità delle funzioni che le compongono, che le *armoniche vettoriali* precedentemente definite sono funzioni mutualmente ortogonali, nel senso che, ad esempio,

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{M}_{l'm'}^{(e)} \cdot \mathbf{M}_{lm}^{(o)} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 0 \quad \text{per ogni } m, m', l, l'. \quad (2.35)$$

2.2.2 Espansione del campo incidente in serie di armoniche vettoriali

Sfruttiamo il formalismo appena esposto per esprimere il campo elettromagnetico incidente sulla particella in funzione delle armoniche vettoriali.

Assumiamo che il campo eccitante sia un'onda piana monocromatica di frequenza ω polarizzata linearmente lungo x e propagante lungo z . La sua componente elettrica, espressa in coordinate sferiche, è data da

$$\mathbf{E}_0 = E_0 e^{ikr \cos\theta} \hat{\mathbf{u}}_x, \quad (2.36)$$

dove $\hat{\mathbf{u}}_x$ è il versore dell'asse x . Di qui in avanti, così come nella (2.36), ometteremo la dipendenza temporale dei campi, che è sempre del tipo $e^{-i\omega t}$.

Espandiamo (2.36) in serie delle armoniche vettoriali definite dalle relazioni (2.31)–(2.34):

$$\mathbf{E}_0 = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=m}^{\infty} \left(B_{lm}^{(e)} \mathbf{M}_{lm}^{(e)} + B_{lm}^{(o)} \mathbf{M}_{lm}^{(o)} + A_{lm}^{(e)} \mathbf{N}_{lm}^{(e)} + A_{lm}^{(o)} \mathbf{N}_{lm}^{(o)} \right), \quad (2.37)$$

dove i coefficienti dello sviluppo si calcolano, in virtù dell'ortogonalità delle armoniche vettoriali, nel seguente modo:

$$B_{lm}^{(e)} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{M}_{lm}^{(e)} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left| \mathbf{M}_{lm}^{(e)} \right|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi}, \quad (2.38)$$

con analoghe espressioni per i restanti coefficienti.

Partendo dalle espressioni in coordinate sferiche per $\mathbf{M}_{lm}^{(e)}$, $\mathbf{N}_{lm}^{(o)}$ e $\hat{\mathbf{u}}_x$ e sfruttando l'ortogonalità delle funzioni trigonometriche, si giunge a dimostrare che $B_{lm}^{(e)} = A_{lm}^{(o)} = 0$ per ogni l, m , mentre i restanti coefficienti si annullano quando $m \neq 1$. Sfruttando ulteriormente le conseguenze dell'ortogonalità delle armoniche vettoriali, si possono ricavare esplicitamente i coefficienti non nulli. L'espressione finale per il campo elettrico incidente in termini di armoniche vettoriali risulta

$$\mathbf{E}_0 = E_0 \sum_{l=1}^{\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)} \left(\mathbf{M}_{l1}^{(o)(1)} - i \mathbf{N}_{l1}^{(e)(1)} \right), \quad (2.39)$$

dove l'apice (1) sta a significare che la dipendenza radiale delle funzioni generatrici $\psi_{l1}^{(e)}$ e $\psi_{l1}^{(o)}$ è espressa mediante la funzione $j_l(kr)$, mentre la $y_l(kr)$ non può essere impiegata perchè diverge in corrispondenza dell'origine del sistema di coordinate (che coincide con il centro della sfera).

L'espansione in serie del campo magnetico associato all'onda incidente si ottiene dalla (2.39) attraverso la legge di Faraday:

$$\mathbf{B}_0 = -E_0 \sum_{l=1}^{\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)} \left(\mathbf{M}_{l1}^{(e)(1)} + i \mathbf{M}_{l1}^{(o)(1)} \right). \quad (2.40)$$

2.2.3 Espansione del campo interno e diffuso in serie di armoniche vettoriali

Procediamo esprimendo anche il campo elettromagnetico $(\mathbf{E}_i, \mathbf{B}_i)$ all'interno della particella e il campo diffuso $(\mathbf{E}_s, \mathbf{B}_s)$ in funzione delle armoniche vettoriali, imponendo poi le condizioni al contorno che devono essere soddisfatte in corrispondenza della superficie della particella. Il campo totale (\mathbf{E}, \mathbf{B}) all'esterno

della sfera si ottiene dal principio di sovrapposizione degli effetti:

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_s, \\ \mathbf{B} &= \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_s.\end{aligned}\tag{2.41}$$

Dalle equazioni di Maxwell discende che, in corrispondenza della superficie di separazione tra due mezzi caratterizzati da proprietà ottiche differenti, devono sussistere le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_i) \times \hat{\mathbf{u}}_r &= 0, \\ (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_s - \mathbf{B}_i) \times \hat{\mathbf{u}}_r &= 0,\end{aligned}\tag{2.42}$$

che esprimono la continuità delle componenti tangenziali all'interfaccia di separazione tra i due mezzi dei campi elettrico e magnetico.

Le condizioni al contorno (2.42), l'espressione (2.39) per il campo incidente e l'ortogonalità delle armoniche vettoriali suggeriscono di esprimere il campo interno nel seguente modo:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_i &= \sum_{l=1}^{\infty} E_l \left(c_l \mathbf{M}_{l1}^{(o)(1)} - i d_l \mathbf{N}_{l1}^{(e)(1)} \right), \\ \mathbf{B}_i &= -\epsilon \sum_{l=1}^{\infty} E_l \left(d_l \mathbf{M}_{l1}^{(o)(1)} + i c_l \mathbf{N}_{l1}^{(e)(1)} \right),\end{aligned}\tag{2.43}$$

dove $E_l = i^l E_0 (2l + 1) / (l(l + 1))$. Nelle (2.43), la dipendenza radiale delle armoniche è espressa mediante la funzione $j_l(k_i r)$, dove k_i è il vettore d'onda nel mezzo di cui è costituita la sfera. Infatti, ancora una volta, la funzione $y_l(k_i r)$ diverge nell'origine.

L'espansione del campo diffuso coinvolge entrambe le funzioni di Bessel sferiche $j_l(kr)$ e $y_l(kr)$, in quanto esse non divergono nella regione esterna alla sfera. E' più conveniente esprimere la dipendenza radiale delle funzioni generatrici attraverso le funzioni di Hankel sferiche, $h_l^{(1)}$ e $h_l^{(2)}$. Infatti, lo sviluppo asintotico di tali funzioni mostra che $h_l^{(1)}$ descrive un'onda sferica uscente, mentre $h_l^{(2)}$ descrive un'onda sferica entrante. A distanze molto grandi dalla particella, ci aspettiamo che l'onda diffusa propaghi nel verso uscente dall'origine. Pertanto, le funzioni generatrici saranno espresse in termini di $h_l^{(1)}$.

L'espressione finale per il campo diffuso è dunque

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s &= \sum_{l=1}^{\infty} E_l \left(i a_l \mathbf{N}_{l1}^{(e)(3)} - b_l \mathbf{M}_{l1}^{(o)(3)} \right), \\ \mathbf{B}_s &= \epsilon \sum_{l=1}^{\infty} E_l \left(i b_l \mathbf{N}_{l1}^{(o)(3)} + a_l \mathbf{M}_{l1}^{(e)(3)} \right), \end{aligned} \quad (2.44)$$

dove l'apice (3) nelle armoniche vettoriali sta ad indicare la dipendenza radiale da $h_l^{(1)}$ delle armoniche scalari.

2.2.4 Interpretazione dello sviluppo del campo in serie di armoniche: modi normali

Proviamo a interpretare dal punto di vista fisico l'espressione ottenuta per il campo diffuso in termini di armoniche vettoriali.

Quando un campo elettrico⁷ interagisce con un corpo isolante globalmente neutro, le cariche che lo compongono si distribuiscono nel suo volume in modo disomogeneo per effetto della forza elettrica che agisce su di esse. La densità di carica all'interno del corpo è dunque una funzione della posizione, le cui proprietà dipendono dal grado di disomogeneità e dalle caratteristiche del campo esterno. La carica è sorgente di un campo elettrico addizionale il cui comportamento può essere ricondotto al modo in cui essa si è distribuita nel corpo polarizzato. Infatti, il potenziale elettrostatico associato al campo addizionale è dato da

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.45)$$

dove $\rho(\mathbf{r})$ è la densità di carica, \mathbf{r} indica un generico punto esterno al corpo e \mathbf{r}' la posizione del generico elemento di volume all'interno del corpo.

Sviluppando ϕ in serie di potenze di (r'/r) , notiamo che esso può essere espresso in funzione dei momenti della distribuzione di carica ρ . Se ad esempio ci limitiamo ai primi due termini dello sviluppo, abbiamo

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \left(\int \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{r} \right) + \dots \quad (2.46)$$

Il primo integrale è nullo, in quanto, per ipotesi, il dielettrico è globalmente neutro. Il secondo integrale corrisponde al momento primo della distribuzione di carica calcolato rispetto all'origine. Coincide, per definizione, con il momento di dipolo \mathbf{p} della distribuzione di carica, introdotto nel paragrafo 2.1 in relazione

⁷Supponiamo per il momento che si tratti di un campo elettrico *statico* ma con dipendenza arbitraria dalla posizione, $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0(\mathbf{r})$.

al problema di un corpo dielettrico immerso in un campo elettrico uniforme. Se, come in quella situazione, il campo è uniforme, allora nella (2.46) i termini di ordine superiore al secondo si annullano identicamente e il campo addizionale generato dal dielettrico polarizzato è espresso in modo esatto per mezzo del solo momento di dipolo.

Se invece il campo polarizzante è disuniforme, l'espressione (2.46) per il potenziale coinvolgerà momenti di ordine superiore, come conseguenza della diversa (e più complicata) distribuzione di carica indotta nel sistema. In generale, dunque, il potenziale elettrostatico generato da una distribuzione di carica arbitraria —quale può essere quella ottenuta nella polarizzazione di un corpo isolante da parte di un campo elettrico— è dato dalla sovrapposizione di contributi elementari che nascono dai modi fondamentali corrispondenti in cui il sistema di cariche può essere scomposto. All'ordine più basso⁸ una qualsiasi distribuzione di carica è completamente caratterizzata dal suo momento di dipolo elettrico: il campo generato ha tutte le caratteristiche del campo emesso da un sistema di due cariche di pari intensità e segno opposto.⁹

Cerchiamo di interpretare, alla luce di quanto appena visto, lo sviluppo (2.44) per il campo diffuso da una sfera investita da un'onda elettromagnetica. Vogliamo mettere in risalto l'analogia con lo sviluppo del potenziale elettrostatico (2.46).

E' chiaro che le espressioni (2.44) e (2.46) rappresentano, dal punto di vista sia matematico sia fisico, oggetti diversi. La principale differenza risiede nel fatto che, mentre l'equazione (2.46) descrive un problema statico, in cui la distribuzione di carica (e dunque il campo da essa emesso) è indipendente dal tempo, l'equazione (2.44) esprime il campo irradiato da un sistema di cariche in movimento per effetto, nella situazione di nostro interesse, di un'onda elettromagnetica esterna che interagisce con esso. Si tratta cioè di affrontare la soluzione di un problema elettrodinamico anzichè elettrostatico, con tutte le complicazioni che ne derivano.

Guardando alle espressioni (2.44), notiamo che, così come nel caso elettrostatico, è possibile mettere in evidenza contributi elementari al campo risultante. Esso risulta infatti dalla sovrapposizione di *modi normali* \mathbf{M}_l e \mathbf{N}_l . Per ogni valore di l esistono due tipi distinti di modi: uno per cui la componente radiale del campo magnetico è nulla (*TM modes*) e uno per cui la componente radiale del campo elettrico è nulla (*TE modes*). Ognuno di questi è eccitato da

⁸che corrisponde, ad esempio, alla distribuzione di carica indotta da un campo elettrico uniforme in un corpo dielettrico.

⁹Questo è il modo più semplice di descrivere un sistema di cariche globalmente neutro in cui però non sussista neutralità locale.

un opportuno momento della distribuzione di carica, oscillante alla frequenza dell'onda incidente. Come segue dalle equazioni di Maxwell, tale oscillazione dà luogo all'emissione di radiazione elettromagnetica.

L'analogia fisica con quanto espresso dalla (2.46) è evidente: in entrambi i casi, ogni momento della distribuzione di carica nella particella, prodotto dall'interazione con il campo esterno, è sorgente di un modo fondamentale del campo addizionale che nasce per effetto della polarizzazione indotta.

Nel prossimo paragrafo, ci occuperemo di analizzare le caratteristiche della radiazione elettromagnetica associata all'eccitazione, nella particella, del momento di carica di ordine più basso. Affronteremo cioè il problema del campo generato da un dipolo elettrico oscillante nel tempo.

2.3 Diffusione da una sfera di piccole dimensioni: approssimazione di Rayleigh

In questo paragrafo vogliamo mostrare che, sotto opportune condizioni, la diffusione di un'onda elettromagnetica da parte di una sfera dielettrica è adeguatamente descritta a partire da una teoria simile a quella esposta nel paragrafo 2.1, salvo immediate generalizzazioni che si rendono necessarie data la natura dinamica del problema.

2.3.1 Polarizzazione di una sfera dielettrica di piccole dimensioni da parte di un'onda elettromagnetica

Consideriamo un'onda piana monocromatica¹⁰ il cui campo elettrico sia dato da

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0(\omega, \mathbf{k})e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} = \mathbf{E}_0(\omega)e^{-i\omega t}, \quad (2.47)$$

dove $\mathbf{E}_0(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega, \mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Supponiamo che la sua lunghezza d'onda $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ sia molto maggiore del diametro della particella. In queste condizioni, all'ordine zero nel rapporto (a/λ) ¹¹, il campo elettrico è costante nella regione occupata dalla sfera e pari a $\mathbf{E}_0(\omega) \equiv \mathbf{E}_0(\omega, \mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_s}$, dove \mathbf{r}_s indica la posizione del centro della sfera.

Se ci concentriamo su una regione di spazio immediatamente prossima a quella occupata dalla sfera, possiamo ritenere che essa si trovi immersa in un

¹⁰essa può essere concepita come una componente di Fourier di un'onda elettromagnetica con dipendenza arbitraria dallo spazio e dal tempo.

¹¹ovvero, trascurando i termini di ordine pari o superiore al primo nel rapporto a/λ nello sviluppo in serie del campo intorno al centro della sfera.

campo elettrico $\mathbf{E}_0(\omega)$ uniforme nello spazio e oscillante nel tempo alla frequenza ω . Tutta la teoria esposta nel paragrafo 2.1 può essere allora applicata.

L'onda incidente, di frequenza ω , induce nella sfera un momento di dipolo elettrico che oscilla alla stessa frequenza. Indichiamo con $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}$ il momento di dipolo indotto. Possiamo generalizzare i risultati della teoria elettrostatica, supponendo che la relazione tra \mathbf{p} e le proprietà ottiche della particella sia fornita da un'espressione analoga alla (2.9):

$$\mathbf{p}(\omega) = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right) V \mathbf{E}_0(\omega) \equiv \alpha(\omega) V \mathbf{E}_0(\omega), \quad (2.48)$$

dove $\epsilon(\omega)$ è la costante dielettrica e $\alpha(\omega)$ è la polarizzabilità per unità di volume della particella, entrambe valutate alla frequenza ω .

Dal punto di vista fisico, interpretiamo la presenza di un dipolo elettrico oscillante, nel volume della particella, come l'effetto di una separazione di carica variabile nel tempo, indotta dal campo elettrico dell'onda incidente. Il moto armonico delle cariche all'interno della particella è sorgente di un campo elettromagnetico *diffuso* che dipende unicamente, nell'approssimazione in cui ci siamo posti, dal dipolo \mathbf{p} . In altri termini, questa grandezza descrive in modo esaustivo le oscillazioni di carica che si instaurano in una sfera dielettrica quando essa viene investita da un campo lentamente variabile nello spazio, e così descrive completamente anche la radiazione emessa come conseguenza di tali oscillazioni.

Si può mostrare che la radiazione di dipolo elettrico è la componente di ordine inferiore nello sviluppo del campo diffuso in serie di armoniche vettoriali, espresso dall'equazione (2.44). I *coefficienti di scattering* a_l e b_l nell'equazione (2.44) si possono ricavare imponendo le condizioni al contorno sui campi (2.42) in corrispondenza della superficie della sfera. Si trova che a_l e b_l sono esprimibili in termini delle funzioni di Bessel j_l e $h_l^{(1)}$ di argomento $x = ka = 2\pi a/\lambda$ e $mx = \sqrt{\epsilon}x$, e delle loro derivate. Sviluppando le funzioni di Bessel in serie di potenze dei parametri $x \ll 1$ e $mx \ll 1$, notiamo che i coefficienti a_l , con $l > 1$, e b_l , con $l \geq 1$, sono infinitesimi di ordine superiore rispetto ad $a_1 \sim (a/\lambda)^3$. Dunque lo sviluppo (2.44) può essere troncato, cosicché il solo contributo rimanente al campo diffuso sia quello proporzionale al coefficiente a_1 , che è associato alla radiazione di dipolo elettrico.

L'approssimazione secondo la quale la diffusione di un'onda elettromagnetica da parte di un corpo dielettrico di piccole dimensioni è governata dal solo termine di dipolo elettrico fu introdotta per la prima volta da Lord Rayleigh nel 1871. Essa risulta di grande utilità in quanto si può sostituire, sotto le condizioni di cui si è discusso, alla teoria rigorosa di Mie, rappresentandone un caso limite.

Nel seguito di questa tesi, ci interesseremo esclusivamente al modo di dipolo elettrico, le cui caratteristiche sono descritte nel prossimo sottoparagrafo.

2.3.2 Radiazione di dipolo elettrico

Analizziamo le caratteristiche della radiazione emessa da un sistema di cariche in moto, supponendo che la lunghezza d'onda della radiazione emessa, λ ,¹² sia molto più grande della massima dimensione lineare della distribuzione di cariche, a .¹³

Si tratta di risolvere le equazioni d'onda disomogenee per il potenziale scalare e vettore associati all'onda emessa. La soluzione formale di queste equazioni è costituita dai potenziali ritardati, le cui espressioni possono essere debitamente approssimate tenendo conto della condizione di piccolezza del sistema irradante. Mantenendo solo il primo termine nello sviluppo dei potenziali ritardati in serie di potenze di a/λ , ci si accorge che essi risultano proporzionali al momento di dipolo elettrico del sistema di cariche, in accordo con quanto esposto precedentemente.

Mentre si è soliti ricavare espressioni per i campi irradiati valide solo nella cosiddetta zona delle onde, ovvero a distanze r dall'origine (situata all'interno della distribuzione di carica) grandi rispetto a λ , sarà di maggior interesse, per i problemi che dovremo affrontare, fornire un'espressione che sia esatta ad ogni distanza.

Il campo elettrico irradiato da un dipolo elettrico $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}$ oscillante alla frequenza ω è dato da¹⁴

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s &= \mathbf{E}_s(\omega)e^{-i\omega t}, \\ \mathbf{E}_s(\omega) &= k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\omega)) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}(\omega)) - \mathbf{p}(\omega)] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr}, \end{aligned} \quad (2.49)$$

dove $k = 2\pi/\lambda$ è il vettore d'onda del campo emesso e $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$, essendo \mathbf{r} la posizione del punto, esterno al sistema di cariche, in cui il campo è calcolato.

La componente magnetica del campo diffuso risulta

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_s &= \mathbf{B}_s(\omega)e^{-i\omega t}, \\ \mathbf{B}_s(\omega) &= k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\omega)) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr} \right) e^{ikr}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

¹²che coincide con la lunghezza d'onda incidente nel caso di diffusione elastica.

¹³che coincide, nel caso di nostro interesse, con il diametro della sfera dielettrica.

¹⁴Per una dimostrazione delle espressioni (2.49) e (2.50), si veda, ad esempio [12].

L'espressione (2.49) mette in evidenza la presenza di diversi contributi al campo elettrico irradiato, alcuni dei quali diventano preponderanti rispetto ad altri qualora ci si ponga molto vicino o molto lontano dalla sorgente.

Nella regione immediatamente prossima al sistema di cariche irradiante, ovvero nel limite in cui $kr \ll 1$, il campo elettrico si riduce a quello prodotto da un dipolo elettrico statico (a meno dell'oscillazione nel tempo, che è sempre presente):

$$\mathbf{E}(\omega) = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}(\omega)) - \mathbf{p}(\omega)}{r^3}. \quad (2.51)$$

Il campo magnetico risulta di un fattore kr più piccolo del campo elettrico, ciò che mette in luce la natura essenzialmente elettrostatica del campo in questa regione di spazio.

A grande distanza dalla sorgente, dove si ha $kr \gg 1$, il campo assume, come ci si attende, l'andamento tipico di un campo di radiazione:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\omega) &= k^2 \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\omega)) \frac{e^{ikr}}{r}, \\ \mathbf{B}_s(\omega) &= -k^2 (\mathbf{p}(\omega) \times \mathbf{n}) \frac{e^{ikr}}{r}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

I risultati presentati in questo sottoparagrafo sono del tutto generali e prescindono dalla natura del sistema di cariche e, soprattutto, da come esse siano state poste in moto. L'applicazione al problema della diffusione, nell'approssimazione di dipolo elettrico, da parte di una particella dielettrica è oggetto della prossima sezione.

2.3.3 Diffusione di dipolo elettrico da parte di una sfera dielettrica

Abbiamo finora sottaciuto il fatto che, in generale, la costante dielettrica della particella possa essere una grandezza complessa: $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$. La parte immaginaria $\epsilon''(\omega)$ della costante dielettrica è associata a processi di tipo dissipativo in cui una frazione dell'energia elettromagnetica incidente sul corpo viene convertita in sua energia interna. Si dice che è presente un fenomeno di assorbimento. In genere, questo tipo di fenomeni ha luogo in corrispondenza di uno o più intervalli molto stretti di frequenze; al di fuori di essi, la parte immaginaria della costante dielettrica è sostanzialmente nulla.

Come mostrato nel sottoparagrafo 2.3.1, in prima approssimazione un'onda che investe una particella molto più piccola della sua lunghezza d'onda induce in essa un dipolo elettrico oscillante. Il campo elettromagnetico diffuso dalla

particella è dato dalle espressioni (2.49) e (2.50), in cui il momento di dipolo è legato alle proprietà ottiche della sfera come espresso dall'equazione (2.48).

In definitiva, all'esterno della particella, il campo elettrico totale è dato da $\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega) + \mathbf{E}_s(\omega)$, essendo il campo diffuso espresso dalla seguente formula:

$$\mathbf{E}_s(\omega) = V\alpha(\omega) \left[k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{E}_0(\omega)) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_0(\omega)) - \mathbf{E}_0(\omega)] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right]. \quad (2.53)$$

Ricordiamo che $\mathbf{E}_0(\omega)$ rappresenta il campo elettrico eccitante calcolato nel centro della particella sferica.

Per quanto riguarda il campo elettrico all'interno della particella, sulla base della teoria elettrostatica saremmo portati a supporre che esso sia uniforme e pari a

$$\mathbf{E}_i(\omega) = \frac{3}{\epsilon(\omega) + 2} \mathbf{E}_0(\omega). \quad (2.54)$$

Esplicitiamo una condizione sulla costante dielettrica che deve essere verificata affinché ciò sia verificato (qui seguiamo il ragionamento esposto in [11]). Sia $n(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega)$ l'indice di rifrazione della sfera.¹⁵ Affinché il campo elettrico non sia apprezzabilmente attenuato a causa dell'assorbimento nella sfera, deve essere verificata la condizione $2\pi n''a \ll 1$. Inoltre, se chiamiamo $\tau \equiv 1/\omega$ il tempo scala di variazione del campo eccitante e $\tau^* \equiv n'a/c$ l'intervallo di tempo tipico per la propagazione di un segnale all'interno della sfera, è evidente che dovrà essere $\tau^* \ll \tau$ affinché tutti i punti della particella sentano lo stesso campo polarizzante. L'ultima condizione può essere riscritta $2\pi n'a \ll 1$. In conclusione, ci aspettiamo che il campo interno sia uniforme purché $2\pi a|n|/\lambda \ll 1$.

Il campo magnetico diffuso è dato dall'equazione (2.50), dove, al solito, $\mathbf{p}(\omega)$ è legato al campo eccitante dalla formula (2.48):

$$\mathbf{B}_s(\omega) = -V\alpha(\omega)k^2(\mathbf{E}_0(\omega) \times \mathbf{n}) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (2.55)$$

Se sommiamo alla (2.55) il campo magnetico esterno $\mathbf{B}_0(\omega)$, otteniamo il campo magnetico complessivo, $\mathbf{B}(\omega)$.

In generale, un campo magnetico variabile con frequenza ω , in presenza di un corpo di conduttività elettrica σ , diffonde al suo interno per una profondità di penetrazione $\delta \sim \sqrt{c^2/\sigma\omega}$. Nel caso di nostro interesse, poichè la particella

¹⁵Per la propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo omogeneo ed isotropo, il legame con la costante dielettrica è dato da $n = \epsilon^2$.

è isolante, assumiamo $\sigma \rightarrow 0$. Inoltre, siccome $\omega \sim c/\lambda$, otteniamo la stima $\delta \sim \sqrt{c\lambda/\sigma}$. Pertanto possiamo assumere $\delta \gg a$, ovvero il campo magnetico all'interno della sfera si comporta come se fosse nel vuoto. All'ordine zero nel parametro a/λ , il campo magnetico interno è dunque $\mathbf{B}_i(\omega) = \mathbf{B}_0(\omega)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_s}$.

E' importante sottolineare come, poiché si è assunto $\mu = 1$, la presenza del campo magnetico all'interno della particella non induce in essa alcuna magnetizzazione. Di conseguenza, il suo momento magnetico è nullo e nullo risulta quindi il contributo associato alla radiazione di dipolo magnetico.¹⁶

Sezioni d'urto

E' utile indagare come le proprietà di diffusione ed assorbimento di una sfera dielettrica dipendano dalle sue caratteristiche ottiche e geometriche e dalle proprietà del campo incidente su di essa. A questo scopo, analizziamo il fenomeno della diffusione dal punto di vista energetico [11].

L'energia elettromagnetica che attraversa, per unità di tempo, una superficie sferica immaginaria di area A che contiene il corpo diffondente è

$$W_{abs} = - \oint_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} dA, \quad (2.56)$$

dove $\mathbf{S} = (c/8\pi)\Re\{\mathbf{E} \times \mathbf{B}^*\}$ è il vettore di Poynting associato al campo totale (2.41) e l'integrale è esteso alla superficie della sfera immaginaria. Con la convenzione di segno scelta, risulta $W_{abs} > 0$ quando una quantità non nulla di energia elettromagnetica viene dissipata all'interno della superficie immaginaria, per effetto dell'assorbimento da parte della sfera dielettrica.

Sfruttando la definizione di campo totale esterno come somma del campo incidente e del campo diffuso, si dimostra facilmente che

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca}, \quad (2.57)$$

dove abbiamo introdotto la potenza elettromagnetica trasportata dal campo diffuso attraverso la superficie immaginaria

$$W_{sca} = \oint_A \mathbf{S}_s \cdot \mathbf{n} dA, \quad (2.58)$$

$$\mathbf{S}_s = \frac{c}{8\pi}\Re\{\mathbf{E}_s \times \mathbf{B}_s^*\}$$

¹⁶In realtà, ciò sarebbe verificato anche in presenza di una magnetizzazione finita, purché ci si limiti a termini radiativi di ordine non superiore a quello di dipolo elettrico, che si rivela una buona approssimazione quando $a \ll \lambda$.

e la potenza di estinzione

$$\begin{aligned} W_{ext} &= \oint_A \mathbf{S}_{ext} \cdot \mathbf{n} dA, \\ \mathbf{S}_{ext} &= \frac{c}{8\pi} \Re \{ \mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{B}_0^* \}, \end{aligned} \quad (2.59)$$

che descrive gli effetti di interferenza tra campo incidente e campo diffuso.

Dividendo l'equazione (2.57) per l'intensità I_0 del campo incidente, introduciamo le sezioni d'urto di estinzione σ_{ext} , di scattering σ_{sca} e di assorbimento σ_{abs} della particella. Si ha quindi

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}. \quad (2.60)$$

Le sezioni d'urto possono essere espresse in funzione dei coefficienti di scattering a_l e b_l che definiscono lo sviluppo in armoniche vettoriali del campo diffuso. Si ottengono le seguenti espressioni:

$$\begin{aligned} \sigma_{sca} &= \frac{W_{sca}}{I_0} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \\ \sigma_{ext} &= \frac{W_{ext}}{I_0} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \Re \{ |a_l|^2 + |b_l|^2 \}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

L'espressione per σ_{abs} segue dall'equazione (2.60).

Ricordiamo che, se supponiamo $a \ll \lambda$, il coefficiente a_1 domina su tutti gli altri e dunque le formule per le sezioni d'urto possono essere fortemente semplificate. Sviluppando asintoticamente il coefficiente a_1 , si trova che

$$\begin{aligned} \sigma_{sca} &= \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right|^2, \\ \sigma_{abs} &= 4ka^3 \Im \left\{ \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right\}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

La sezione d'urto di diffusione è dunque inversamente proporzionale all'inverso della quarta potenza della lunghezza d'onda incidente, un risultato ricavato per la prima volta da Rayleigh sulla base di argomenti di analisi dimensionale (si veda ad esempio [11]). Si noti anche che la sezione d'urto di assorbimento è direttamente proporzionale al volume della sfera e inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda; come ci si attende, essa si annulla nel caso in cui la costante dielettrica sia puramente reale.

In questo capitolo abbiamo esposto i concetti fondamentali necessari alla comprensione del fenomeno della diffusione di un'onda elettromagnetica da par-

te di una singola particella dielettrica di piccole dimensioni, nell'approssimazione di dipolo elettrico. I risultati ottenuti saranno sfruttati per studiare il problema della diffusione di luce in un sistema costituito da un insieme di particelle dielettriche identiche, di posizione nota. Non ci occuperemo più di ciò che accade all'interno di ognuna di esse, concentrandoci invece sulle mutue interazioni tra particelle differenti, mediate dai campi elettromagnetici diffusi.

Capitolo 3

Diffusione di onde elettromagnetiche in un mezzo materiale

3.1 Modelli teorici per la propagazione di un'onda in un mezzo materiale

La propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo materiale è un fenomeno complesso, e la sua descrizione teorica non può prescindere da considerazioni sulla natura del mezzo in esame (si pensi ad esempio allo stato di aggregazione e alla presenza di simmetrie nella struttura) e dal grado di dettaglio con il quale ci si propone di descrivere i due sistemi fisici partecipanti all'interazione: il campo elettromagnetico e la materia con la quale esso interagisce.

E' importante sottolineare come le modificazioni nelle proprietà fisiche della porzione di materia in esame (rispetto alle caratteristiche proprie del suo stato di equilibrio imperturbato), che nascono come conseguenza dell'interazione con un'onda esterna, debbano risultare compatibili con il campo osservato nello stato finale. Ciò è evidente, nel caso più semplice possibile, dall'analisi proposta al Capitolo 2 riguardo la diffusione di un'onda da parte di una particella dielettrica. In quella situazione, il fatto di poter considerare il mezzo come un tutt'uno semplifica notevolmente il problema. Gli effetti indotti nella particella dall'interazione con il campo elettrico dell'onda sono riassunti in una singola quantità: il momento di dipolo elettrico acquisito dalla particella. Il campo finale è espresso unicamente in termini di questa grandezza.

La situazione diventa più complessa qualora una descrizione accurata delle proprietà assunte dalla materia richieda l'introduzione di un oggetto più com-

plicato, ad esempio, di un dipolo elementare. Si supponga di voler modellizzare la propagazione di un'onda in un mezzo di dimensioni comparabili con la lunghezza d'onda. Il modo più semplice ed intuitivo di descrivere la polarizzazione indotta nel mezzo è di introdurre, in luogo di un singolo dipolo elementare, una funzione $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{r})$, che esprima il momento di dipolo acquisito dal generico elemento di volume centrato in \mathbf{r} .¹ La condizione di compatibilità si traduce qui nella determinazione di una opportuna funzione $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ che sia consistente con il campo risultante osservato.

E' evidente che la descrizione in termini di una funzione $\mathbf{p}(\mathbf{r})$, definita in tutti i punti del mezzo diffondente, contiene in sè informazione superflua ed è in definitiva troppo dettagliata. Come risulta chiaro da quanto discusso al Capitolo 2, in linea di principio è sufficiente suddividere il volume del mezzo in un numero N opportuno di regioni spaziali, ognuna delle quali caratterizzata da dimensioni lineari di molto inferiori alla lunghezza d'onda dell'onda eccitante. Gli effetti di polarizzazione che nascono nel materiale sono descritti per mezzo di un insieme di N dipoli elettrici elementari, ognuno eccitato in una specifica sottoregione in cui il mezzo è stato suddiviso.²

Il problema si riduce quindi alla ricerca del campo finale, che dovrà essere consistente con il valore assunto dall'insieme degli N dipoli elettrici, il quale dipende dall'interazione con l'onda esterna e dalle mutue interazioni tra i dipoli generati, ad ordini di scattering superiori. Questo approccio si basa sulla discretizzazione spaziale della funzione $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ e una sua descrizione dettagliata verrà proposta più avanti in questo capitolo.

Un approccio più tradizionale consiste nel tentare di risolvere le equazioni di Maxwell in un mezzo le cui proprietà ottiche siano specificate da grandezze macroscopiche funzioni del posto. Esse determinano completamente le modalità di interazione del materiale con l'onda elettromagnetica esterna.

Infine, è possibile riformulare il problema in maniera completamente diversa, seguendo una strada meno rigorosa, che si fonda sulla teoria del trasporto radiativo. Contrariamente ai due approcci discussi in precedenza, in questo caso le grandezze fisiche che ci si propone di studiare non sono i campi elettrico e magnetico, governati dalle equazioni di Maxwell. Ci si concentra piuttosto sulla descrizione del fenomeno di trasporto di energia elettromagnetica in un mezzo disomogeneo, costruendo un'equazione (analoga all'equazione di Boltzmann

¹Più in generale, si può pensare di definire un insieme di campi tensoriali $\mathbf{\Pi}_k = \mathbf{\Pi}_k(\mathbf{r})$, ognuno dei quali esprime il momento di multipolo k -esimo acquisito dal volume elementare centrato in \mathbf{r} .

²L'impiego di momenti di ordine superiore a quello di dipolo elettrico è superfluo, in base a quanto discusso al capitolo precedente.

della teoria cinetica dei gas) che regoli l'evoluzione di grandezze *scalari* ad essa strettamente correlate.

E' chiaro che, nel passaggio da una teoria vettoriale ad una scalare, una parte importante di informazione contenuta nella prima andrà inevitabilmente persa. In effetti, l'equazione del trasporto fornisce, una volta risolta, la distribuzione spaziale di una grandezza riconducibile al modulo del vettore di Poynting.

Inoltre, la teoria del trasporto non dà conto degli effetti di interferenza tra campi, che sono invece intrinsecamente presenti nella teoria ondulatoria di Maxwell. Essa tratta il campo elettromagnetico come un gas di fotoni che diffonde attraverso il mezzo. E' dunque una teoria particellare, la cui equazione fondamentale assume una forma matematicamente molto diversa da un'equazione d'onda.

Nonostante i limiti evidenziati, la teoria del trasporto è stata applicata con successo allo studio delle proprietà ottiche di svariati sistemi di interesse in diversi campi della fisica applicata. A titolo di esempio, si cita l'investigazione numerica delle proprietà di scattering ed assorbimento di alcuni materiali assemblati da nanoparticelle [13].

In questa tesi ci si propone di costruire un modello per la propagazione della luce nella materia a partire dalle leggi fondamentali dell'elettromagnetismo. Nel seguito di questo capitolo, svilupperemo più in dettaglio i due approcci che si fondano su questa filosofia.

3.2 Teoria generale della diffusione nei mezzi isotropi

Il fenomeno della diffusione ha luogo in conseguenza alla propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo otticamente disomogeneo. Si manifesta con la comparsa di onde diffuse la cui frequenza e direzione di propagazione differiscono, in generale, da quelle dell'onda eccitante. Le onde diffuse sono generate per effetto del cambiamento del moto delle cariche che costituiscono il mezzo, indotto dal campo dell'onda incidente.

La descrizione dei processi elementari che portano all'emissione del campo diffuso in seguito all'interazione del mezzo con un'onda esterna può essere condotta con approccio quantistico. Può accadere che il fotone incidente $\hbar\omega$ venga assorbito dal mezzo diffondente e, in seguito, venga emesso un fotone diffuso $\hbar\omega'$. La frequenza ω' del fotone diffuso può essere maggiore, minore o uguale alla frequenza ω del fotone incidente. Nei primi due casi, il sistema si porta in uno stato energetico diverso da quello originario. Nell'ultima situazione, invece, il sistema permane nel suo stato energetico iniziale e l'effetto dell'interazione si

esplicita solamente nel cambiamento della direzione di propagazione dell'onda rispetto a quella originaria (in questo caso, si dice che la diffusione è coerente o di Rayleigh). Infine, si può verificare che il fotone $\hbar\omega$ dia luogo all'emissione stimolata di un secondo fotone $\hbar\omega'$; tuttavia, questo processo risulta di entità trascurabile a temperatura sufficientemente bassa.

In elettrodinamica macroscopica, le grandezze fisiche macroscopiche che descrivono il processo di diffusione sono ottenute attraverso un'operazione di media operata su grandezze microscopiche fortemente fluttuanti nello spazio e nel tempo. Il campo microscopico associato all'onda diffusa viene mediato su un volume del mezzo fisicamente infinitesimo, ottenendo il campo macroscopico. Mentre, in generale, sarebbe corretto introdurre anche una media temporale sui tempi scala caratteristici del fenomeno elettromagnetico in esame, nel caso della diffusione tale operazione porterebbe alla scomparsa del fenomeno stesso. I campi macroscopici devono essere dunque pensati, in questo contesto, come ottenuti attraverso un'operazione di media puramente spaziale.

Prendiamo in considerazione un mezzo isotropo che occupi una regione finita di spazio, circondato dal vuoto, e sia $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon'(\mathbf{r}) + i\epsilon''(\mathbf{r})$ la sua funzione dielettrica. Supponiamo che esso venga investito da un'onda di frequenza ω . La propagazione dell'onda diffusa, di frequenza ω' , e gli effetti di polarizzazione da essa indotti nel mezzo sono descritti dalla relazione $\mathbf{D}_s = \epsilon(\omega')\mathbf{E}_s$.³ Per descrivere il processo di generazione dell'onda diffusa è necessario legare il campo ad essa associato al campo dell'onda incidente, \mathbf{E}_0 . Se l'ampiezza del campo incidente è sufficientemente piccola, il campo diffuso dipenderà linearmente da \mathbf{E}_0 . Se si trascurano i processi di emissione stimolata, il campo diffuso assume la forma

$$\mathbf{D}_s = \epsilon(\omega')\mathbf{E}_s + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_0, \quad (3.1)$$

dove $\boldsymbol{\alpha}$ è un tensore di rango due che descrive le proprietà diffondenti del mezzo. Esso dipende, in generale, da entrambe le frequenze ω e ω' . Se trascuriamo le proprietà magnetiche del mezzo, si ha inoltre $\mathbf{B}_s = \mathbf{H}_s$.

Le equazioni di Maxwell per il campo dell'onda diffusa sono

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E}_s &= i\frac{\omega'}{c}\mathbf{B}_s, \\ \nabla \times \mathbf{B}_s &= -i\frac{\omega'}{c}\mathbf{D}_s. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Sfruttando la relazione (3.1) ed eliminando il campo magnetico, si ottiene la

³Con \mathbf{D}_s si indica il campo di spostamento elettrico associato all'onda diffusa.

seguente equazione per il campo di spostamento associato all'onda diffusa:

$$\nabla^2 \mathbf{D}_s + k'^2 \mathbf{D}_s = -\nabla \times \nabla \times (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_0), \quad (3.3)$$

dove $k' \equiv \frac{\omega'}{c} \sqrt{\epsilon(\omega')}$ è il vettore d'onda dell'onda diffusa. L'ultima relazione afferma che il campo diffuso obbedisce ad un'equazione d'onda disomogenea il cui termine di sorgente è legato al processo di diffusione ($\boldsymbol{\alpha}$).

Suddividiamo il mezzo diffondente in volumetti elementari di dimensioni molto maggiori delle distanze molecolari. La radiazione diffusa da volumetti differenti è incoerente. Infatti, la correlazione tra processi di diffusione in diversi punti del mezzo si estende, al più, a distanze dell'ordine della distanza tra molecole. In virtù di questa proprietà, è possibile supporre che la radiazione diffusa da uno dei volumetti successivamente propaghi nel mezzo senza diffusione. Il campo complessivo è quindi dato dalla sovrapposizione di onde diffuse indipendenti che provengono dai singoli elementi di volume in cui il mezzo è stato suddiviso. Se ci proponiamo di calcolare il campo dell'onda diffusa a grandi distanze dal tratto diffondente del mezzo (oppure al di fuori del mezzo e sufficientemente lontano dalla sua superficie), l'equazione (3.3) può essere risolta sfruttando l'espressione approssimata per i potenziali ritardati a grande distanza dalla sorgente. Si ottiene pertanto

$$\mathbf{D}_s = \nabla \times \nabla \times \left(\frac{e^{ik'R}}{4\pi R} \int (\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')) e^{-ik' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right), \quad (3.4)$$

dove $R \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ è la distanza tra il punto di osservazione del campo e il punto di diffusione.

Derivando e conservando i soli termini proporzionali a $1/R$, si ottiene

$$\mathbf{E}_s = -\frac{e^{ik'R}}{4\pi\epsilon'R} \mathbf{k}' \times \mathbf{k}' \times \int (\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}')) e^{-ik' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}', \quad (3.5)$$

dove $\epsilon' \equiv \epsilon(\omega')$ è pari all'unità se il punto in cui è calcolato il campo è situato al di fuori del mezzo diffondente.

L'ultima equazione permette, in linea di principio, di calcolare il campo globalmente diffuso dal mezzo, una volta che siano specificate le sue proprietà diffondenti, che sono riassunte nel tensore $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r})$. In generale, questa grandezza non è nota a priori e può essere determinata in modo approssimato solo in alcune semplici situazioni (ad esempio, quando il mezzo diffondente si riduce ad una particella di piccole dimensioni rispetto alla lunghezza d'onda, vedi [14]).

Il principale limite della relazione (3.5) risiede nell'approssimazione a partire

dalla quale è stata ricavata: si è supposto che il punto di osservazione del campo fosse molto lontano dal volume diffondente, e si sono così trascurati gli effetti di campo intermedio e vicino. Essa non è quindi in grado, ad esempio, di descrivere in modo accurato le proprietà del campo elettromagnetico in punti prossimi o facenti parte di una regione fortemente diffondente del mezzo. Nel prossimo paragrafo, sviluppando un approccio completamente diverso al problema, cercheremo di porre rimedio a tale limitazione.

3.3 Modello dei dipoli discreti interagenti

In questo paragrafo descriveremo in dettaglio il modello teorico che è alla base degli algoritmi di calcolo sviluppati in questa tesi e dei risultati in essa presentati.

Si evidenzierà un aspetto importante: il calcolo del campo elettromagnetico risultante dall'interazione di un'onda esterna con una porzione di materia può essere concepito come problema di autoconsistenza tra il campo e le proprietà indotte nella materia per via dell'interazione con esso. Questa immagine suggerisce direttamente una strada per l'impostazione del calcolo del campo che si fonda su un approccio perturbativo, di cui nel seguito si evidenzierà il significato fisico.

L'idea fondamentale sulla quale si fonda il modello che sarà sviluppato è che, a seguito dell'interazione di un'onda elettromagnetica con un mezzo dielettrico, le sue proprietà diffondenti siano completamente descritte da un insieme di momenti di dipolo elettrico distribuiti in modo discreto all'interno del suo volume. Ogni dipolo è rappresentativo della distribuzione di carica realizzatasi nel volumetto di materia al quale è assegnato. La sua ampiezza è funzione del campo incidente dall'esterno, così come dal campo globalmente diffuso da tutti gli altri volumetti elementari in cui il mezzo è stato suddiviso. Affinchè la descrizione risulti soddisfacente, è necessario che ogni volumetto sia di dimensioni molto minori rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione eccitante. L'approssimazione di Rayleigh può essere così applicata e il campo diffuso da un volumetto è esprimibile in funzione del solo momento di dipolo elettrico in esso generato.

Per gli scopi di questa tesi, è conveniente pensare fin da subito ad un mezzo il cui volume sia suddiviso in un numero opportuno di sottoregioni di forma sferica di egual diametro. In effetti, i materiali di cui ci si occuperà nel seguito presentano per loro natura una struttura discreta, essendo formati da aggregati di nanoparticelle di forma approssimativamente sferica, le cui dimensioni complessive eccedono di qualche ordine di grandezza il diametro tipico di una particella.

Ogni nanoparticella, di materiale semiconduttore, può essere modellizzata come una sfera dielettrica omogenea ed isotropa, di costante dielettrica pari a quella del materiale di cui è costituita.

Il raggio di una nanoparticella è tipicamente dell'ordine della decina di nm. Se consideriamo un'onda incidente di frequenza compresa nel *range* del visibile, la lunghezza d'onda associata risulta eccede di circa un ordine di grandezza la dimensione tipica della nanoparticella. La teoria di Rayleigh può essere dunque applicata, almeno per quanto concerne il calcolo del campo diffuso per effetto dell'interazione con l'onda proveniente dall'esterno.

Nel seguito supporremo sempre che la diffusione da parte della singola sfera sia di tipo coerente: la frequenza dell'onda diffusa coincide con la frequenza dell'onda eccitante e i processi anelastici (che sono, di fatto, di piccola intensità) vengono trascurati.

Un aggregato costituito da un congruo numero di nanoparticelle realizza un mezzo fortemente disomogeneo dal punto di vista ottico. Tale disomogeneità è riconducibile alla morfologia della struttura, ovvero al modo in cui le nanoparticelle si trovano ad essere distribuite nello spazio.

Introduciamo notazioni e terminologia che saranno utili in seguito. Supponiamo che il campo incidente sia un'onda piana di frequenza ω , polarizzata linearmente lungo $\hat{\mathbf{u}}_i$, e sia $\mathbf{E}_0 = E_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{u}}_i$ la componente spaziale del campo elettrico ad essa associato (l'ampiezza E_0 è costante).

Indichiamo con $\mathbf{E}^{(0)}(i) = E_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \hat{\mathbf{u}}_i$ l'intensità del campo elettrico incidente valutato in corrispondenza del centro \mathbf{r}_i della particella i . La sfera dielettrica acquisisce, in accordo con quanto esposto nel capitolo precedente, un momento di dipolo elettrico $\mathbf{p}^{(0)}(i) = V\alpha_\omega \mathbf{E}^{(0)}(i)$, dove α_ω è la polarizzabilità per unità di volume della particella alla frequenza ω e V è il suo volume. Il campo elettrico complessivo in corrispondenza del punto \mathbf{r}_a esterno alla particella è

$$\mathbf{E}^{(1)}(a, i) = \mathbf{E}^{(0)}(a) + \mathbf{E}_s^{(0)}(a, i). \quad (3.6)$$

Nella precedente relazione, l'ultimo termine a secondo membro rappresenta il campo elettrico diffuso dalla particella i -esima, valutato nel punto \mathbf{r}_a . Espriamiamolo in forma simbolica nel modo seguente:

$$\mathbf{E}_s^{(0)}(a, i) = \mathbf{P}(a, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i), \quad (3.7)$$

dove abbiamo introdotto l'operatore $\mathbf{P}(a, i)$ il quale, agendo sul campo incidente sulla sfera centrata in \mathbf{r}_i , restituisce il campo diffuso da essa nel generico punto \mathbf{r}_a . La forma esplicita di questo operatore —un tensore doppio definito nello

spazio fisico— che diremo *propagatore di dipolo elettrico* è data da

$$\mathbf{P}(a, i) = V\alpha_\omega \left[k^2 (\mathbf{I} - \mathbf{n}(a, i)\mathbf{n}(a, i)) \frac{e^{ikR(a, i)}}{R(a, i)} + (3\mathbf{n}(a, i)\mathbf{n}(a, i) - \mathbf{I}) \left(\frac{1}{R(a, i)^3} - \frac{ik}{R(a, i)^2} \right) e^{ikR(a, i)} \right], \quad (3.8)$$

dove $R(a, i) \equiv |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i|$, $\mathbf{n}(a, i) \equiv (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i) / |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i|$ e \mathbf{I} indica il tensore identità. La precedente espressione si ricava direttamente dall'equazione (2.53).

Consideriamo ora un insieme di N particelle sferiche dielettriche identiche. Supponiamo che ogni particella acquisisca il proprio momento di dipolo per effetto della sola interazione con l'onda esterna. In altre parole, trascuriamo le mutue interazioni, mediate dai campi diffusi, tra particelle diverse. Ogni particella, in questa approssimazione, è dunque insensibile alla presenza delle altre, e diffonde indipendentemente da esse. Si può interpretare questa situazione immaginando che ogni particella sia coinvolta in un'unica interazione (con il campo incidente), senza che il campo diffuso da una sfera possa reinteragire con una sfera diversa all'interno della struttura: si parla in questo caso di *scattering semplice*. Nella teoria quantistica della diffusione, ci si riconduce a tale descrizione per mezzo della cosiddetta approssimazione di Born.

Il campo totale in un punto dello spazio esterno alla distribuzione di materia è dato dalla sovrapposizione dei campi diffusi da ogni particella e del campo incidente:

$$\mathbf{E}^{(1)}(a) = \mathbf{E}^{(0)}(a) + \sum_{i=1}^N \mathbf{P}(a, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i). \quad (3.9)$$

L'indice (1) si riferisce al fatto che il campo appena calcolato costituisce la correzione al prim'ordine del campo incidente, che viene perturbato dalla presenza di materia diffondente.

E' utile, soprattutto in vista dello studio di processi più complicati, rappresentare sottoforma di diagramma quanto espresso dalla formula (3.9). Il diagramma mostrato in figura 3.1 si interpreta come segue. Ogni *vertice*, evidenziato da un punto, rappresenta una interazione del campo —identificato dall'etichetta associata alla semiretta entrante nel vertice considerato— con una particella; la particella in questione è identificata dal numero (compreso tra 1 e N) posto al di sopra del vertice. Il propagatore indicato sulla semiretta che esce da un vertice agisce sul campo che entra nel vertice medesimo, dando origine al campo diffuso conseguente, che si propaga fino al punto finale o fino alla successiva interazione. La convergenza di due o più semirette è da interpretarsi come somma dei campi rappresentati da ogni semiretta (in figura 3.1, $\mathbf{E}_s^{(0)}(a, i)$).

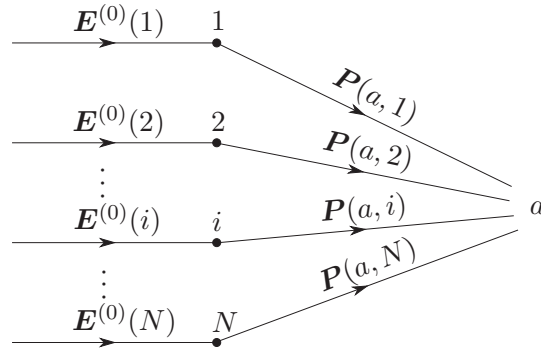


Figura 3.1: Rappresentazione diagrammatica di un processo di scattering semplice.

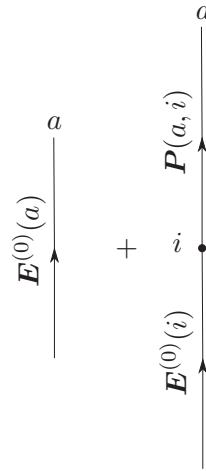


Figura 3.2: Diagramma semplificato per il medesimo processo di scattering rappresentato in figura 3.1. Si sottintende la somma sull'indice $i = 1, \dots, N$.

E' sottointeso che, nel punto a , il campo diffuso $\mathbf{E}_s^{(0)}(a)$ dovrà sommarsi al campo incidente $\mathbf{E}^{(0)}(a)$ a dare il campo complessivo $\mathbf{E}^{(1)}(a)$. La disposizione dei vertici non rispecchia la disposizione spaziale delle particelle nella struttura reale.

Per la schematizzazione di processi più complessi, ci rifaremo ad un diagramma semplificato: il diagramma in figura 3.1 si riduce così a quello in figura 3.2 (che include la rappresentazione del campo esterno imperturbato).

Nell'approssimazione di scattering semplice si trascurano gli effetti indotti su una data particella dai campi diffusi dalle particelle circostanti. Questa approssimazione è tanto migliore, quanto più l'agglomerato risulta diluito. Infatti, l'ampiezza del campo diffuso da una sfera decresce, nella zona delle onde, proporzionalmente a $1/R$. Di conseguenza, se la distanza tra due sfere è sufficientemente grande, la correzione al momento di dipolo di una, dovuta al campo diffuso da un'altra, è molto piccola ed, eventualmente, trascurabile.

Se invece si intende analizzare sistemi caratterizzati da elevata densità di

particelle, è necessaria una descrizione più accurata. In una struttura in cui la distanza media tra particelle è molto inferiore alla lunghezza d'onda, ogni particella interagisce intensamente con quelle ad essa più prossime, prevalentemente mediante i termini di campo diffuso intermedio e vicino, che sono proporzionali rispettivamente a $1/R^2$ e $1/R^3$. Per questo motivo, in generale è necessario tener conto della presenza di correlazione tra dipoli,⁴ in particolare se la distanza tra essi è inferiore o comparabile con la lunghezza d'onda.

Per andare oltre l'approssimazione di scattering semplice, notiamo che il campo elettrico al prim'ordine (generato dai precedenti processi di diffusione semplice) agente sulla generica sfera j si può scrivere

$$\mathbf{E}^{(1)}(j) = \mathbf{E}^{(0)}(j) + \sum_{i \neq j} \mathbf{P}(j, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i), \quad j = 1, \dots, N. \quad (3.10)$$

In linea di principio, il campo dato dalla formula (3.10) non necessariamente soddisfa alla condizione di lenta variabilità nello spazio, richiesta per poter applicare l'approssimazione di Rayleigh. Tuttavia, assumiamo che ciò sia verificato, e teniamo conto di possibili deviazioni dal comportamento ideale introducendo un campo efficace, ottenuto mediando il campo reale sul volume della particella in questione. D'ora in avanti indicheremo con $\mathbf{E}^{(n)}(i)$ il campo elettrico efficace agente, all'ordine n , sulla particella i . Il campo efficace $\mathbf{E}^{(1)}(j)$, agente sulla particella j , genera in essa un dipolo elettrico oscillante $\mathbf{p}^{(1)}(j) = V\alpha_\omega \mathbf{E}^{(1)}(j)$. Il campo diffuso dalla particella j al prim'ordine è dunque

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s^{(1)}(a, j) &= \mathbf{P}(a, j) \cdot \mathbf{E}^{(1)}(j) \\ &= \mathbf{P}(a, j) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(j) + \mathbf{P}(a, j) \cdot \left(\sum_{i \neq j} \mathbf{P}(j, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i) \right). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Il primo termine a secondo membro rappresenta il campo diffuso generato per via dell'interazione con l'onda esterna (scattering semplice), l'ultimo descrive invece il contributo correttivo dovuto all'interazione della particella considerata con il campo diffuso da tutte le altre all'ordine di scattering precedente.

Il campo al second'ordine calcolato nel punto \mathbf{r}_a esterno alla distribuzione

⁴Tener conto di questa correlazione equivale, come si vedrà, a descrivere effetti di scattering multiplo.

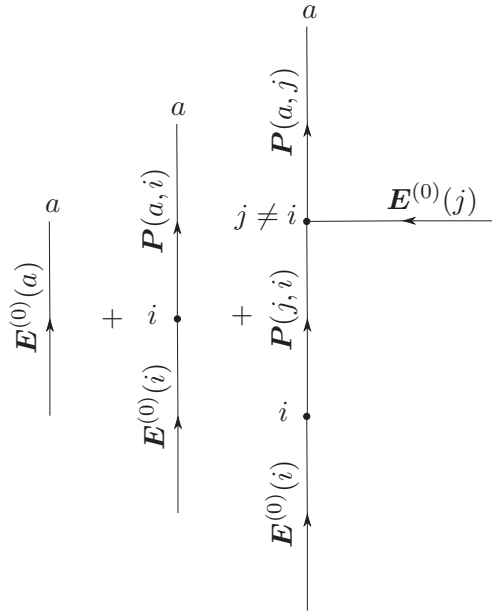


Figura 3.3: Diagramma rappresentativo di un processo di scattering del second'ordine. La somma sugli indici i e j è sottintesa.

di materia è quindi

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}^{(2)}(a) &= \mathbf{E}^{(0)}(a) + \sum_{j=1}^N \mathbf{E}_s^{(2)}(a, j) \\
 &= \mathbf{E}^{(0)}(a) + \sum_{j=1}^N \mathbf{P}(a, j) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(j) + \sum_{j=1}^N \mathbf{P}(a, j) \cdot \left(\sum_{i \neq j} \mathbf{P}(j, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i) \right).
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

Il diagramma che rappresenta il processo di scattering descritto dall'equazione (3.12) è mostrato in figura 3.3.

La generica sfera j è soggetta, oltre che al campo dell'onda esterna, alla somma dei campi diffusi all'ordine zero da parte di tutte le altre sfere i , con $i \neq j$. L'operatore $\mathbf{P}(j, i)$ propaga la perturbazione tra due interazioni successive, coinvolgenti particelle differenti, e introduce in tal modo una correlazione tra i campi diffusi dalle due particelle.

Procedendo con un ragionamento analogo, si può pensare di calcolare il campo complessivo al generico ordine n . E' sufficiente iterare il procedimento sopra esposto nel passaggio da primo a secondo ordine. Senza riscrivere esplicitamente l'espressione per il campo, la rappresentazione diagrammatica del processo di scattering che lo produce è data in figura 3.4

Interpretiamo il passaggio da un ordine di scattering al successivo dal punto

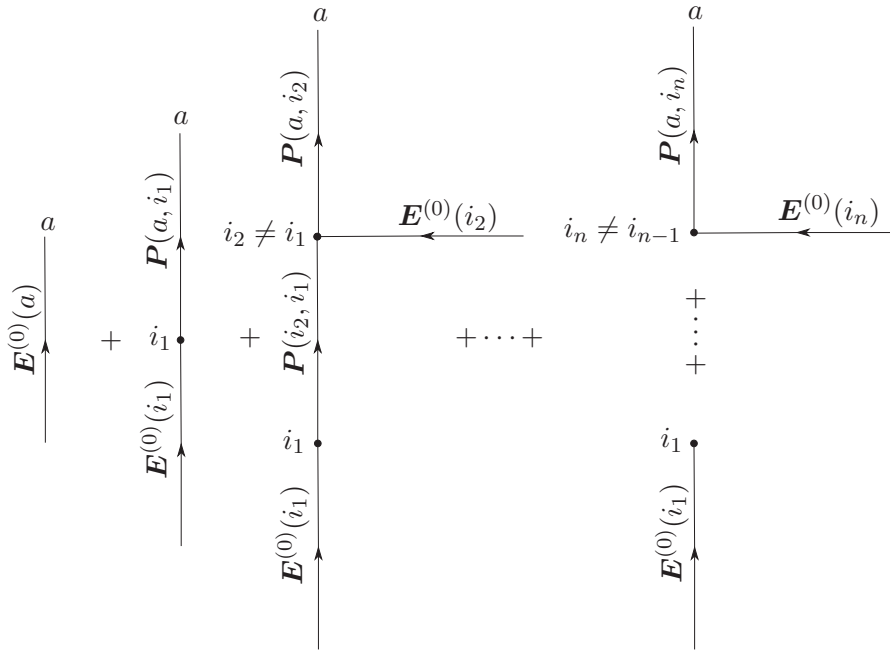


Figura 3.4: Diagramma rappresentativo di un processo di scattering di ordine n .

di vista delle proprietà assunte dal mezzo diffondente. All' n -esimo ordine di scattering, la distribuzione di carica realizzatasi nel mezzo è descritta da un insieme di N dipoli elettrici $\{\mathbf{p}^{(n-1)}(i)\}$. All'ordine successivo, ogni dipolo viene corretto di una quantità che dipende unicamente dai nuovi contributi di campo diffuso, che si realizzano per reinterazioni del campo $\mathbf{E}^{(n)}$ nel mezzo. La nuova distribuzione di dipoli $\{\mathbf{p}^{(n)}(i)\}$ definisce il campo all'ordine successivo, $\mathbf{E}^{(n+1)}$. Quanto più esso differisce da $\mathbf{E}^{(n)}$, tanto più la correzione dovuta al campo diffuso all'ordine n risulta rilevante, tanto più è importante la perturbazione introdotta nella distribuzione di momenti di dipolo.

Per n sufficientemente grande, ci attendiamo che tale correzione diventi trascurabile. In altri termini, il campo finale osservato e l'insieme di dipoli che descrivono la materia convergono, in modo autoconsistente, a valori che, in ultima istanza, sono funzione delle caratteristiche dell'interazione multipla che ha avuto luogo all'interno della struttura, le quali dipendono unicamente dalla sua morfologia (una volta fissate le proprietà ottiche della singola particella).

Dal punto di vista del calcolo del campo, il diagramma 3.4 mostra chiaramente che esso è esprimibile sotto forma di una serie perturbativa, in cui l'ordine di scattering assume il significato di numero di interazioni dell'onda esterna nel sistema diffondente. Il campo finale è dato allora da una somma di contributi elementari, che corrispondono a processi in cui l'onda esterna interagisce $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ volte con la materia. Se la serie converge, allora per $n > \bar{n}$ il

campo osservato in un dato punto dello spazio si stabilizza attorno al suo valore finale, a meno di un errore $\varepsilon(\bar{n})$ piccolo a piacere. Dal punto di vista fisico, questa convergenza è sempre assicurata.

Supponiamo di conoscere la distribuzione finale dei momenti di dipolo indotti nel materiale. Sia $\mathbf{E}_{eff}(i)$ il campo efficace autoconsistente agente sulla particella i . Il campo elettrico finale nel generico punto \mathbf{r}_a esterno al materiale è dato da⁵

$$\mathbf{E}(a) = \mathbf{E}^{(0)}(a) + \sum_{i=1}^N \mathbf{P}(a, i) \cdot \mathbf{E}_{eff}(i). \quad (3.13)$$

Il campo elettrico risulta invece uniforme nella regione di spazio occupata da una sfera ed è dato, in accordo con la teoria di Rayleigh, dalla seguente espressione:

$$\mathbf{E}(i) = \frac{3}{\epsilon + 2} \mathbf{E}_{eff}(i). \quad (3.14)$$

Finora ci siamo occupati della determinazione del solo campo elettrico, assumendo che le proprietà del mezzo siano influenzate unicamente da esso. In effetti, la teoria di Rayleigh prescrive che l'interazione tra un'onda e un corpo dielettrico di piccole dimensioni sia completamente caratterizzata dal momento di dipolo elettrico oscillante indotto in esso dalla sola componente elettrica. Entro questa approssimazione, il campo magnetico dell'onda è ininfluenza ai fini della modificazione delle proprietà fisiche del corpo stesso.

Il campo magnetico finale è quindi completamente determinato una volta noto l'insieme di dipoli elettrici indotti nel mezzo, e non necessita perciò di essere calcolato in modo autoconsistente. Dalle considerazioni svolte al sottoparagrafo 2.3.3, risulta che, limitatamente al problema in esame, il campo magnetico si comporta indifferentemente nel vuoto e in presenza di materia.

Il campo magnetico totale, nel punto \mathbf{r}_a esterno al materiale è dato da

$$\mathbf{B}(a) = \mathbf{B}^{(0)}(a) + \sum_{i=1}^N \mathbf{B}_s(i), \quad (3.15)$$

dove $\mathbf{B}_s(i)$ è il campo magnetico associato all'onda diffusa dal dipolo finale $\mathbf{p}(i)$, ed è espresso dalla formula (2.55).

Il campo magnetico finale nella regione di spazio occupata dalla particella i è invece

$$\mathbf{B}(i) = \mathbf{B}^{(0)}(i) + \sum_{j \neq i} \mathbf{B}_s(j). \quad (3.16)$$

A partire dalla conoscenza del campo elettrico e magnetico totali, si può

⁵Per ottenere i campi fisici, è necessario prendere la parte reale delle espressioni che seguono.

calcolare il vettore di Poynting in ogni punto dello spazio. Inoltre, una volta noti i momenti di dipolo finali, è possibile determinare una serie di grandezze integrali che caratterizzano, nel suo complesso, l'interazione dell'onda esterna con il mezzo. Tali grandezze verranno introdotte nel prossimo capitolo.

3.3.1 Analogia fisica con la teoria quantistica della diffusione

Vogliamo brevemente delineare un'analogia formale tra la teoria perturbativa della diffusione di luce appena esposta e la teoria quantistica della diffusione di un fascio di particelle da parte di un generico potenziale $U(\mathbf{r})$, che supporremo nullo al di fuori di una certa regione spaziale sufficientemente localizzata. Ci limiteremo al caso di diffusione elastica [15].

Sia $\psi_0(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$ la funzione d'onda di una particella di massa m , inizialmente libera, che propaga in direzione della regione diffondente. Lo stato stazionario della particella diffusa è determinato dall'interazione con il potenziale $U(\mathbf{r})$, ed è descritto dalla funzione d'onda diffusa, soluzione dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (3.17)$$

dove $E = \hbar^2 |\mathbf{k}_0|^2 / 2m$ è l'energia cinetica della particella, che si conserva in un processo di interazione elastica. Ciò implica anche che $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_s| \equiv k$, dove \mathbf{k}_s è il vettore d'onda associato all'onda diffusa.

L'equazione di Schrödinger può essere riscritta in forma integrale nel seguente modo:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (3.18)$$

dove

$$G(\mathbf{r}) = -\frac{e^{ikr}}{4\pi r} \quad (3.19)$$

è la funzione di Green dell'equazione di Helmholtz,

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

Riscriviamo formalmente l'equazione (3.18) nel seguente modo:

$$\psi = \psi_0 + \int g U \psi. \quad (3.21)$$

L'ultima equazione può essere risolta in modo approssimato, se si suppone che il potenziale diffondente sia sufficientemente piccolo rispetto all'energia cinetica della particella incidente. In questo caso, il secondo termine a secondo membro

può essere valutato sostituendo, al posto di ψ , la funzione d'onda imperturbata ψ_0 . In tal modo, il termine addizionale a secondo membro descrive la perturbazione al prim'ordine della funzione d'onda incidente, dovuta alla presenza del potenziale $U(\mathbf{r})$. Questa approssimazione, detta di Born, è analoga a quella di diffusione semplice nel caso elettromagnetico.

Possiamo generare i termini successivi dello sviluppo perturbativo della funzione d'onda ψ sostituendo, nell'integrale a secondo membro, l'espressione (3.21). Si ottiene così

$$\psi = \psi_0 + \int g U \psi_0 + \int g U g U \psi, \quad (3.22)$$

e iterando questa sostituzione otteniamo una serie formale per ψ :

$$\psi = \psi_0 + \int g U \psi_0 + \int g U g U \psi_0 + \int g U g U g U \psi_0 + \dots + \int (g U)^n \psi_0 + \dots \quad (3.23)$$

L'approssimazione di Born o di scattering semplice consiste nel troncare la serie dopo il secondo termine: la funzione d'onda incidente viene corretta per la presenza del potenziale e l'onda diffusa si propaga senza più reinteragire nella regione diffondente. All'ordine successivo, l'onda diffusa al prim'ordine si propaga e interagisce una volta prima di uscirne, e così via agli ordini superiori. In altri termini, la serie completa descrive un processo di *scattering multiplo* all'interno della regione diffondente, proprio come nel problema elettromagnetico.

Si sottolinea l'analogia formale tra l'operatore g , che descrive la propagazione dell'onda diffusa tra un'interazione e la successiva, e il propagatore di dipolo, che determina il carattere delle interazioni mutue tra coppie di dipoli. Nel caso elettromagnetico, una interazione può essere identificata nella perturbazione del momento di dipolo elettrico associato ad una particella, per via del campo diffuso, all'ordine precedente, da una particella differente.

Analogamente a quanto fatto nella teoria della diffusione di luce, lo sviluppo (3.23) può essere reinterpretato in forma diagrammatica ed espresso in termini di *fattori di vertice* (U) e *propagatori* (g).

Capitolo 4

Aspetti computazionali relativi al calcolo del campo elettromagnetico

4.1 Introduzione

L'idea di impostare un problema di diffusione di onde elettromagnetiche descrivendo il mezzo materiale coinvolto come un insieme discreto di dipoli elettrici interagenti fu proposta per la prima volta in un articolo di E.M. Purcell e C.R. Pennypacker [5]. Scopo di quel lavoro era di sviluppare un algoritmo che permettesse di calcolare le sezioni d'urto di estinzione, scattering ed assorbimento per particelle dielettriche di forma e costante dielettrica arbitrarie e di dimensioni comparabili o inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. L'applicazione era rivolta allo studio dell'interazione della luce emessa da una stella con la polvere interstellare.

Come già discusso, la teoria di Mie fornisce una descrizione analitica esatta della diffusione di un'onda elettromagnetica di lunghezza d'onda arbitraria, da parte di una particella dielettrica di forma sferica. Ai fini della validazione del modello, i risultati ottenuti mediante il metodo dei dipoli discreti possono essere dunque confrontati con le predizioni della teoria di Mie, nel caso in cui il mezzo diffondente si riduca ad un corpo di forma sferica.

Nel lavoro di Purcell e Pennypacker, il mezzo diffondente, una particella dielettrica omogenea ed isotropa, viene suddiviso in un insieme di elementi polarizzabili, ad ognuno dei quali è assegnata una polarizzabilità α , tale da riprodurre la costante dielettrica del materiale di cui è costituito. La connessione tra polarizzabilità e costante dielettrica è fornita dalla relazione di

Clausius - Mossotti:¹

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi n_v \alpha}{1 - (4\pi/3)n_v \alpha}, \quad (4.1)$$

essendo n_v è il numero di elementi polarizzabili per unità di volume. Il numero di dipoli elementari definiti nel mezzo deve essere tale che la distanza d_0 tra di essi ($d_0 \equiv n_v^{-1/3}$) sia molto inferiore alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Per $d_0/\lambda \rightarrow 0$, ci si riconduce alla descrizione, a cui si è accennato in 3.1, in termini di una funzione di dipolo definita in modo continuo nel volume del mezzo.

Il momento di dipolo indotto dal campo complessivo $\mathbf{E}(i)$, agente sull'elemento i -esimo, è dato, al solito, dalla formula²

$$\mathbf{p}(i) = \alpha \mathbf{E}(i). \quad (4.2)$$

Scrivendo l'ultima relazione, con α definita dall'equazione (4.1), trascuriamo implicitamente la reazione di radiazione esercitata dal dipolo i -esimo su se stesso. L'interazione tra due dipoli i e j è governata dal propagatore di dipolo $\mathbf{P}(i, j)$, la cui espressione esplicita è data dall'equazione (3.8). La distribuzione finale dei dipoli si può calcolare per via iterativa, come verrà specificato in seguito.

Nel problema affrontato da Purcell e Pennypacker, il mezzo diffondente, per sua natura continuo, viene ricondotto ad un insieme discreto di elementi diffondenti. Ognuno di questi è caratterizzato da una polarizzabilità che dipende in modo fondamentale dal livello di discretizzazione scelto (ossia da d_0) e solo in parte dalle caratteristiche fisiche intrinseche del materiale di cui il mezzo è costituito (ossia la sua costante dielettrica). In altri termini, la numerosità dell'insieme di dipoli in cui si suddivide il mezzo è arbitraria, dovendo sottostare alla sola condizione $d_0 \ll \lambda$.

Diversamente, un mezzo che esibisca, per sua natura costitutiva, una lunghezza scala di *cutoff* inferiore, al di sotto della quale si rinunci ad una descrizione dettagliata in favore della caratterizzazione in termini di grandezze efficaci, suggerisce in modo naturale la discretizzazione più adatta.

E' il caso, ad esempio, di un mezzo granulare assemblato da nanoparticelle. Se fissiamo, quale lunghezza scala limite inferiore, il diametro della singola nanoparticella, assumiamo che essa possa essere ben caratterizzata, nell'interazione con il campo, da un'unica grandezza efficace. In base agli argomenti presentati nel Capitolo 2, in virtù della piccolezza del rapporto a/λ , tale grandezza risulta essere il momento di dipolo elettrico indotto nella particella. La relazione tra

¹che risulta rigorosamente valida per dipoli elementari disposti su un reticolo cubico.

²Al contrario di quanto assunto precedentemente, qui α indica la polarizzabilità *totale* (e non per unità di volume) dell'elemento considerato.

momento di dipolo e campo eccitante è fissata dalle sole proprietà ottiche del materiale che compone la nanoparticella. Il numero di dipoli complessivamente presenti nel mezzo è pari al numero di nanoparticelle che lo costituiscono.

Sebbene, intuitivamente, si possa sempre pensare di modellizzare un mezzo granulare assegnando, a ciascun suo costituente elementare, un dipolo, in realtà ciò è lecito a condizione che le dimensioni lineari di ogni elemento siano molto inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione che lo investe. Infatti, se la dimensione di ogni singola particella fosse comparabile con la lunghezza d'onda, la distanza tra due dipoli rappresentanti due elementi distinti sarebbe tale da far emergere fenomeni di diffrazione (riflessione di Bragg), che tuttavia non corrispondono alla realtà fisica. D'altra parte, come noto, in questa situazione il campo incidente eccita, nel singolo costituente, anche momenti di multipolo di ordine superiore al primo, per cui la descrizione in termini del solo momento di dipolo elettrico risulterebbe, anche da questo punto di vista, inesatta.

4.2 Algoritmo iterativo per il calcolo del campo e della distribuzione di dipoli

In questa sezione descriviamo le idee alla base dell'algoritmo sviluppato per il calcolo autoconsistente del campo e dell'insieme di dipoli eccitati nel mezzo. Definiremo inoltre alcuni parametri ottici integrali che possono essere calcolati a partire dalla conoscenza dei dipoli finali.

D'ora in avanti ci riferiremo sempre, salvo un'eccezione, alla descrizione di un mezzo fisicamente discreto e, in particolare, supporremo che i suoi costituenti elementari siano sfere dielettriche omogenee ed isotrope, caratterizzate da una costante dielettrica nota, di raggio molto inferiore alla lunghezza d'onda dell'onda incidente.

Salvo dove diversamente specificato, si assumerà che il campo incidente sia un'onda piana propagante lungo z , polarizzata linearmente come x , e di lunghezza d'onda compresa tra 200 nm e 1000 nm. Il campo elettrico associato è supposto di ampiezza unitaria:

$$\mathbf{E}_0 = e^{i(kz - \omega t)} \hat{\mathbf{u}}_x. \quad (4.3)$$

L'algoritmo di calcolo presentato nel seguito è stato implementato in un programma e diverse routine scritti in linguaggio MATLAB. I listati sono visionabili in Appendice A.

Tutti i calcoli eseguiti nel programma coinvolgono grandezze espresse in notazione complessa.

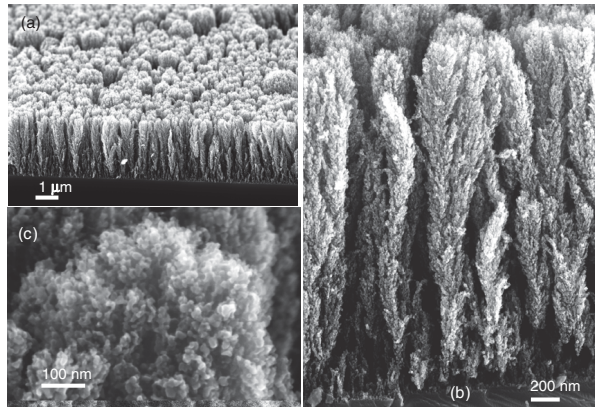


Figura 4.1: Immagine SEM di un materiale assemblato da nanoparticelle di TiO_2 , depositato in opportune condizioni. Le nanoparticelle sono organizzate in una struttura gerarchica che presenta tre differenti lunghezze scala: (a) quella propria dell'intera foresta; (b) del singolo albero; (c) della singola nanoparticella. Per maggiori dettagli si veda [1].

Lo scopo principale è la simulazione del fenomeno di diffusione multipla di luce all'interno di un materiale realizzato mediante deposizione di nanoparticelle su di un opportuno substrato. Il materiale che compone la singola particella è tipicamente un ossido semiconduttore ad ampio *band gap* (nelle simulazioni effettuate, ci si è riferiti alle proprietà *bulk* del TiO_2). La tecnica di sintesi verrà analizzata nel Capitolo 5, ci basti qui sapere che la struttura risultante potrà presentare proprietà morfologiche differenti a seconda delle condizioni di deposizione. Supporremo che esse siano tali da generare una struttura *forest-like* del tipo illustrato in figura 4.1.

Ogni nanoparticella è modellizzata da una sfera dielettrica omogenea ed isotropa di raggio $a = 10 \text{ nm}$ e di costante dielettrica opportuna (in dipendenza dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente).

L'algoritmo sviluppato può essere utilizzato, in linea di principio, per indagare le proprietà ottiche di un qualsivoglia sistema che possa essere descritto come un aggregato di costituenti elementari di dimensioni dell'ordine, al più, di qualche decina di nanometri (se la radiazione incidente ha frequenza nel *range* del visibile). E' inoltre fondamentale che il materiale costituente sia non conduttore, poiché, in caso contrario, la fenomenologia dell'interazione della radiazione elettromagnetica con la singola particella esula completamente da quella descritta al Capitolo 2.

Nell'approssimazione in cui la polarizzazione del mezzo diffondente sia completamente descritta da un insieme di N dipoli elettrici elementari —uno per ogni particella sferica di cui è composto— l'algoritmo ha come scopo ultimo quello di calcolare il valore finale di questi dipoli. Una volta nota questa in-

formazione, qualsiasi altra grandezza ottica di interesse può essere facilmente determinata.

Come discusso al Capitolo 3, nasce un problema di autoconsistenza tra campo e proprietà assunte dal mezzo.

Per capire meglio questo concetto, facciamo un esempio. Consideriamo un sistema costituito da due particelle e supponiamo che esso venga investito da un'onda elettromagnetica di opportuna lunghezza d'onda. Il campo elettrico ad essa associato eccita in ogni particella un momento di dipolo elettrico, \mathbf{p}_1 e \mathbf{p}_2 , ciascuno oscillante alla frequenza dell'onda incidente. Ognuno di essi emette il suo proprio campo diffuso, \mathbf{E}_{s1} e \mathbf{E}_{s2} . Analizziamo l'effetto del campo diffuso dalla sfera 2 sulla sfera 1. E' chiaro che \mathbf{E}_{s2} indurrà nella sfera 1 un momento di dipolo addizionale che andrà a sommarsi a quello originario. Il nuovo dipolo \mathbf{p}_1 , corretto per l'interazione con \mathbf{p}_2 , diffonde un campo diverso dal precedente \mathbf{E}_{s1} . Questo, interagendo con la sfera 2, imporrà una correzione al dipolo \mathbf{p}_2 , e dunque al campo diffuso \mathbf{E}_{s2} .

Dal punto di vista fisico, le correzioni diventano via via sempre più piccole, fino al raggiungimento della convergenza, in una situazione in cui campo diffuso e momenti di dipolo si giustificano reciprocamente.

Dal punto di vista computazionale, non è altrettanto certo che tale convergenza si raggiunga e, inoltre, non è dato sapere la tempistica con la quale la si possa ottenere.

In generale, la soluzione numerica di un problema di autoconsistenza tra due o più insiemi di grandezze che caratterizzano, per esempio, lo stato fisico di un certo sistema può essere impostata per via iterativa. Note le relazioni funzionali tra i diversi insiemi (che, nel nostro caso, seguono da leggi fisiche), si suppone che un insieme di grandezze assuma un certo valore e si calcolano gli effetti che tale assunzione produce su di un altro insieme. Procedendo al contrario, si determina la correzione al primo insieme di grandezze. Si continua in questo modo finché i valori assunti dai diversi insiemi soddisfano (entro un certo errore fissato a priori) le relazioni funzionali che sussistono tra essi. Se ciò accade, la procedura ha portato a convergenza.

Nel caso della diffusione elettromagnetica, il primo passo consta nel calcolare il valore dei dipoli indotti per effetto della sola onda incidente. Se si considera quella così ottenuta come la distribuzione finale di dipoli, e si calcolano le grandezze di interesse in funzione di essa, si assume ininfluente l'interazione tra dipoli e, dunque, gli effetti di scattering multiplo. Dal punto di vista matematico, si opera un disaccoppiamento tra campi diffusi e dipoli. In generale, e soprattutto in un sistema in cui la densità di dipoli sia elevata, questa approssimazione non

è lecita (vedi paragrafo 3.3, per una discussione più dettagliata).

Si procede dunque calcolando il campo totale incidente sulla generica particella i come somma del campo incidente $\mathbf{E}^{(0)}(i)$ e dei campi diffusi (nell'approssimazione di scattering semplice) dalle particelle che la circondano, $\sum_{j \neq i} \mathbf{E}_s^{(0)}(j)$. L'ultima espressione può essere scritta in funzione dei campi $\mathbf{E}^{(0)}(j)$, attraverso le equazioni (3.7) e (3.8).

La definizione di $\mathbf{E}^{(1)}(i)$ richiede una precisazione. Nell'approssimazione di scattering semplice, ad ogni particella è assegnato un momento di dipolo, calcolato supponendo che il campo eccitante abbia ampiezza pari al campo elettrico dell'onda incidente, valutato in corrispondenza del centro della sfera. Ciò è lecito se si pensa che, per ipotesi iniziale, il campo incidente risulta quasi uniforme sul volume di una particella. Tuttavia, in generale, questo non è più vero ad ordini di scattering superiori al primo. Particolarmente in una struttura densa, il campo emesso dai dipoli più prossimi ad una data particella è fortemente disuniforme nella regione da essa occupata.³

Si è pertanto ritenuto opportuno introdurre, in relazione ad ogni singola particella, un campo eccitante efficace calcolato come media, sul volume della sfera, del campo complessivamente diffuso da tutte le altre. Ad ogni sfera si assegna una griglia di punti (generata da un algoritmo specifico per il calcolo di integrali mediante quadratura gaussiana) di numerosità fissata (nelle simulazioni effettuate, la griglia è costituita dal punto centrale alla sfera e da dieci punti aggiuntivi nella regione da essa occupata, figura 4.2).

Se si vuole determinare il campo efficace agente sulla particella i -esima al primo ordine di scattering, si procede come segue. Si calcola la media aritmetica del campo diffuso dalla generica particella j -esima, $j \neq i$, sui punti appartenenti alla griglia data, ottenendo $\overline{\mathbf{E}_s}^{(0)}(j)$. Si somma sull'indice j e, aggiungendo $\mathbf{E}^{(0)}(i)$, si ottiene finalmente il campo efficace $\mathbf{E}^{(1)}(i)$.

Il momento di dipolo equivalente $\mathbf{p}^{(1)}(i)$, eccitato dal campo efficace $\mathbf{E}^{(1)}(i)$, si assume calcolabile mediante l'usuale relazione

$$\mathbf{p}^{(1)}(i) = V\alpha_\omega \mathbf{E}^{(1)}(i). \quad (4.4)$$

Una volta nota la distribuzione di dipoli all'ordine uno, si determina, con un procedimento analogo a quello appena illustrato, il campo efficace $\mathbf{E}^{(2)}(i)$, per ogni i . Di qui, i dipoli all'ordine due, e così via procedendo nell'iterazione.

Se la procedura porta a convergenza, prima o poi accadrà che la differenza nel momento di dipolo per una fissata particella, calcolato a due iterazioni

³L'effetto è tanto più accentuato, quanto più alta è la densità di sfere prime vicine ad una data, e perciò risulterà di minor importanza per le particelle poste ai confini della struttura.

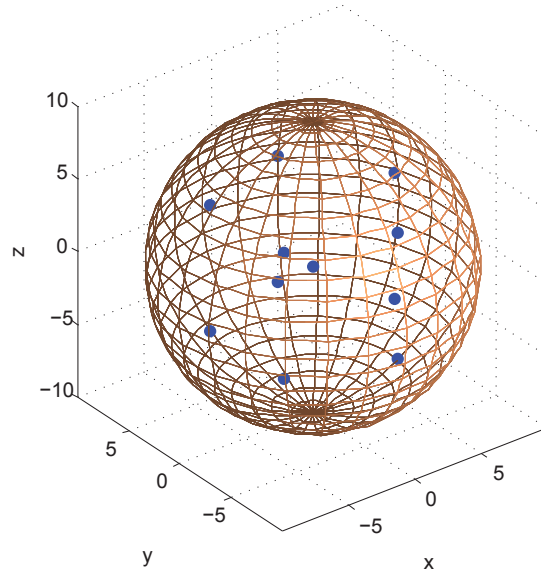


Figura 4.2: Sfera di raggio $a = 10$ nm e corrispondente griglia per il calcolo del campo elettrico efficace.

successive, risulterà inferiore ad una quantità piccola a piacere.

In particolare, nell'algoritmo sviluppato, l'iterazione procede fino a che non risulti verificata la relazione

$$\frac{|\mathbf{E}^{(n)}(\tilde{i}) - \mathbf{E}^{(n-1)}(\tilde{i})|}{|\mathbf{E}^{(n-1)}(\tilde{i})|} < \varepsilon, \quad (4.5)$$

dove ε è un numero piccolo a piacere che esprime la massima differenza relativa nel momento di dipolo finale, relativo alla prescelta sfera \tilde{i} , tra l'ultima e la penultima iterazione.

Il valore di n dipende dalla scelta di ε e dalle caratteristiche della struttura diffondente, oltre che dalle proprietà dell'onda incidente (lunghezza d'onda).

Si è osservato che il numero di iterazioni necessarie per il raggiungimento della convergenza cresce al crescere del numero di particelle che compongono la struttura (come è anche intuitivo) e al crescere della costante dielettrica della singola particella (in particolar modo, per quanto riguarda la sua parte immaginaria). L'ultima osservazione è consistente con il fatto che lo scattering multiplo diventa tanto più intenso quanto più forti risultano le fluttuazioni spaziali nelle caratteristiche ottiche del mezzo diffondente. Questo si verifica sempre più facilmente, quanto più la costante dielettrica della particella si differenzia dall'unità (ossia dalla situazione di vuoto). Inoltre, al crescere della sua parte immaginaria, si intensificano i fenomeni di assorbimento localizzato di radiazione, e questo non può che portare a maggiori fluttuazioni nei valori dei dipoli e, quindi, ad

una più difficoltosa convergenza.

Affinché il soddisfacimento del criterio di convergenza sulla particella \tilde{i} assicuri il raggiungimento della stessa in corrispondenza di tutte le altre, si dovrà scegliere la sfera che, intuitivamente, possa presentare più criticità da questo punto di vista. E' naturale identificarla con quella che vede attorno a sé una maggior densità di particelle, poiché, in questo caso, il suo dipolo elettrico sarà soggetto a maggiori fluttuazioni tra un'iterata e la successiva, come conseguenza della forte disuniformità del campo che la investe. La particella di controllo, tipicamente, sarà quindi scelta nel *bulk* della struttura.

4.2.1 Alcune considerazioni su calcolo del campo efficace e convergenza

Campo efficace

Abbiamo già introdotto il concetto di campo efficace agente su una particella e motivato il suo utilizzo. Diamo ora qualche dettaglio in più sul percorso che ha portato a definirlo proprio nel modo sopra illustrato.

A rigore, il campo elettrico efficace agente sulla particella i , al generico ordine di scattering n , è dato da

$$\mathbf{E}^{(n)}(i) = \mathbf{E}^{(0)}(i) + \sum_{j \neq i} \overline{\mathbf{E}}_s^{(n)}(j), \quad (4.6)$$

$$\overline{\mathbf{E}}_s^{(n)}(j) \equiv \frac{1}{V} \int_V \mathbf{E}_{s,j}^{(n)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.7)$$

dove $\mathbf{E}_{s,j}$ è definito in modo continuo nello spazio e l'integrale è esteso al volume V della singola particella.

In un contesto di simulazione numerica, l'integrale (4.7) può essere valutato per mezzo di un opportuno metodo numerico (ad esempio, uno di quelli classici già implementati in specifiche routine di MATLAB). Tuttavia si è preferito, soprattutto allo scopo di limitare i tempi di calcolo, calcolarlo come semplice media aritmetica sui punti della griglia, definita nella regione occupata dalla particella in esame, mostrata in figura 4.2.

La scelta della fittezza di griglia è ovviamente importante. Da un lato, una griglia più densa garantisce maggior accuratezza nel calcolo del campo medio, dall'altro dà luogo ad un incremento dei tempi di calcolo. E' pertanto necessario trovare un compromesso. A questo scopo, si è confrontato il campo efficace 'esatto', relativo alla particella centrale in figura 4.3 e dovuto ai campi emessi dalle particelle circostanti, con il campo medio calcolato su griglie di densità decrescente. Il campo 'esatto' è determinato su una distribuzione di 10^5 punti

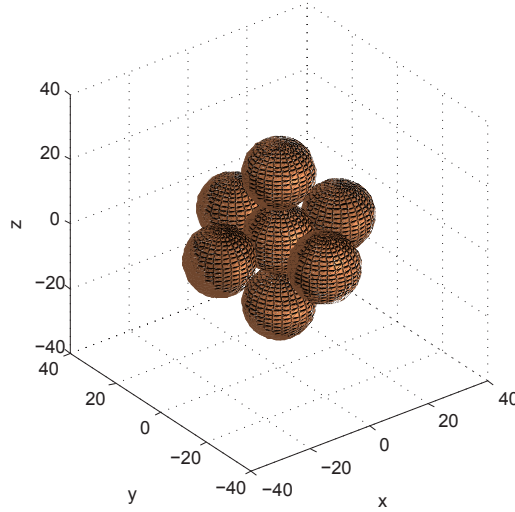


Figura 4.3: Configurazione di sfere per il confronto tra campi medi. I dipoli associati alle particelle periferiche hanno valore fissato, i campi elettrici diffusi sono mediati sulla particella centrale.

campionati a caso nel volume dalla sfera centrale. Effettuando un'analisi di tipo statistico, si è convenuto che la scelta ottimale, in termini sia di precisione sia di tempi di calcolo, fosse quella di una griglia composta da dieci punti, oltre al punto che rappresenta il centro alla sfera.

Chiaramente, lo svantaggio legato all'introduzione del campo medio è il forte incremento nei tempi di calcolo. Infatti, per ogni particella, si dovrà valutare il campo diffuso da tutte le altre, in corrispondenza di ogni punto della sua griglia. E' evidente che, anche trattando aggregati non particolarmente grandi (un centinaio di particelle), il calcolo può diventare ingestibile.

Si è quindi elaborata una strategia finalizzata a contenere i tempi di calcolo, limitando la determinazione del campo efficace alle sole situazioni in cui si dimostra essere veramente necessario.

Nell'introdurre il concetto di campo medio, si è detto che la sua funzione è di tener conto delle disomogeneità, sul volume di una data particella, relative ai campi diffusi da quelle circostanti. Si è anche sottolineato che tali disomogeneità sono da ascrivere, in particolar modo, ai campi emessi dai dipoli in prossimità della particella considerata. Pertanto, è intuitivo immaginare che l'introduzione di una media sul volume di una data particella abbia maggior significato per i campi emessi dalle particelle più prossime ad essa. Fissiamo una distanza limite d_{max} dal centro della generica sfera i , \mathbf{r}_i . Se la sfera $j \neq i$, di centro \mathbf{r}_j , è posizionata in modo tale che $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| < d_{max}$, allora il campo da essa diffuso viene mediato, nel modo già descritto, sul volume della sfera i . In caso

contrario, semplicemente lo si valuta in corrispondenza del centro \mathbf{r}_i .

Variando d_{max} , si può selezionare un certo livello di accuratezza nella determinazione del campo efficace agente —a convergenza ottenuta— sulla particella di controllo. In questo senso, diversi tentativi hanno evidenziato che (a) il valore ottimale di d_{max} è pari al diametro di una particella e (b) l'introduzione del campo efficace è ininfluente per quelle particelle caratterizzate da una ridotta densità di dipoli primi vicini (tipicamente, quelle poste in prossimità della superficie dell'agglomerato). Per convincersene, si osservino gli andamenti mostrati nei grafici presentati nelle figure 4.4 e 4.5. Ci si accorge come la convergenza in particelle superficiali risulti più agevole che in particelle *bulk*, come conseguenza delle minori fluttuazioni nei momenti di dipolo tra un'iterazione e la successiva.

La conclusione (a) ci porta ad identificare le particelle a contatto con quella considerata come le principali responsabili della disuniformità di campo nel suo volume, così come ci si attendeva.

Smorzamento delle oscillazioni di dipolo

Nel corso di alcune simulazioni, si è presentata una particolare situazione: osservando l'andamento del campo efficace, relativo ad una prescelta particella di controllo, si notava una forte oscillazione intorno al valore che, presumibilmente, costituiva il valore di convergenza (figura 4.6).

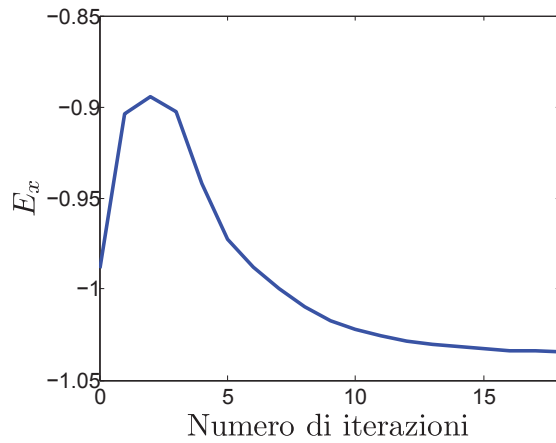
Con l'intento di smorzare le oscillazioni, si è operata la seguente sostituzione:

$$\mathbf{E}^{(n)}(\tilde{i}) \longrightarrow \eta \mathbf{E}^{(n)}(\tilde{i}) + (1 - \eta) \mathbf{E}^{(n-1)}(\tilde{i}), \quad (4.8)$$

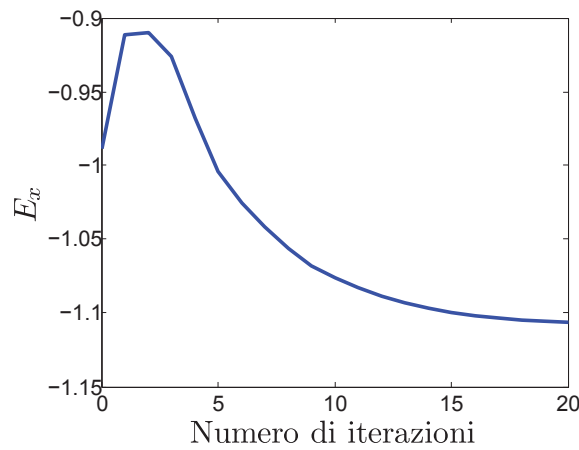
ovvero, come nuovo campo efficace, si è considerata una combinazione lineare del campo efficace calcolato nell'ultima iterazione e quello calcolato nell'iterazione precedente. Il valore di η è stato quasi sempre preso pari a 0.5.

Gli effetti della ridefinizione (4.8), spesso impiegata nella soluzione numerica di problemi di autoconsistenza in ambiti anche diversi (calcoli di struttura elettronica in fisica della materia condensata), sono riassunti nel grafico 4.7. Oltre a risolvere eventuali instabilità in relazione alla convergenza numerica, la sostituzione (4.8) si dimostra efficace anche nel senso della riduzione dei tempi di calcolo (ovvero, fissato ε , la convergenza è raggiunta in un minor numero di iterazioni).

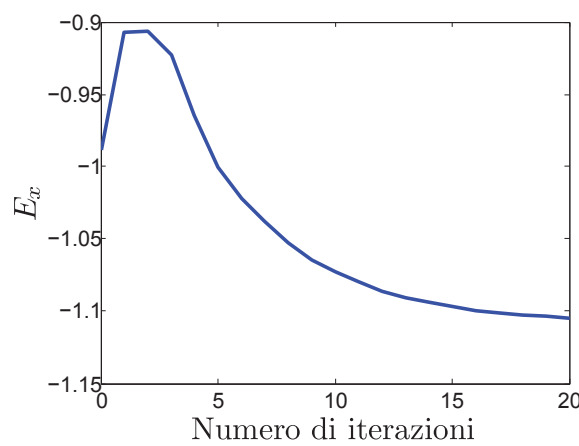
Quanto descritto fin qui costituisce l'ossatura dell'algoritmo iterativo sulla base del quale è stato pensato il programma poi utilizzato per tutte le simulazioni. Una volta raggiunta la convergenza, i dipoli finali sono univocamente determinati, e mediante una serie di routine diverse è possibile estrarre le informazioni necessarie sul fenomeno fisico simulato.



(a) $d_{max} = 0$, il calcolo del campo medio è disattivato a qualsiasi distanza.

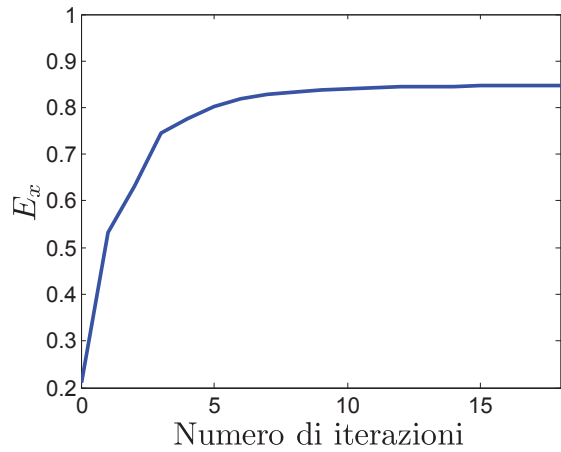


(b) $d_{max} = 2a$, situazione ottimale per il calcolo del campo efficace.

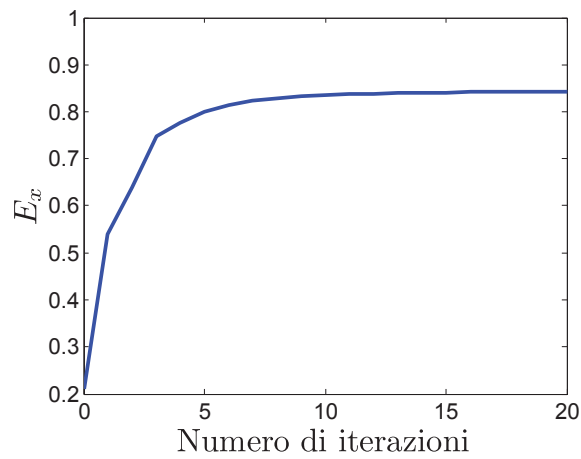


(c) $d_{max} = 3a$, il valore di convergenza del campo efficace agente sulla sfera non cambia.

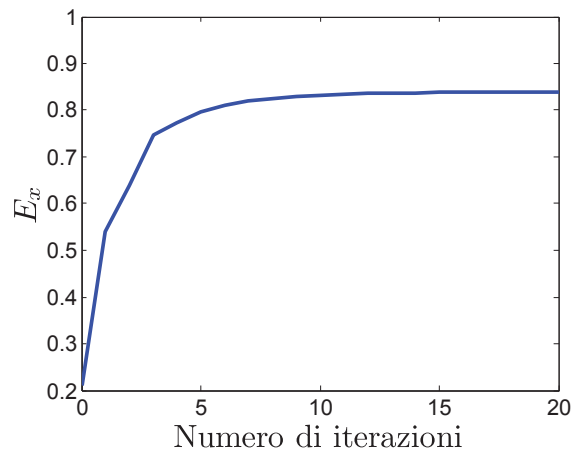
Figura 4.4: Confronto tra valori di convergenza del campo elettrico efficace (componente polarizzata) agente su una sfera situata nel *bulk* della struttura, per diversi valori del parametro d_{max} .



(a) $d_{max} = 0$, il calcolo del campo medio è disattivato a qualsiasi distanza.



(b) $d_{max} = 2a$



(c) $d_{max} = 3a$

Figura 4.5: Confronto tra valori di convergenza del campo elettrico efficace (componente polarizzata) agente su una sfera situata *in prossimità della superficie* della struttura, per diversi valori del parametro d_{max} . L'introduzione dell'operazione di media è ininfluente ai fini della determinazione del campo efficace finale.

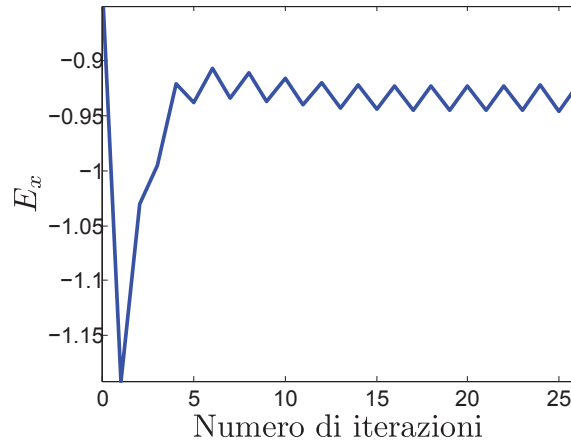


Figura 4.6: Oscillazioni del campo elettrico efficace (componente polarizzata) intorno al valore di convergenza.

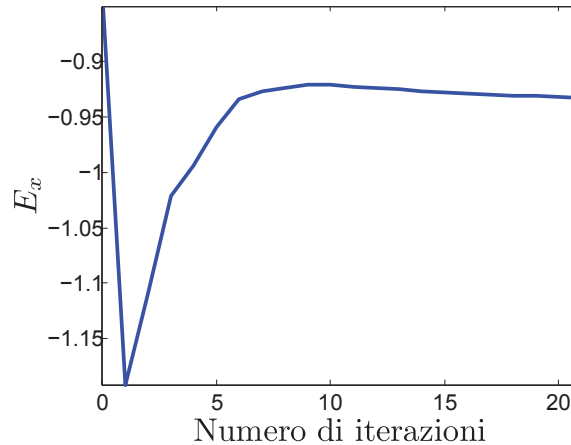


Figura 4.7: Smorzamento del campo elettrico efficace (componente polarizzata) e raggiungimento della convergenza.

4.2.2 Rappresentazione del campo elettromagnetico

Supponiamo di conoscere il valore finale di tutti i dipoli eccitati nel mezzo per effetto dell'interazione con un'onda. Può essere utile rappresentare graficamente la distribuzione spaziale del campo elettromagnetico risultante.

Grazie ad una routine sviluppata, è possibile ottenere una rappresentazione delle diverse componenti del campo elettrico e magnetico totali in corrispondenza di un piano precedentemente fissato (le formule utilizzate sono date nelle equazioni da (3.13) a (3.16)).

Il piano non dev'essere necessariamente scelto esternamente alla struttura, ma può eventualmente intersecarla. Infatti, il metodo sviluppato consente di ottenere un'immagine dettagliata del campo perfino su lunghezze scala dell'ordine del diametro della particella. La risoluzione è limitata dal solo *smoothing*

spaziale del campo introdotto sul volume della particella, ma non è affetta in alcun modo da fenomeni diffrattivi. Tra l'altro, un approccio simile al nostro è stato utilizzato per la modellizzazione di misure in microscopia ottica (in particolare, nel caso della *Scanning Near-Field Optical Microscopy*, SNOM), in cui le caratteristiche del campo retrodiffuso da una superficie nanostrutturata sono impiegate per ricavare informazioni di carattere morfologico sulla superficie stessa [8].

Si riportano, a scopo illustrativo, alcune possibili rappresentazioni del campo elettrico totale, conseguente all'interazione della struttura riportata in figura 4.8a con un'onda piana propagante lungo $z > 0$ (figure da 4.8b a 4.8e).

E' parimenti possibile ottenere una rappresentazione grafica della componente magnetica del campo risultante. Tuttavia, poiché l'interazione fisica tra particelle è mediata dalla sola componente elettrica, la sua distribuzione spaziale si rivela essere meno significativa della morfologia del mezzo diffondente. D'altra parte la determinazione del campo magnetico finale è il primo passo verso il calcolo di parametri ottici integrali, che caratterizzano le proprietà diffondenti della struttura nel suo complesso. Quest'ultima questione è sviluppata più a fondo nel prossimo paragrafo.

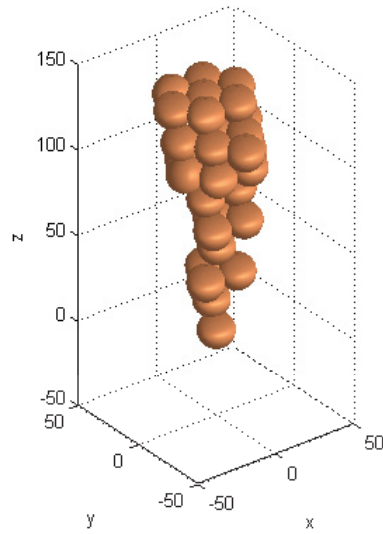
4.2.3 Determinazione di parametri ottici integrali

Abbiamo visto che la distribuzione spaziale del campo elettrico diffuso da un mezzo granulare è strettamente legata alla morfologia del mezzo stesso, e può quindi essere utile per determinarne le caratteristiche strutturali (in particolare, si può facilmente caratterizzare la disposizione delle particelle nell'agglomerato).

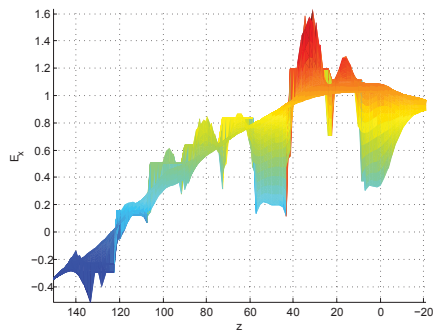
E' tuttavia altrettanto utile definire una serie di grandezze (scalari), che descrivano quantitativamente il comportamento ottico del mezzo nella sua globalità. Questo facilita il confronto tra strutture caratterizzate da differente morfologia e proprietà diffondenti.

I parametri ottici più significativi e facilmente calcolabili nei problemi affrontati sono le sezioni d'urto integrali di estinzione, scattering ed assorbimento per la struttura considerata. Per il significato fisico di questi parametri (definiti relativamente ad una singola sfera dielettrica), ci si riferisca al paragrafo 2.3.3 oppure a [11].

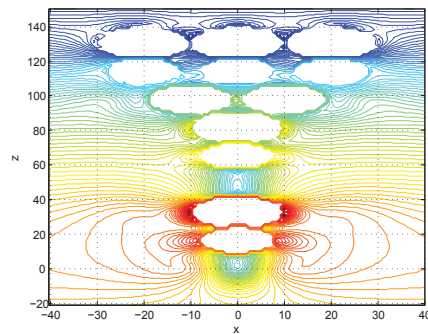
Per il calcolo delle sezioni d'urto ci si pone a grande distanza dal sistema diffondente. Questo permette di trascurare il contributo delle componenti di *near- e mid-field*. Saranno quindi mantenuti i soli termini asintotici che determinano il comportamento del campo nella zona di radiazione.



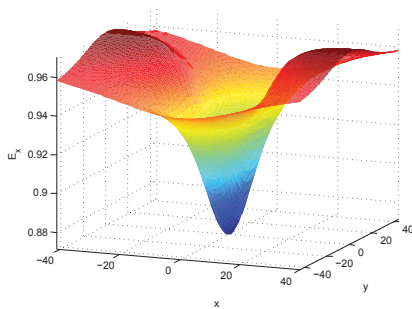
(a) Struttura diffridente simulata



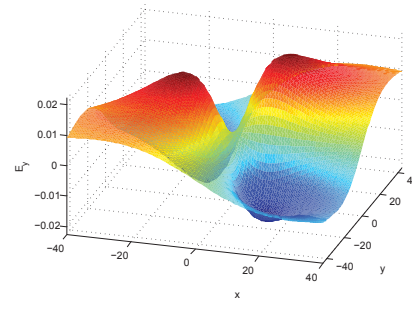
(b) Campo elettrico totale (componente polarizzata) lungo l'asse della struttura.



(c) Linee di livello del campo elettrico totale (componente polarizzata) lungo l'asse della struttura.



(d) Campo elettrico totale (componente polarizzata) su di un piano di equazione $z = -2a$.



(e) Campo elettrico totale (componente depolarizzata lungo y) su di un piano di equazione $z = -2a$.

Figura 4.8: Alcune possibili rappresentazioni del campo elettrico risultante dalla diffusione di un'onda da parte della struttura riportata.

Teorema ottico e sezione d'urto di estinzione

La sezione d'urto di estinzione (o totale) esprime la propensione del mezzo diffondente a prelevare energia elettromagnetica dall'onda incidente, per via dei processi di scattering ed assorbimento che avvengono in esso.

La sua espressione può essere dedotta da un teorema molto generale della teoria dello scattering, noto come *teorema ottico*. Nel contesto elettromagnetico, il teorema può essere dimostrato a partire da considerazioni sulla conservazione dell'energia analoghe a quelle presentate nel paragrafo 2.3.3.

Il punto di partenza è l'espressione (2.59) per la potenza totale prelevata dal mezzo, che può essere espressa come somma della potenza prelevata per effetto dei processi di scattering e dei processi di assorbimento, che occorrono nel sistema diffondente come conseguenza dell'interazione con l'onda esterna. Essa può essere scritta

$$W_{ext} = \frac{c}{8\pi} \oint_A \Re \{ \mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{B}_0^* \} \cdot \mathbf{n} dA, \quad (4.9)$$

dove l'integrazione è effettuata su una superficie, estesa all'infinito, che racchiude il sistema diffondente.

Il teorema ottico afferma che la potenza di estinzione (4.9) è proporzionale alla parte immaginaria dell'ampiezza della componente di campo diffusa nella direzione *forward* (la direzione di incidenza dell'onda esterna). Una dimostrazione di questo risultato si può trovare, ad esempio, in [16].

A partire dal teorema ottico si può ricavare un'espressione analitica per la sezione d'urto di estinzione di un agglomerato di N particelle, ognuna delle quali descritta da un dipolo elettrico $\mathbf{p}(i)$. Esprimendo il campo diffuso da ciascuna particella in funzione del dipolo associato, e mantenendo i soli termini di *far-field*, si ottiene la seguente espressione (per una dimostrazione, si veda [9]):

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi k}{E_0^2} \sum_{i=1}^N \Im \{ \mathbf{E}^{(0)}(i) \cdot \mathbf{p}(i) \}, \quad (4.10)$$

essendo E_0 l'ampiezza del campo incidente (nelle simulazioni, unitaria) e $\mathbf{p}(i)$ il dipolo eccitato nella particella i , a convergenza ottenuta.

Nell'approssimazione di scattering semplice, ogni dipolo è eccitato dalla sola onda incidente:

$$\mathbf{p}^{(0)}(i) = V\alpha_\omega \mathbf{E}^{(0)}(i). \quad (4.11)$$

Sostituendo in (4.10), si ottiene

$$\sigma_{ext}^{(0)} = 4\pi kNV\Im\{\alpha_\omega\}, \quad (4.12)$$

da cui si osserva che, in presenza di una costante dielettrica puramente reale, la sezione d'urto di estinzione si annulla. Questa conclusione è ovviamente assurda, ed evidenzia la non validità del teorema ottico nel momento in cui si trascurino gli effetti di diffusione multipla.

Analogamente, il teorema ottico non può essere applicato al caso di una singola particella dielettrica investita da un'onda, nell'approssimazione in cui gli effetti di polarizzazione siano descritti unicamente dal momento di dipolo elettrico. Sezioni d'urto di scattering e assorbimento sono comunque calcolabili grazie alle note formule di Rayleigh (2.62). La sezione d'urto di estinzione è data dalla somma delle due.

Sezione d'urto di assorbimento e di scattering

L'energia elettromagnetica rimossa, per unità di tempo, dall'onda incidente, per interazione con la i -esima particella è [9]

$$W_{ext}(i) = \frac{ck}{2} \Im \{ \mathbf{E}^*(i) \cdot \mathbf{p}(i) \} = \frac{ck}{2} \Im \{ \mathbf{p}(i) \cdot (\alpha_\omega^{-1})^* \mathbf{p}^*(i) \}. \quad (4.13)$$

D'altra parte, la potenza irradiata da un dipolo oscillante alla frequenza ω dell'onda incidente è

$$W_{sca}(i) = \frac{\omega^4}{3c^3} \mathbf{p}(i) \cdot \mathbf{p}^*(i), \quad (4.14)$$

in accordo con la formula di Larmor. L'energia assorbita per unità di tempo dall'intero agglomerato è pertanto

$$W_{abs} = \frac{ck}{2} \sum_{i=1}^N \left[\Im \{ \mathbf{p}(i) \cdot (\alpha_\omega^{-1})^* \mathbf{p}^*(i) \} - \frac{2}{3} k^3 \mathbf{p}(i) \cdot \mathbf{p}^*(i) \right]. \quad (4.15)$$

Nell'ultima equazione, il termine proporzionale a k^3 è legato alla reazione di radiazione. Infatti, come fatto notare da B.T. Draine [9], il momento di dipolo indotto nella particella i dovrebbe tener conto, a rigore, anche del campo elettrico emesso dal dipolo stesso, nel senso che

$$\mathbf{p}(i) = V\alpha_\omega [\mathbf{E}(i) + \mathbf{E}_{rad}(i)] \equiv V\tilde{\alpha}_\omega \mathbf{E}(i), \quad (4.16)$$

dove $\mathbf{E}_{rad}(i) \equiv (2/3)ik^3\mathbf{p}(i)$ è il campo elettrico agente sulla particella i dovuto alla reazione radiativa [16].

Si ottiene pertanto

$$\tilde{\alpha} = \alpha_\omega \left[1 - \frac{2i}{3N} (ka_{eq})^3 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right]^{-1}, \quad (4.17)$$

dove $a_{eq} \equiv (3VN/4\pi)^{1/3}$ è il raggio di una sfera equivalente contenente lo stesso numero di dipoli presenti nel mezzo.

Notiamo che il termine correttivo per la reazione radiativa svanisce per sistemi costituiti da un numero N molto grande di particelle. Inoltre, nei sistemi studiati, è sempre verificato che $ka_{eq} < 1$. Possiamo quindi approssimare $\tilde{\alpha}_\omega$ con α_ω ed omettere il termine correttivo anche nell'equazione (4.15). La potenza assorbita si riduce pertanto a

$$W_{abs} = \frac{ck}{2} \frac{1}{V} \frac{\alpha_\omega''}{|\alpha_\omega|^2} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}(i)|^2, \quad (4.18)$$

in accordo con l'espressione fornita da Purcell e Pennypacker in [5].

La corrispondente sezione d'urto si determina dividendo per l'intensità dell'onda incidente, ottenendo

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi k}{E_0^2} \frac{1}{V} \frac{\alpha_\omega''}{|\alpha_\omega|^2} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}(i)|^2. \quad (4.19)$$

La sezione d'urto di scattering si calcola infine come differenza tra sezione d'urto di estinzione e sezione d'urto di assorbimento:

$$\sigma_{sca} = \sigma_{ext} - \sigma_{abs}. \quad (4.20)$$

Haze factor

In vista della potenziale applicazione alla simulazione di scattering di luce in strutture che imitano più da vicino quelle realizzate e studiate in laboratorio, si è ritenuto opportuno predisporre uno strumento che permetta di determinare il valore di grandezze ottiche comunemente misurate nella pratica sperimentale.

Nel comprendere le proprietà ottiche di film nanostrutturati del tipo mostrato in figura 4.1, risulta di particolare utilità definire un parametro che quantifichi l'importanza della diffusione multipla di luce al loro interno. Si introduce così il concetto di *haze factor*. Esso è un parametro adimensionale definito come rapporto tra intensità diffusa dal campione in direzioni diverse da quella individuata dal vettore d'onda incidente (direzione *forward*) e intensità totale trasmessa (si

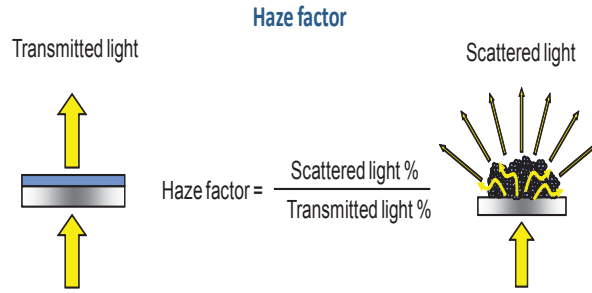


Figura 4.9: Rappresentazione schematica per il calcolo del fattore di haze.

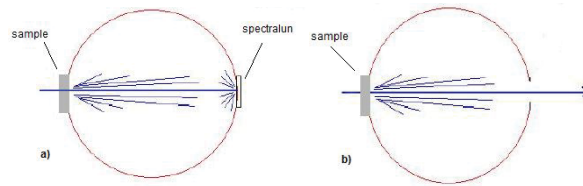


Figura 4.10: Rappresentazione schematica dei possibili tipi di misura ottica: (a) trasmittanza totale, (b) trasmittanza diffusa. Per maggiori dettagli, vedi [2].

veda lo schema in figura 4.9). Per maggiori dettagli sull'attività sperimentale nel campo dell'ottica di materiali nanostrutturati, si veda [17].

Un'apposita routine è stata realizzata per riprodurre il calcolo del fattore di haze. Sperimentalmente, la misura è condotta proiettando un fascio collimato di radiazione monocromatica normalmente alla base del campione e misurando, mediante un fotorivelatore, l'intensità della luce trasmessa e diffusa. Il rivelatore è di forma sferica e permette, nella configurazione adeguata, di effettuare entrambi i tipi di misura (figura 4.10). La lunghezza d'onda della radiazione può essere selezionata in un *range* compreso tra i 200 nm (UV) e i 1000 nm (vicino infrarosso).

Dal punto di vista numerico, l'*haze factor* può essere determinato valutando il flusso del vettore di Poynting attraverso una superficie sferica di opportune dimensioni, nelle due modalità che permettono di calcolare trasmittanza totale e diffusa (attivando o meno il calcolo nella direzione *forward*). Sulla superficie della sfera integratrice è definita una griglia di punti in corrispondenza dei quali viene valutato il flusso infinitesimo attraverso l'areola considerata. Il flusso totale è dato dalla somma dei flussi infinitesimi. Si suppone che l'onda incidente propaghi nella direzione ortogonale al campione e che il suo fronte d'onda sia modulato da una funzione gaussiana centrata nel centro del campione e di FWHM proporzionato alle dimensioni dello stesso. Area della sfera integratrice e sezione del fascio incidente sono determinate riscaldando i parametri reali in

ragione della superficie del campione simulato.

L'*haze factor* quantifica la capacità della struttura di favorire lo scattering multiplo e quindi, per esempio, incrementare la capacità di assorbimento della luce in materiali progettati appositamente a questo scopo (con applicazione, ad esempio, nel campo del fotovoltaico di ultima generazione).

4.3 Confronto con i risultati della teoria di Mie

Discutiamo brevemente i risultati ottenuti —utilizzando l'algoritmo di calcolo sviluppato— nel caso di diffusione da una sfera dielettrica di diametro comparabile con la lunghezza d'onda dell'onda incidente. In queste condizioni, la teoria di Mie (paragrafo 2.2) è in grado di fornire risultati esatti con i quali confrontarsi, permettendo di testare la correttezza del codice sviluppato. In quanto segue, ci siamo ispirati al lavoro di Purcell e Pennypacker [5], che riporta un confronto analogo.

Definiamo nel volume V_{sph} della particella considerata un certo numero N di sottoregioni, ognuna individuata da un momento di dipolo equivalente e caratterizzata da polarizzabilità *totale*

$$\alpha_\omega = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{n_v} \frac{\epsilon_\omega - 1}{\epsilon_\omega + 2}, \quad (4.21)$$

essendo ϵ_ω la costante dielettrica della particella, omogenea ed isotropa, alla opportuna frequenza. Si è assunto, in particolare, $\epsilon_\omega = n^2 = 1.33^2$ (n è l'indice di rifrazione). n_v è la densità di numero di dipoli nella sfera.

I dipoli sono disposti secondo un reticolo cubico semplice⁴ di lato d_0 . Poiché $n_v = d_0^{-3} = V_{sph}/N$, ne segue che la sfera ha raggio equivalente $a_{eq} = (3N/4\pi)^{1/3}d_0$.

Nelle simulazioni che seguono, la lunghezza d'onda è fissata a 13.4 (a.u.) e il numero N di dipoli può essere cambiato variando il rapporto $\chi = d_0/\lambda$, $\lambda \equiv \lambda/2\pi$. Il rapporto tra dimensioni della sfera e lunghezza d'onda è invece un parametro fissato, $a_{eq}/\lambda = 1.5$, cosicché $a_{eq} = 3.199$ (a.u.).

L'onda incidente è un'onda piana propagante lungo x e con campo elettrico polarizzato lungo z (vedi figura 4.11).

Il confronto con la teoria di Mie viene effettuato sulla base dell'andamento della sezione d'urto differenziale di scattering, definita come segue:

$$\frac{d\sigma_{sca}}{d\Omega} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r^2 |\mathbf{S}_s|}{|\mathbf{S}_0|}, \quad (4.22)$$

⁴La relazione (4.21) tra α_ω ed ϵ_ω è rigorosamente valida solo in questo caso.

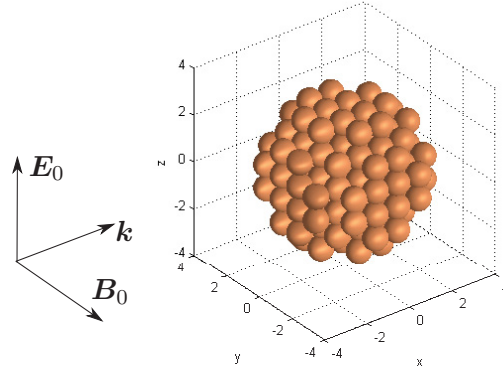


Figura 4.11: Sfera dielettrica suddivisa in $N = 136$ dipoli, $\chi = 0.47$, e vettori campo elettrico e magnetico associati all'onda incidente.

dove \mathbf{S}_s e \mathbf{S}_0 sono i vettori di Poynting associati, rispettivamente, al campo diffuso e al campo incidente. Supporremo sempre che quest'ultimo abbia ampiezza unitaria.

Definiamo *piano di scattering* quel piano che contiene contemporaneamente il vettore d'onda incidente e il vettore d'onda diffuso (o il versore che indica, dall'origine, il punto di osservazione del campo). L'*angolo di scattering* è definito come l'angolo, contenuto nel piano di scattering, tra la direzione del vettore d'onda incidente e la direzione di osservazione del campo.

In figura 4.12 sono rappresentati gli andamenti della sezione d'urto differenziale di diffusione in funzione dell'angolo di scattering. Vengono considerati due differenti piani di scattering: quello definito dai vettori \mathbf{k} e \mathbf{E}_0 (in rosso) e dai vettori \mathbf{k} e \mathbf{B}_0 (in blu).

I risultati della teoria di Mie sono tabulati in [18].

I grafici in figura 4.12 confermano quanto già era stato previsto: più fitta è la discretizzazione spaziale imposta al mezzo diffondente, più accuratamente questo risulta caratterizzato nella sua interazione con l'onda, tanto più affidabilmente sono calcolate le grandezze elettromagnetiche di interesse. Notiamo in particolare che, nel momento in cui lunghezza d'onda e distanza tra dipoli diventano comparabili (figura 4.12d, $d_0 = \lambda$), il fenomeno della diffrazione tende a incrementare la sezione d'urto di scattering nella direzione *backward* (ha luogo una riflessione di Bragg) e si perde completamente la corrispondenza con la realtà fisica.

L'informazione aggiuntiva che si ottiene è una stima del massimo valore del parametro $\chi = d_0/\lambda$ che assicura l'accordo tra teoria di Rayleigh e teoria di Mie (per quanto riguarda la diffusione da una particella sferica di diametro equivalente d_0).

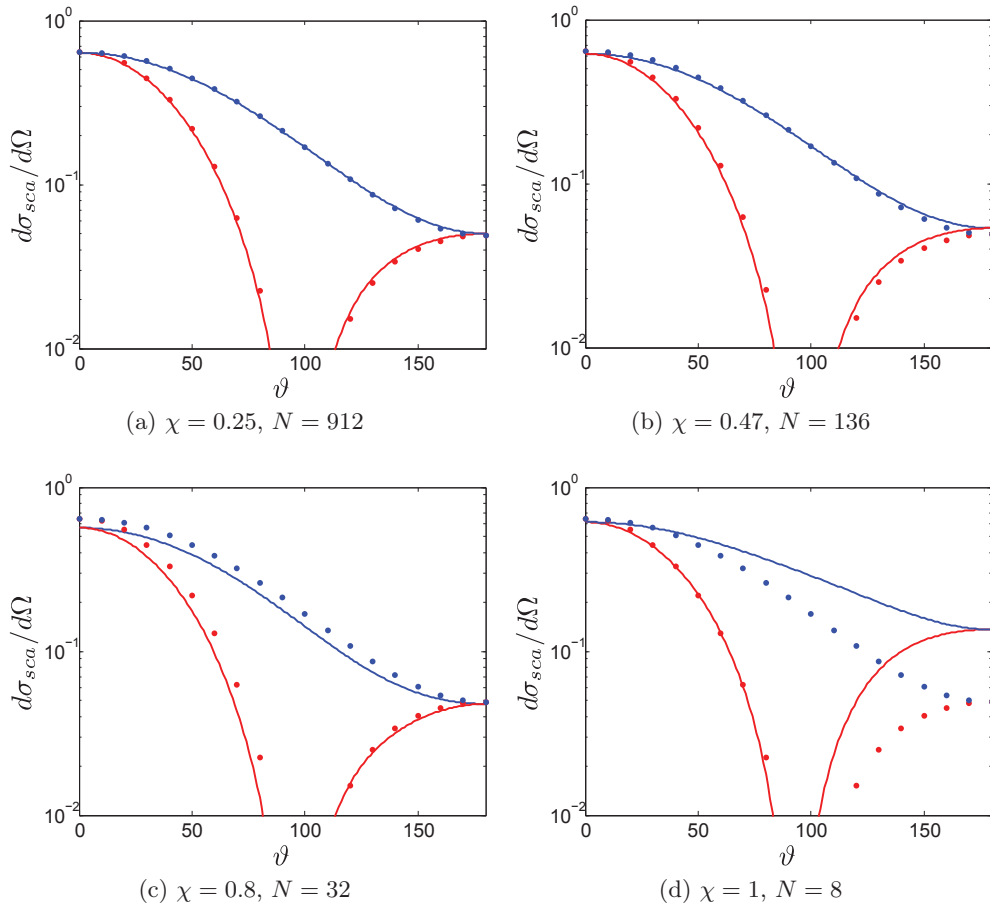


Figura 4.12: Confronto tra sezione d'urto differenziale di scattering calcolata con il metodo dei dipoli interagenti (linea continua) e con la teoria di Mie (linea punteggiata), al variare del numero di dipoli definiti nella sfera. La sezione d'urto è espressa in unità di $(\lambda/2\pi)^2$ e ϑ indica l'angolo di scattering.

Da un'analisi qualitativa dei grafici in figura 4.12, si può stimare approssimativamente $\chi_{max} \approx 0.5$, e pertanto $\lambda_{min} \approx 8\pi a$, dove $a = d_0/2$ è il raggio della particella. Pertanto, affinché l'interazione onda-particella possa essere adeguatamente descritta dalla teoria di Rayleigh, è necessario che la lunghezza d'onda ecceda il diametro della particella di almeno un ordine di grandezza.

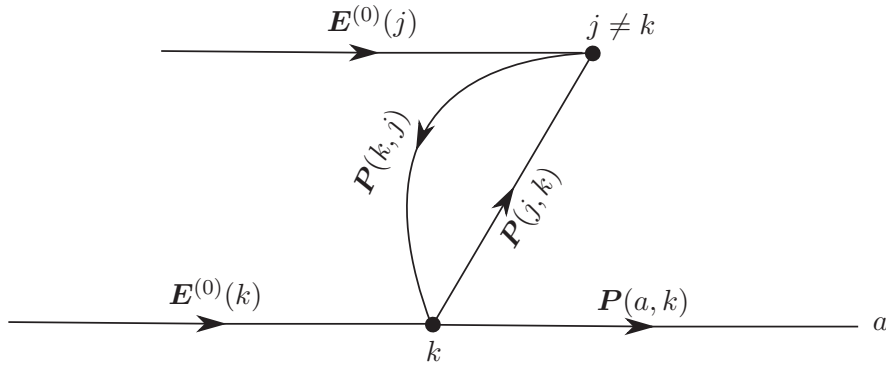
4.4 Teoria di Twersky e tecnica di *unfolding*

Esponiamo in questo paragrafo una tecnica potenzialmente utile a ridurre il peso computazionale dell'algoritmo presentato in 4.2 nella ricerca del campo auto-consistente per un agglomerato di particelle diffondenti. Questo metodo consiste nel decomporre il campo che emerge da un processo di scattering multiplo in una serie di contributi elementari, che rappresentano le interazioni singole tra dipoli differenti. Si decide poi di trascurare alcuni di questi contributi, sulla base di un criterio che sarà reso esplicito nel seguito. Nel seguito ci rifaremo alla rappresentazione diagrammatica dei processi di scattering presentata nella sezione 3.3. Una discussione simile a quella proposta si può trovare in [14], nella sezione in cui si tratta la teoria di Twersky.

Per fissare le idee, supponiamo di voler calcolare il campo totale nel punto \mathbf{r}_a , esterno alla distribuzione di particelle, al terzo ordine di scattering. Le notazioni sono le stesse utilizzate nella sezione 3.3. Si può mostrare che

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}^{(3)}(a) = & \mathbf{E}^{(0)}(a) \quad (\text{no interazione}) \\
& + \sum_{k=1}^N \mathbf{P}(a, k) \mathbf{E}^{(0)}(k) \quad (\text{scattering singolo}) \\
& + \sum_{k=1}^N \mathbf{P}(a, k) \sum_{j \neq k}^N \mathbf{P}(k, j) \mathbf{E}^{(0)}(j) \quad (\text{scattering doppio}) \\
& + \sum_{k=1}^N \mathbf{P}(a, k) \sum_{j \neq k}^N \mathbf{P}(k, j) \sum_{i \neq j}^N \mathbf{P}(j, i) \mathbf{E}^{(0)}(i). \quad (\text{scattering triplo})
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Osserviamo che, nel terzo termine a secondo membro, l'indice i non dev'essere


 Figura 4.13: Diagramma rappresentante un processo di *backscattering*.

necessariamente diverso da k . Si può riscrivere pertanto:

$$\begin{aligned}
 \sum_{j \neq k} \mathbf{P}(k, j) \sum_{i \neq j} \mathbf{P}(j, i) \mathbf{E}^{(0)}(i) &= \sum_{j \neq k} \mathbf{P}(k, j) \mathbf{P}(j, k) \mathbf{E}^{(0)}(k) & (i = k) \\
 &+ \sum_{j \neq k} \mathbf{P}(k, j) \sum_{\substack{i \neq j \\ i \neq k}} \mathbf{P}(j, i) \mathbf{E}^{(0)}(i). & (i \neq k)
 \end{aligned}
 \tag{4.24}$$

Il significato del primo termine in equazione (4.24) è rappresentato nel diagramma in figura 4.13. Si tratta di un processo di *backscattering*, in cui il fotone diffuso dalla particella k interagisce con la particella j , prima di essere retro-diffuso ancora in direzione di k . Il secondo termine in (4.24) è rappresentato schematicamente in figura 4.14. Si tratta di un processo di diffusione multipla in cui il fotone interagisce in sequenza con tre particelle differenti.

La teoria di Twersky include nella descrizione tutti i processi del secondo tipo, mentre trascura le interazioni che coinvolgono in sequenza la medesima particella. E' ovvio che questa approssimazione risulta tanto migliore, quanto più è piccola la sezione d'urto di *backscattering* per il singolo diffusore elementare.

Sulla base delle osservazioni svolte, ci si aspetterebbe un forte abbattimento dell'onere computazionale a fronte dell'introduzione, nell'algoritmo numerico, di un opportuno controllo che eviti il calcolo delle interazioni di cui si è detto.

Tuttavia, si può facilmente mostrare [14] che la differenza nel numero di operazioni da svolgere —rispetto alla situazione in cui ogni tipo di processo viene considerato— decresce al crescere delle dimensioni (numero di particelle N) del sistema simulato. Al generico ordine di scattering n , l'algoritmo completo prevede la valutazione di $N(N-1)^{n-1}$ termini di campo, contro $N!/(N-n)!$ nell'approssimazione di Twersky. Pertanto, la differenza relativa nel peso computazionale va come $1/N$, diventando trascurabile per N

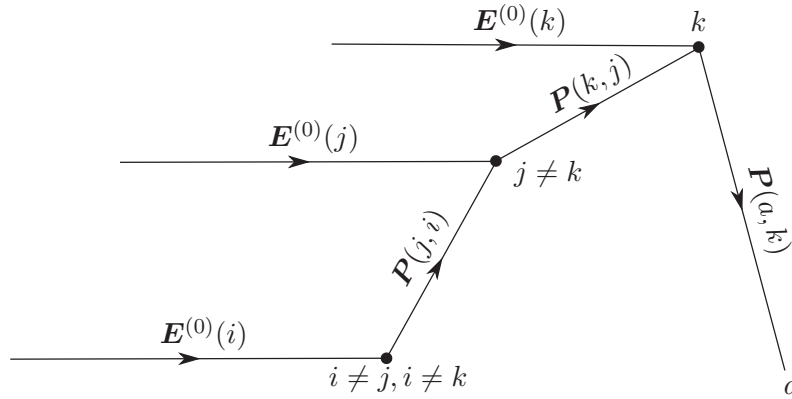


Figura 4.14: Diagramma rappresentante un processo in cui l'interazione ha luogo sempre tra particelle diverse.

sufficientemente grande.

Poichè l'obiettivo è la simulazione di agglomerati di dimensioni piuttosto grandi (qualche migliaio di particelle), si è ritenuto di evitare l'utilizzo di questa approssimazione, anche per l'impossibilità di prevedere l'incidenza sui tempi di calcolo degli inevitabili controlli che avrebbero dovuto essere introdotti nell'algoritmo precostruito.

4.5 Impostazione del calcolo del campo mediante soluzione di un sistema lineare

A conclusione di questo capitolo, accenniamo ad un approccio alternativo di impostazione del problema di diffusione (in modo simile alla tecnica risolutiva impiegata in [8]).

Finora ci siamo affidati ad uno schema di tipo perturbativo, in cui il campo viene calcolato iterativamente via via correggendolo fino al raggiungimento dell'autoconsistenza con le proprietà assunte dal mezzo diffondente. Questo approccio, come si è cercato di mostrare, permette di mettere in luce in modo trasparente i processi fisici fondamentali che compongono il fenomeno collettivo di diffusione multipla.

Assumiamo ora un atteggiamento diverso. Supponiamo di voler studiare la diffusione da parte di un agglomerato di N particelle, ognuna delle quali è, al solito, descritta da un momento di dipolo elettrico eccitato nel suo volume. Supponiamo di osservare il sistema in un istante temporale in corrispondenza del quale il campo abbia già raggiunto l'autoconsistenza con le proprietà assunte dal mezzo e tutte le grandezze caratteristiche non dipendano dal tempo.

In questa situazione, il campo elettrico efficace agente sulla i -esima particella può scriversi

$$\mathbf{E}(i) = \mathbf{E}^0(i) + \sum_{j \neq i} \mathbf{E}^s(i, j), \quad (4.25)$$

essendo $\mathbf{E}^0(i)$ il campo elettrico associato all'onda incidente e $\mathbf{E}^s(i, j)$ il campo diffuso dalla particella j che interagisce con i . L'ultima grandezza può essere espressa in componenti, secondo l'equazione (3.8):

$$E_\mu^s(i, j) = V\alpha \left[k^2 (\delta_{\mu\nu} - n_\mu(i, j)n_\nu(i, j)) \frac{e^{ikR(i, j)}}{R(i, j)} + (3n_\mu(i, j)n_\nu(i, j) - \delta_{\mu\nu}) \left(\frac{1}{R(i, j)^3} - \frac{ik}{R(i, j)^2} \right) e^{ikR(i, j)} \right] E_\nu(j), \quad (4.26)$$

dove $\delta_{\mu\nu}$ è il simbolo di Kronecker. Si sottointende la somma sugli indici di componente ripetuti.

Scriviamo, più compattamente,

$$E_\mu^s(i, j) = \sum_\nu P_{\mu\nu}(i, j) E_\nu(j), \quad (4.27)$$

essendo $P_{\mu\nu}(i, j)$ il propagatore di dipolo definito in 3.3, espresso in componenti. L'equazione (4.25) si può così riscrivere nella forma:

$$E_\mu(i) - \sum_{j \neq i} \sum_\nu P_{\mu\nu}(i, j) E_\nu(j) = E_\mu^0(i). \quad (4.28)$$

Essendo $\mu = 1, 2, 3$ e $i = 1, \dots, N$, l'ultima espressione rappresenta un sistema lineare di $3N$ equazioni disomogenee di incognite $\{E_\mu(i)\}_{\substack{\mu=1,\dots,3 \\ i=1,\dots,N}}$ e termini noti $\{E_\mu^0(i)\}_{\substack{\mu=1,\dots,3 \\ i=1,\dots,N}}$. Per esprimere più comodamente, in forma matriciale, il sistema (4.28), definiamo il tensore $\tilde{P}_{\mu\nu}(i, j)$ nel seguente modo:

$$\tilde{P}_{\mu\nu}(i, j) = \begin{cases} \delta_{\mu\nu} & \text{per } i = j \\ -P_{\mu\nu}(i, j) & \text{per } i \neq j \end{cases} \quad (4.29)$$

Possiamo quindi scrivere

$$\sum_j \sum_\nu \tilde{P}_{\mu\nu}(i, j) E_\nu(j) = E_\mu^0(i). \quad (4.30)$$

Infine, operiamo quindi le seguenti contrazioni di indice:

$$\begin{aligned} \{\mu, i\} &\longrightarrow s = \mu + 3(i - 1), & s = 1, \dots, 3N \\ \{\nu, j\} &\longrightarrow r = \nu + 3(j - 1). & r = 1, \dots, 3N \end{aligned} \quad (4.31)$$

Otteniamo così la matrice $3N \times 3N$ dei coefficienti del sistema

$$\tilde{P}_{\mu\nu} \longrightarrow A_{rs}, \quad (4.32)$$

il vettore dei termini noti

$$E_{\mu}^0(i) \longrightarrow b_r \quad (4.33)$$

e il vettore delle incognite

$$E_{\nu}(i) \longrightarrow \tilde{E}_s. \quad (4.34)$$

Infine, il sistema (4.28) può essere riscritto sinteticamente

$$\sum_{s=1}^{3N} A_{rs} \tilde{E}_s = b_r \quad r = 1, \dots, 3N. \quad (4.35)$$

Giungiamo così alla conclusione che la determinazione dei campi efficaci, e quindi dei dipoli eccitati, nello stato finale, in ognuna delle particelle costituenti il sistema non è altro che questione di risolvere un sistema di $3N$ equazioni lineari disomogenee, accoppiate per mezzo degli elementi di matrice del propagatore di dipolo, in cui il campo eccitante svolge il ruolo di termine noto (forzante).

In linea di principio, svariati metodi numerici possono essere sfruttati per la risoluzione di un sistema lineare. Spesso un dato metodo risulta più o meno adatto, a seconda delle caratteristiche della matrice dei coefficienti. Molti, ad esempio, richiedono che essa sia sparsa, ovvero contenga molti elementi nulli.

Diversi metodi sono stati applicati allo studio del nostro problema specifico. Per sistemi formati da un numero molto piccolo di particelle, si è osservato completo accordo con i risultati del calcolo iterativo. Tuttavia, i risultati diventano sempre meno confrontabili al crescere della dimensione del sistema. Si è attribuito questo fenomeno alla forma non convenzionale assunta dalla matrice dei coefficienti, che presenta elementi molto piccoli in valore assoluto e tra loro di segno diverso. E' quindi possibile che i metodi preimplementati nelle routine di MATLAB mal si adattino alla risoluzione di questo tipo di problema, e oggetto di un futuro sviluppo di questo lavoro potrebbe essere proprio quello di individuarne uno maggiormente adeguato.

Capitolo 5

Modelli per la simulazione di crescita di nanostrutture gerarchiche

5.1 Introduzione

Si sta assistendo ad un interesse sempre crescente verso la realizzazione e lo studio di nanomateriali la cui morfologia possa essere controllata alla scala nanometrica, in accordo con esigenze specifiche e in vista di potenziali applicazioni.

Ad esempio, la fabbricazione di nanostrutture gerarchiche caratterizzate da elevata porosità alla nanoscala si è dimostrata di particolare interesse in vista della possibile applicazione alla tecnologia del fotovoltaico avanzato e della fotocatalisi [4]. Si ritiene infatti che in tutte queste applicazioni un ruolo fondamentale sia da attribuirsi all'elevato rapporto tra superficie disponibile per la realizzazione di un determinato processo chimico-fisico (ad esempio, l'assorbimento di un fotone, in un materiale pensato per l'impiego in una cella fotovoltaica) e il volume della struttura stessa.

Si è già accennato nel Capitolo 4 alle principali proprietà morfologiche di questo tipo di agglomerati. Si tratta di aggregati di nanoparticelle che, depositate su di un apposito substrato solido, danno luogo ad una morfologia complessa e caratterizzata da organizzazione strutturale su molteplici scale spaziali (figura 4.1).

E' stato dimostrato [1] che le caratteristiche morfologiche della struttura risultante sono fortemente dipendenti dalle modalità di deposizione. Essa è attuata mediante ablazione laser impulsata (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) di un target del materiale d'interesse (ad esempio TiO_2), in condizioni di atmosfera

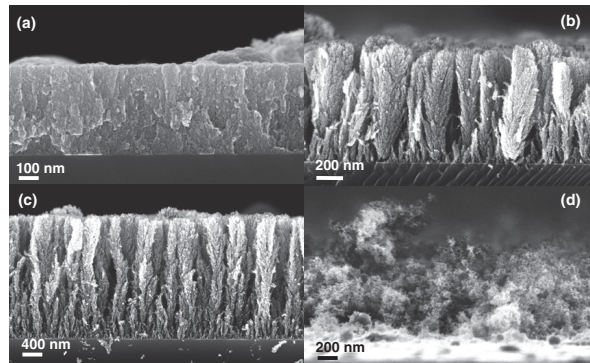


Figura 5.1: Immagini SEM della sezione trasversale di campioni depositati a pressioni diverse: (a) 10 Pa, (b) 20 Pa, (c) 40 Pa, (d) 100 Pa dopo *annealing* di 1h a 400°C.

controllata. In seguito all'interazione tra impulso laser e target solido, si origina un plasma nel quale, in presenza di un gas reattivo a pressione imposta, ha luogo la formazione di *cluster* atomici di dimensioni nanometriche, che costituiscono le singole nanoparticelle. Esse migrano verso il substrato solido e su di esso si adagiano, dando vita ad una struttura complessa, la cui morfologia complessiva si è osservato essere notevolmente influenzata dalla pressione del gas nella camera di deposizione (figura 5.1).

L'energia cinetica delle particelle all'atto dell'impatto con la superficie di supporto o con altre particelle in precedenza depositate è sufficientemente bassa da inibire processi di diffusione e di rilassamento della struttura. Si assume dunque che la nanoparticella aderisca rigidamente alla struttura nel punto in cui viene con essa a contatto per la prima volta. In queste condizioni, si dice che il regime di deposizione è di tipo *balistico*.

Nel corso di questo capitolo verranno analizzati alcuni semplici modelli di deposizione balistica che saranno successivamente impiegati nella simulazione della crescita di strutture o regioni circoscritte di esse, che riflettano le caratteristiche morfologiche dei campioni reali.

Prima però approfondiremo un aspetto in parte già discusso, ovvero la modellazione, nell'ambito dell'elettrodinamica macroscopica, della singola nanoparticella dielettrica, nella situazione in cui essa sia ricoperta di uno spessore subnanometrico di un materiale fortemente assorbente.

5.2 Modello per nanoparticelle caratterizzate da forte assorbimento in corrispondenza della superficie

Nei capitoli precedenti si è ampiamente fatto uso dell'ipotesi secondo la quale ogni nanoparticella che compone l'agglomerato si possa modellizzare come

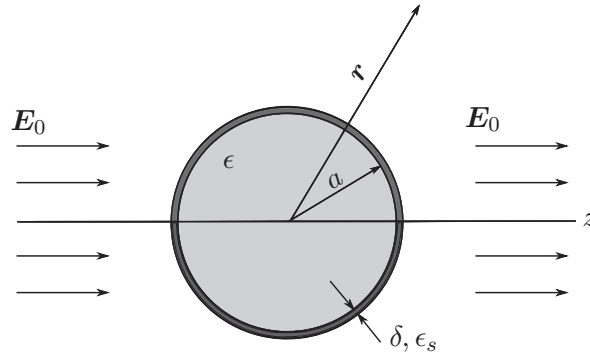


Figura 5.2: Schematizzazione di una particella di raggio a e costante dielettrica ϵ , coperta da un guscio sferico omogeneo di spessore δ e costante dielettrica ϵ_s , e investita da un campo elettrico uniforme.

una sfera dielettrica omogenea ed isotropa, di raggio dell'ordine della decina di nanometri. Si è assunto che le caratteristiche dell'interazione con un'onda elettromagnetica siano compiutamente descritte dal momento di dipolo elettrico che nasce per effetto delle oscillazioni di carica che si instaurano al suo interno. Si è poi mostrato che il momento di dipolo si può esprimere in funzione di grandezze ottiche macroscopiche (costante dielettrica) caratterizzanti le proprietà fisiche del materiale e di parametri geometrici (volume) della nanoparticella. Insieme, essi vanno a definire la polarizzabilità totale della particella.

Supponiamo ora di voler caratterizzare le proprietà ottiche di una particella sulla cui superficie sia depositato uno strato di spessore $\delta \ll a$ di un materiale omogeneo di costante dielettrica ϵ_s (figura 5.2). Si ipotizza quindi che le proprietà dielettriche del guscio sferico (di spessore al limite monoatomico) siano caratterizzabili attraverso una grandezza che è per definizione macroscopica (la costante dielettrica). Proviamo a calcolare una polarizzabilità efficace per la particella rivestita, che permetta di porre in relazione il momento di dipolo efficace indotto con il campo elettrico dell'onda incidente, attraverso una quantità che descriva mediamente la distribuzione di carica realizzatasi nella particella disomogenea.

Si tratta, ancora una volta, di analizzare preventivamente il caso elettrostatico, che permette di esprimere la polarizzabilità efficace del corpo in funzione delle costanti dielettriche della sfera interna e del suo rivestimento. Si imposta il problema in modo del tutto analogo a quanto fatto nel paragrafo 2.1. Si cerca quindi la soluzione dell'equazione di Poisson per il potenziale elettrostatico, tenendo presente la simmetria cilindrica del problema (attorno all'asse z , che coincide con la direzione del campo elettrico esterno in cui la particella è immersa, figura 5.2). Lo spazio è suddiviso in tre regioni omogenee di diversa costante dielettrica. L'equazione (2.1) mostra che è necessario determinare sei

insiemi di coefficienti, ogni coppia dei quali definisce lo sviluppo in serie del campo elettrostatico in una specifica regione dello spazio. Per farlo, si impongono condizioni al contorno analoghe a quelle esplicitate in 2.1. Si impone la continuità del potenziale e della componente normale del campo di spostamento elettrico a cavallo delle superfici di discontinuità per la costante dielettrica. Si ricava così l'espressione per la polarizzabilità statica per unità di volume della sfera rivestita:

$$\alpha_s = \frac{3(\epsilon_s - 1)(\epsilon + 2\epsilon_s) + f_v(\epsilon - \epsilon_s)(1 + 2\epsilon_s)}{4\pi(\epsilon_s + 2)(\epsilon + 2\epsilon_s) + 2f_v(\epsilon_s - 1)(\epsilon - \epsilon_s)}, \quad (5.1)$$

essendo $f_v = a^3/(a + \delta)^3$ la frazione di volume occupata dalla sfera interna.

Il momento di dipolo generato nella particella è quindi

$$\mathbf{p} = \alpha_s V_s \mathbf{E}_0 \quad (5.2)$$

dove $V_s = 4\pi(a + \delta)^3/3$.

Abbiamo pertanto ridotto la descrizione della polarizzazione di una sfera dielettrica costituita da due regioni individualmente omogenee a quella di una sfera omogenea equivalente di polarizzabilità opportuna.

Il passaggio al caso elettrodinamico (sfera investita da un'onda elettromagnetica) si attua in maniera analoga a quanto esposto nel Capitolo 2, sfruttando l'approssimazione di Rayleigh e valutando costanti dielettriche e dunque polarizzabilità alla frequenza dell'onda incidente.

Il modello discusso in questo paragrafo è stato sviluppato in vista della potenziale applicazione dell'algoritmo presentato al Capitolo 4 alla simulazione della diffusione di luce in materiali nanostrutturati appositamente progettati per l'impiego in celle fotovoltaiche innovative, note come *DSSC (Dye-Sensitised Solar Cells)* o *celle di Graetzel* [19]. In questi sistemi, la superficie libera di ogni nanoparticella viene rivestita da uno strato di molecole fortemente assorbenti nel visibile (colorante). L'assorbimento della luce è dunque localizzato esclusivamente sulla superficie delle particelle, mentre il *core* è costituito di un ossido semiconduttore (TiO_2) ad ampio *band-gap* trasparente alla radiazione visibile, ed ha la funzione di promuovere la diffusione dell'onda all'interno della struttura fino al suo completo o parziale assorbimento. Nelle celle di Graetzel, il *core* svolge, in aggiunta, il ruolo di mezzo di supporto per il trasporto di carica, che viene originariamente iniettata dall'orbitale molecolare della molecola colorante eccitata alla banda di conduzione dell'ossido trasparente. In nanostrutture gerarchiche del tipo rappresentato in figura 5.1(c) il trasporto di carica occorre preferenzialmente lungo la direzione individuata dall'asse dell'albero, permettendo

la realizzazione di un vero e proprio fotoanodo [4].

Nelle nostre simulazioni, pur non intendendo studiare il comportamento di reali strutture funzionalizzate, supporremo che il nocciolo della particella, omogeneo ed isotropo, sia costituito di ossido di titanio e considereremo quale sua costante dielettrica quella del TiO_2 *bulk* nella fase anatasio [20]. Al rivestimento assorbente è attribuita una costante dielettrica con parte reale unitaria e parte immaginaria pari a qualche unità —si veda Capitolo 6.

5.3 Modelli di crescita in regime balistico

La crescita di sistemi morfologicamente complessi per aggegazione successiva di unità elementari è un fenomeno che presenta innumerevoli riscontri osservativi nell'ambito della chimica, della biologia e della fisica applicata.

Lo sviluppo di un modello che fornisca una descrizione accettabilmente fedele di uno specifico processo di crescita richiede che siano anzitutto individuati i fattori che determinano le caratteristiche della struttura risultante. In un sistema reale il numero di questi fattori può anche essere relativamente grande e necessita di essere ridotto e limitato a quelli di maggior rilevanza. Di qui, la necessità di costruire un modello semplificato che tuttavia descriva i tratti salienti del fenomeno di crescita in esame.

Una gran varietà di modelli sono stati sviluppati, ognuno dei quali si è reso necessario alla comprensione di un particolare particolare fenomeno o classe di fenomeni fisici. Una rassegna completa ed organica si può trovare in [21].

La crescita di film nanostrutturati mediante deposizione successiva di nanoparticelle su di una superficie può essere descritta, come già accennato, da modelli di aggregazione balistica. Le particelle, ablate da un target solido, si muovono lungo traiettorie rettilinee e vanno ad aderire irreversibilmente alla superficie. Questo tipo di fenomenologia si riscontra tipicamente in situazioni sperimentali in cui le particelle si muovono in un vapore a bassa densità e l'energia cinetica d'impatto è sufficientemente piccola.

Il modello di deposizione balistica è stato originariamente introdotto da Vold [22] e Sutherland [23] in relazione allo studio di fenomeni di sedimentazione di particelle colloidali. Più recentemente questo modello si è dimostrato di grande interesse per la comprensione dei fenomeni di crescita di film sottili [24], con applicazione nel campo delle nanoscienze.

In letteratura numerose varianti del modello di crescita balistica sono state proposte, ciascuna in relazione al peculiare fenomeno fisico da investigare (si veda, ad esempio, [24] e [25]). Generalmente si conducono studi numeri-

ci che mirano ad evidenziare il legame tra differenti parametri caratterizzanti la morfologia dell'aggregato, al variare delle condizioni di deposizione, fissate dall'esterno.

Nel prossimo sottoparagrafo si accennerà al più semplice modello di deposizione balistica che possa essere pensato, sia nell'ottica di introdurre concetti che saranno utili in seguito, sia per dare un'idea generale di come sia tipicamente condotto uno studio che riguarda le proprietà morfologiche dell'oggetto risultante.

5.3.1 Deposizione balistica in una dimensione

Analizziamo la situazione più elementare di crescita balistica. Consideriamo un reticolo monodimensionale di costante reticolare d e indichiamo con $L \equiv ld$ ($l \in \mathbb{N}$) la sua lunghezza totale. Stabiliamo una regola per la generazione della struttura. Scegliamo in modo casuale un numero intero i , $1 \leq i \leq l$, che identifica l'indice di colonna in cui la particella corrente viene depositata. La particella migra verticalmente verso la base del reticolo finché non incontra, nella colonna i o nelle due colonne adiacenti, una particella già depositata. Se le particelle sono cubi di lato d , ciò significa che particelle depositate in colonne adiacenti interagiscono in modo tale da toccarsi in corrispondenza degli spigoli o delle facce superiore ed inferiore, ma non delle facce laterali.

Sia $i(t)$ l'indice di colonna selezionato all'istante discreto t ¹ e definiamo

$$\eta(i; t) = \begin{cases} 1, & i = i(t) \\ 0, & i \neq i(t). \end{cases} \quad (5.3)$$

Sia $h(i; t - 1)$ l'altezza della colonna i all'istante discreto $t - 1$. In seguito all'aggiunta di una particella, h evolve secondo la seguente regola:

$$h(i, t) = \begin{cases} \max_{i-1 \leq j \leq i+1} h(j, t-1) + d, & \text{se } \eta(i; t) = 1 \\ h(i, t-1), & \text{se } \eta(i; t) = 0. \end{cases} \quad (5.4)$$

La condizione iniziale per questa dinamica è $h(i; 0) = 0$, $1 \leq i \leq l$.

Quello appena formulato costituisce un modello di deposizione balistica (1+1)-dimensionale con interazioni tra primi vicini (NNN, *Next-Nearest-Neighbor Interactions*) [3] e il tipico aspetto della struttura che ne risulta è quello mostrato in figura 5.3.

¹ t è un numero naturale che indica il numero totale di particelle già presenti nella struttura.

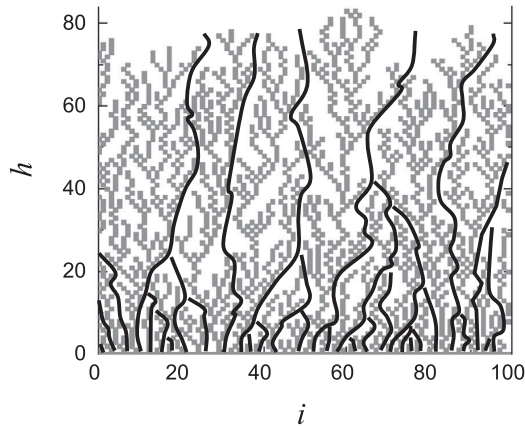


Figura 5.3: Struttura risultante dalla deposizione di 2000 particelle su di un reticolo monodimensionale di dimensione $l=100$ (con condizioni periodiche al contorno) [3].

La maggior parte dei lavori reperibili in letteratura accompagna alla simulazione della deposizione un'indagine analitico-numerica che mira a caratterizzare dal punto di vista morfologico l'aggregato ottenuto. Tipicamente si cerca di mettere in luce le correlazioni tra grandezze che ne descrivono la geometria e le dipendenze da parametri esterni quali il tempo di deposizione o la dimensione del substrato reticolare. I legami tra grandezze sono spesso espressi sotto forma di relazioni di *scaling* empiriche o derivate da una teoria fenomenologica. E' di grande importanza mettere in risalto l'evoluzione dinamica dei parametri che descrivono la morfologia dell'interfaccia, dal momento che il fenomeno di crescita dà origine ad un sistema che persiste in condizioni di non equilibrio.

Ad esempio, nell'ambito del modello balistico [24], è comune studiare il comportamento della fluttuazione di altezza $\xi(L, t)$ in funzione del tempo e della dimensione del reticolo:

$$\xi(L, t)^2 = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2, \quad (5.5)$$

dove $\bar{h}(t)$ è l'altezza media dell'agglomerato all'istante t .

Ipotizziamo che, dopo un tempo caratteristico di rilassamento τ , la fluttuazione in corrispondenza dell'interfaccia converga ad un valore finito. Questa assunzione si basa sul requisito che la superficie in crescita sia una funzione continua dello spazio. Individuiamo inoltre la dimensione lineare tipica del problema nella lunghezza L del substrato. Da queste considerazioni segue che ξ potrà dipendere da una qualche potenza di L e da un rapporto del tipo t/L^z , dove z è un esponente che descrive la dipendenza del tempo di rilassamento τ dalla dimensione del sistema. La relazione di *scaling* che lega ξ a L e t è data

da [21]

$$\xi(l, t) = L^\alpha f\left(t/L^{\alpha/\beta}\right), \quad (5.6)$$

essendo $\alpha/\beta = z$ l'esponente di *scaling* dinamico.

Nel limite in cui l'argomento della funzione di *scaling* $f(x)$ è piccolo, $x \ll 1$, la fluttuazione può dipendere solo da t e dunque $f(x) \sim x^\beta$. Il raggiungimento della condizione di saturazione per $t \gg \tau$ implica che, per $x \gg 1$, $f(x) \sim \text{cost}$.

Possiamo interpretare il significato degli esponenti α e β alla luce di quanto appena visto. β descrive il comportamento dinamico dell'interfaccia in crescita per tempi piccoli, mentre α dà conto della rugosità della superficie nella condizione asintotica. Infatti, per $t \gg \tau$, $\xi \sim L^\alpha$. Dunque, calcolando $\xi(L, t)$ per t grandi, si può ricavare il coefficiente di rugosità $\alpha(L)$ in funzione della dimensione del reticolo L ed estrapolare il suo valore asintotico per $L \rightarrow \infty$.

Un approccio alternativo alla caratterizzazione della cinetica di crescita di superfici autosimilari consiste nella descrizione in termini di funzioni di correlazione. Non ci occuperemo di questo aspetto, rimandando alla letteratura specializzata ([21]) per eventuali approfondimenti.

Nel seguito estenderemo l'analisi alla crescita in (2+1) dimensioni di strutture assemblate da particelle sferiche.

5.3.2 Deposizione balistica di particelle sferiche su reticolo bi-dimensionale

In questa sezione introduciamo le idee alla base del modello per la simulazione della crescita di nanostrutture gerarchiche assemblate da nanoparticelle, le cui proprietà ottiche costituiscono il principale oggetto d'indagine di questo lavoro di tesi.

Si consideri la crescita di una struttura per aggregazione successiva di particelle sferiche identiche di raggio a su di una superficie piana di lati L_x e L_y appartenente al piano xy , che rappresenta il substrato solido sul quale il film viene depositato. Su tale superficie definiamo un reticolo avente cella unitaria quadrata di lato d . Se l_x e l_y indicano il numero totale di celle rispettivamente lungo x e lungo y , si ha $L_x = l_x d$ e $L_y = l_y d$. Ogni cella è individuata univocamente da una coppia di interi (i, j) , con $1 \leq i \leq l_x$ e $1 \leq j \leq l_y$.

Fissiamo, in modo casuale o seguendo una regola prestabilita, una distribuzione di *particelle seme* collocate sul substrato in modo da non toccarsi (figura 5.4). Ogni seme dà successivamente origine ad un aggregato poroso, morfologicamente simile ad un albero, che costituisce l'unità strutturale fondamentale in cui la struttura complessiva risulta organizzata, quando osservata su scala micrometrica. Definiamo $h(i, j; t)$ la componente z del centro dell'ultima parti-

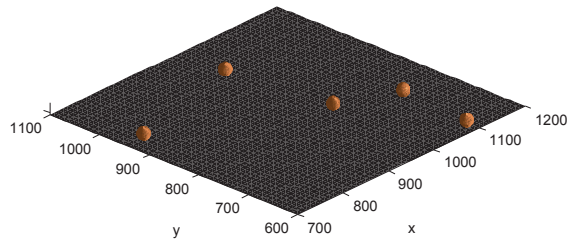


Figura 5.4: Esempio di distribuzione *random* di particelle seme depositate sulla superficie del substrato.

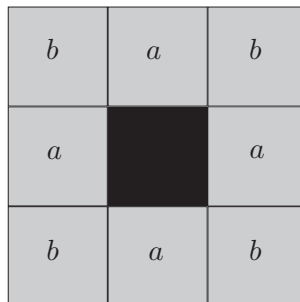


Figura 5.5: Cella selezionata per la deposizione e celle prime vicine di tipo a e b .

cella depositata nella colonna individuata dalla cella (i, j) , al tempo discreto t .² Assumiamo, come condizione iniziale, $h(i, j; 0) = d/2$ se in (i, j) è presente una particella seme e $h(i, j; 0) = 0$ altrimenti. Se scegliamo $d = 2a/\sqrt{3}$, la superficie sferica della particella interseca la cella cubica di lato d nei suoi vertici. Corrispondentemente, l'equazione della superficie reticolare è $z = -(1 - \sqrt{3}/3)a$. Queste scelte si giustificano alla luce della maggior semplicità di costruzione dell'algoritmo di deposizione.

Supponiamo che la distribuzione di particelle seme sia nota e stabiliamo la regola di deposizione per le successive. Estratti, all'istante t , due interi casuali $i(t)$ e $j(t)$, che identificano la colonna nella quale la particella t -esima viene lasciata cadere, si possono configurare diverse situazioni.

Consideriamo il caso in cui la cella selezionata non si trovi sul bordo del reticolo. Possiamo identificare otto celle prime vicine a quella data, che per convenienza classifichiamo in celle di tipo a e celle di tipo b (figura 5.5).

La deposizione è di tipo balistico, ossia la particella aderisce irreversibilmente alla struttura nel punto in cui viene a contatto con essa per la prima volta. Ciò può avvenire con una particella sottostante già depositata nella colonna $(i(t), j(t))$ oppure con particelle precedentemente depositate nelle colonne prime

²L'asse z è scelto ortogonalmente alla superficie reticolare.

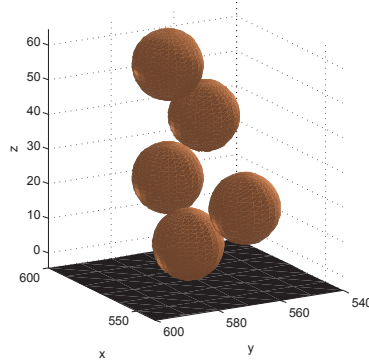


Figura 5.6: Struttura costituita da cinque particelle a partire da un seme. Ogni particella ne tocca almeno un'altra, assicurando così la connessione.

vicine.

Definiamo

$$\eta(i, j; t) = \begin{cases} 1, & i = i(t) \wedge j = j(t) \\ 0, & \text{altrimenti,} \end{cases} \quad (5.7)$$

e

$$\max_{\substack{\{i(t)-1 \leq i \leq i(t)+1\} \\ \{j(t)-1 \leq j \leq j(t)+1\}}} h(i, j; t-1) = \begin{cases} m_u & \text{max in } (i(t), j(t)) \\ m_a & \text{max in cella tipo } a \\ m_b & \text{max in cella tipo } b. \end{cases} \quad (5.8)$$

Allora la regola di deposizione può scriversi

$$h(i, j; t) = \begin{cases} m_u + 2a \\ m_a + \sqrt{2}d \\ m_b + d \end{cases} \quad \text{se } \eta(i, j; t) = 1, \quad (5.9)$$

$$h(i, j; t) = h(i, j; t-1) \quad \text{se } \eta(i, j; t) = 0.$$

Assumiamo inoltre che, nel caso in cui, nel corso della caduta, la particella non venga a contatto con altre (ossia $m_x = 0$ per $x = u, a, b$), essa non venga depositata. Questo requisito assicura la crescita di una struttura *connessa* (figura 5.6). Se $(i(t), j(t))$ identifica una cella situata sul bordo del reticolo, si procede in modo analogo, individuando preliminarmente le celle ad essa prime vicine. Ad esempio, nel caso la cella selezionata corrisponda all'angolo in basso a sinistra del reticolo, $(i(t), j(t)) = (1, 1)$, nell'equazione (5.8) gli indici i e j possono assumere solo i valori 1, 2 (figura 5.7). Nel caso più generale,

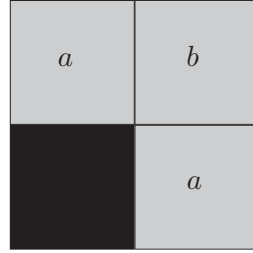


Figura 5.7: Celle prime vicine ad una cella situata sul bordo del reticolo.

l'equazione (5.8) può risciversi

$$\max_{\{(i,j) \in p.v.(t)\}} h(i, j; t - 1) = \begin{cases} m_u & \text{max in } (i(t), j(t)) \\ m_a & \text{max in cella tipo } a \\ m_b & \text{max in cella tipo } b, \end{cases} \quad (5.10)$$

dove $p.v.(t)$ indica compattamente l'insieme delle celle prime vicine alla cella $(i(t), j(t))$, scelta all'istante t .

In vista della necessità di studiare le proprietà ottiche di differenti strutture, al variare della loro morfologia, si è ritenuto opportuno definire un parametro, controllabile dall'operatore, in grado di differenziare le caratteristiche della deposizione e, anche se in modo non deterministico, dell'aggregato risultante.

E' sufficiente introdurre una probabilità di *sticking* verticale e laterale, p_v e p_l , con il seguente significato. La deposizione ha luogo solo se, estratto un numero casuale compreso tra 0 e 1, esso risulta inferiore a p_v , nel caso il contatto debba avvenire con una particella sottostante, e inferiore a p_l , nel caso l'impatto si abbia con una particella situata in colonne prime vicine a quella prescelta. In caso contrario, la particella considerata non viene depositata. Facendo variare il rapporto p_l/p_v , si ottengono aggregati di morfologia sensibilmente diversa, come mostrato in figura 5.8. In particolare, l'apertura angolare dell'albero decresce, in media, al diminuire del rapporto p_l/p_v .

Fissata una distribuzione di particelle seme, per mezzo delle medesime regole è possibile generare una foresta costituita da tanti alberi quanti sono i semi, come illustrato in figura 5.9.

5.4 Cenni ai frattali

Il concetto di frattale e l'apparato matematico a suo sostegno sono largamente impiegati in diverse aree della fisica per descrivere le proprietà geometriche di

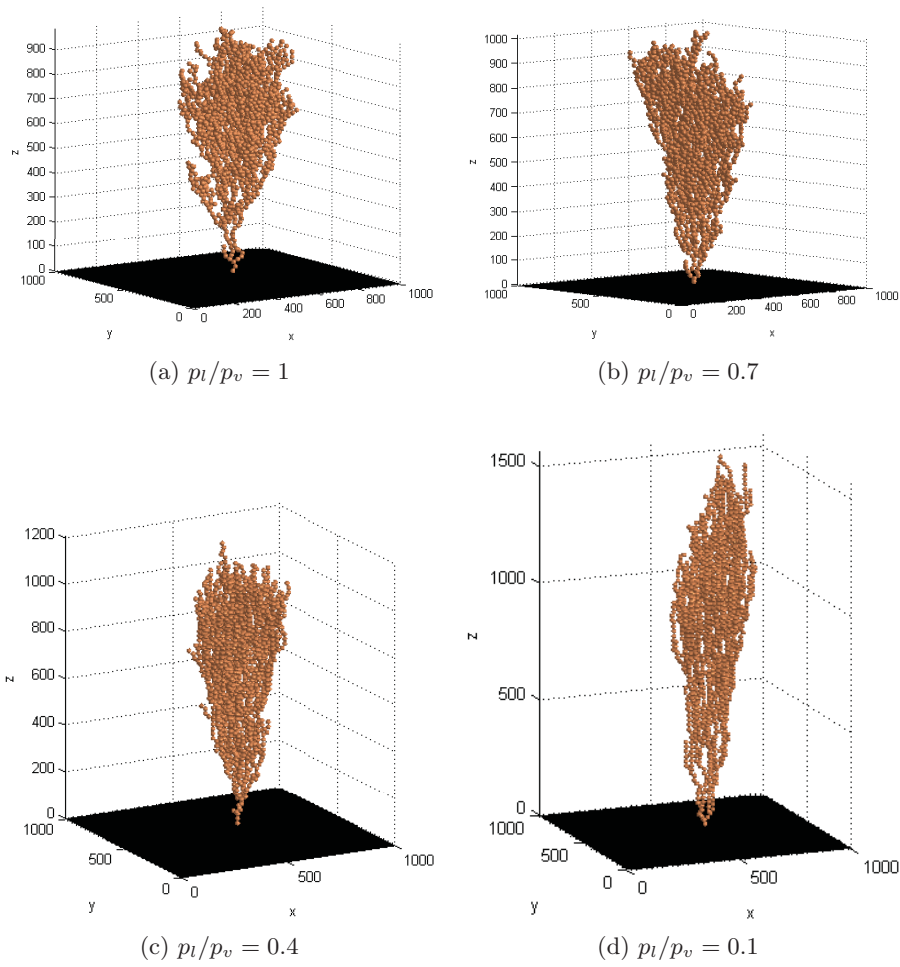


Figura 5.8: Esempi di strutture costituite da 2000 particelle, ottenute mediante deposizione balistica a partire da un unico seme, al decrescere del rapporto p_l/p_v .

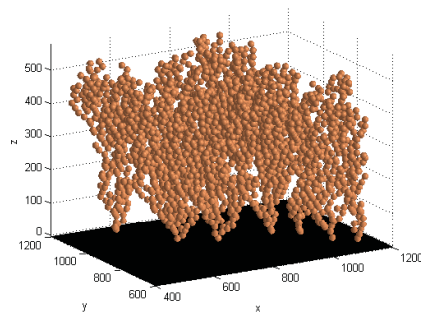


Figura 5.9: Esempio di foresta generata a partire da dieci particelle seme distribuite a caso e costituita da 3000 particelle totali.

oggetti —siano essi osservati sperimentalmente o generati mediante simulazioni al computer— che esibiscono caratteristiche del tutto peculiari.

Strutture frattali sono frequentemente osservate in processi che coinvolgono la crescita di sistemi fuori dall'equilibrio, la cui comprensione risulta di grande importanza anche pratica. La formazione di aggregati di particelle mediante deposizione balistica, di cui ci occupiamo in questo capitolo, è un esempio tra molti di questo tipo di fenomeni.

Si dice che un oggetto presenta morfologia frattale se risulta invariante rispetto a trasformazioni di scala, ossia se esibisce *autosimilarità*. Un oggetto si dice autosimile se le sue proprietà geometriche risultano invarianti rispetto al riscalamento delle lunghezze. E' bene specificare che un fenomeno di crescita reale può dar origine ad un oggetto autosimile solo in senso statistico. Pertanto i frattali generati in un processo fisico appartengono, più precisamente, alla classe dei *frattali casuali*. Strutture generate per mezzo di algoritmi di deposizione stocastica come quelli presentati al paragrafo 5.3 ne sono un esempio.

Una proprietà fondamentale dei frattali è che, detta d la dimensione dello spazio euclideo nel quale sono immersi, è possibile attribuire ad essi una dimensione D non intera e tale che $0 < D < d$. Il modo più trasparente per illustrare questo concetto nel caso di frattali casuali generati in un processo di aggregazione di particelle è di esaminare le proprietà di *scaling* della *funzione di correlazione a coppie* [21]

$$c(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'), \quad (5.11)$$

dove N è il numero totale di costituenti elementari che danno origine all'aggregato e ρ è la densità locale di materia, ossia $\rho(\mathbf{r}) = 1$ se in \mathbf{r} è presente una particella e zero altrimenti. La funzione di correlazione a coppie si può interpretare come la probabilità che due punti connessi dal vettore \mathbf{r} appartengano alla struttura. Se si assume l'isotropia, la funzione c non dipende dalla direzione e dunque $c(\mathbf{r}) = c(r)$. L'aggregato esibisce autosimilarità se il valore della funzione di correlazione associata risulta invariato, a meno di una costante, nel riscalamento delle lunghezze di un fattore arbitrario b , secondo la seguente relazione:

$$c(br) \simeq b^{-\alpha} c(r), \quad (5.12)$$

dove $0 < \alpha < d$ è un numero non intero e il simbolo ' \simeq ' sta ad indicare l'eguaglianza in senso statistico. Si può mostrare che l'unica funzione che soddisfa

l'equazione (5.12) è la legge di potenza

$$c(r) \sim r^{-\alpha}. \quad (5.13)$$

$c(r)$ è proporzionale alla distribuzione di densità di materia nell'intorno di un dato punto del sistema. Pertanto il numero di particelle $N(L)$ contenuto all'interno di una sfera di raggio L può essere stimato come segue:

$$N(L) \sim \int_0^R c(r) d^d r \sim L^{d-\alpha} \quad (5.14)$$

Definiamo

$$D \equiv d - \alpha \quad (5.15)$$

dimensione frattale dell'aggregato, che è, in generale, un numero non intero.

Mentre in un frattale matematico (generato ad esempio mediante una qualche legge di ricorsione) L può crescere indefinitamente, un oggetto frattale che nasce come conseguenza di un processo fisico è sempre caratterizzato da una lunghezza di *cutoff* superiore, che ne definisce la dimensione lineare su grande scala; L è dunque limitato superiormente. Inoltre si può spesso individuare una lunghezza caratteristica su piccola scala, corrispondente alla dimensione tipica delle particelle che realizzano l'aggregato. Nel caso di nostro interesse, questa quantità corrisponde al diametro di una nanoparticella.

Una definizione più generale di dimensione frattale è la seguente. Supponiamo di voler misurare il volume di una certa regione di un oggetto immerso in uno spazio euclideo d -dimensionale. Sia L la dimensione lineare della regione (d -dimensionale) considerata e $V(L)$ il suo volume. $V(L)$ si misura ricoprendo la regione mediante sfere di diametro l . Definito il parametro adimensionale $\varepsilon = l/L$, il numero minimo di sfere necessarie a ricoprire completamente l'oggetto all'interno della regione considerata, nel limite $\varepsilon \ll 1$, è dato da

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-D}, \quad (5.16)$$

essendo $D < d$ la dimensione frattale. Il volume della regione è quindi

$$V(L) \approx N(\varepsilon)l^d, \quad (5.17)$$

da cui lo *scaling* anomalo del volume tipico degli oggetti frattali.

Dal punto di vista operativo, nota la posizione delle particelle che costituiscono l'aggregato, la dimensione frattale è immediatamente calcolabile. Definiamo

la dimensione R dell'aggregato

$$R = \sqrt{2}R_g, \quad (5.18)$$

dove R_g è il *raggio di girazione*, definito come segue:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}|^2, \quad (5.19)$$

essendo \mathbf{r}_i la posizione del centro della i -esima particella, N il numero totale di particelle che costituiscono l'aggregato e \mathbf{r}_{cm} la posizione del suo centro di massa

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (5.20)$$

Secondo Berry e Percival [6], la dimensione frattale D dell'aggregato è legata al raggio a della singola particella dalla relazione

$$R = aN^{1/D}. \quad (5.21)$$

A rigore, l'equazione (5.16) prescrive che tra $(a/R)^{-D}$ e N sussista solamente una relazione di proporzionalità

$$R = \kappa a N^{1/D}. \quad (5.22)$$

Tuttavia, studi numerici hanno dimostrato che, con ottima approssimazione, $\kappa = 1$.

Le definizioni presentate in questo paragrafo saranno sfruttate per calcolare la dimensione frattale di strutture generate mediante deposizione balistica di particelle sferiche, a partire da un singolo seme.

Capitolo 6

Scattering di luce in mezzi nanostrutturati multiscala

6.1 Introduzione

Il presente capitolo intende riassumere e discutere i principali risultati ottenuti nelle simulazioni di diffusione di luce in mezzi nanostrutturati, generati mediante deposizione balistica di nanoparticelle su una superficie. Si considereranno strutture originate partendo da un unico seme e costituite da qualche migliaio di particelle. La dimensione dell'aggregato incide fortemente sui tempi di raggiungimento della convergenza. Infatti, a parità di numero di iterazioni necessarie, il peso computazionale cresce in modo sovrilineare con il numero di particelle presenti nel sistema (vedi paragrafo 4.4).

Scopo dell'indagine è mettere in luce eventuali dipendenze funzionali tra diversi parametri ottici (sezioni d'urto, fattore di *haze*) e tra questi ultimi e i parametri che caratterizzano la geometria dell'aggregato (dimensione frattale, numero di particelle).

L'*haze factor*, definito in 4.2.3, può essere determinato nel solo caso in cui la struttura sia investita da un fascio collimato di radiazione elettromagnetica. Pertanto, in tutte le simulazioni in cui sia d'interesse analizzare il suo comportamento, si considererà un'onda piana incidente con fronte d'onda modulato da una funzione gaussiana, come già accennato in 4.2.3.

Al contrario, si ritiene che il legame tra proprietà ottiche e morfologia possa essere meglio investigato nel caso in cui l'interazione con l'onda esterna interessi la struttura nella sua totalità. Pertanto, nell'indagare la dipendenza delle sezioni d'urto dai parametri morfologici, si supporrà che la struttura sia investita da una pura onda piana.

Tabella 6.1: Costante dielettrica (parte reale ed immaginaria) di TiO_2 fase anatasio, in funzione della lunghezza d'onda.

Lunghezza d'onda, nm	$\Re\{\epsilon\}$	$\Im\{\epsilon\}$
300	16.7	0.7
400	7	0
500	5.8	0
600	5.8	0
700	5.8	0
800	5.8	0
900	5.8	0
1000	5.8	0

Si sono predisposte due diverse tipologie di esperimenti numerici. Da una parte, si analizzano le sezioni d'urto di strutture composte da un numero di particelle fissato e aventi dimensione frattale variabile, o viceversa; la lunghezza d'onda è un parametro fissato e si suppone che la struttura sia funzionalizzata (ossia, l'assorbimento ha luogo in corrispondenza del sottile guscio sferico che ricopre ogni particella, la quale ha costante dielettrica puramente reale). Dall'altra, fissate tutte le caratteristiche morfologiche dell'aggregato, si studia l'andamento della sezione d'urto di scattering e dell'*haze factor* in funzione della lunghezza d'onda. Si suppone che la struttura non sia funzionalizzata.

In tabella 6.1 sono riportati i valori di costante dielettrica per il biossido di titanio nella fase anatasio (della quale le particelle sono prevalentemente costituite), per alcuni valori di riferimento di lunghezza d'onda. Nell'intervallo di frequenza considerato, il TiO_2 *bulk* è approssimativamente isotropo (si veda [20]), e lo stesso si è assunto per la particella. Inoltre, il materiale risulta trasparente alla radiazione elettromagnetica,¹ salvo in prossimità della regione UV dello spettro elettromagnetico ($\lambda \approx 300$ nm): il TiO_2 *bulk* è un semiconduttore ad ampio *band-gap*.

Il guscio sferico esterno, che modella la presenza del rivestimento di molecola colorante, è puramente assorbente e pertanto la sua costante dielettrica ha forma $\epsilon_s = 1 + i\epsilon_s''$, con ϵ_s'' dell'ordine di qualche unità.²

¹Ovvero risulta puramente diffondente.

²Se si volesse riprodurre il comportamento reale, ϵ_s'' dovrebbe essere dedotto dalle proprietà ottiche della specifica molecola di colorante impiegata. Le simulazioni qui presentate intendono mettere in mostra solo in modo qualitativo la relazione tra sezione d'urto di assorbimento ed altri parametri ottici o morfologici.

6.2 Dipendenza delle proprietà ottiche dalle caratteristiche morfologiche

In questa sezione si studia il comportamento ottico del sistema al variare di un parametro geometrico prescelto, che ne caratterizza in parte la morfologia. Se riteniamo che la geometria alla nanoscala sia, in qualche modo, determinante nel definire le proprietà ottiche del sistema, dobbiamo scegliere un parametro che sia significativo in questo senso.

Consideriamo un aggregato originato da deposizione balistica su una superficie a partire da un unico seme (figura 5.8): la struttura risultante, la cui forma ricorda quella di un albero, può essere descritta per mezzo di dimensione frattale e numero di particelle che la compongono.

La dimensione frattale si calcola a partire dalla formula (5.22), una volta nota la distribuzione dei centri delle particelle, che definisce completamente la geometria della struttura. La presenza di una lunghezza di *cutoff* inferiore (il diametro della singola particella) e superiore (la dimensione dell'albero) abbastanza vicine tra loro (due ordini di grandezza) potrebbe rendere imprecisa la stima della dimensione frattale. Tuttavia, i risultati ottenuti (D compresa tra 2 e 2.3, per alberi costituiti al più da 2500 particelle) concordano con quanto intuitivamente ci si aspetta: l'elevata porosità della struttura fa sì che la sua morfologia sia distante da quella di un volume ($D = 3$) e, al contempo, qualitativamente differente da quella di una superficie ($D = 2$).

Anche il numero di particelle può giocare un ruolo importante nel determinare le proprietà ottiche del sistema. Perciò il suo effetto sarà studiato separatamente, confrontando alberi a fissata dimensione frattale, composti da numero di particelle variabile.

6.2.1 Teoria analitica approssimata della diffusione in aggregati frattali

Il primo tentativo analitico di comprendere la relazione tra caratteristiche ottiche di mezzi diffondenti granulari e loro proprietà geometriche è stato compiuto da Berry e Percival, che in [6] propongono stime approssimate per l'andamento delle sezioni d'urto in funzione della dimensione frattale e del numero di particelle presenti nell'aggregato.

Gli autori ricavano dapprima, per mezzo di una trattazione scalare, una condizione sulla dimensione dell'aggregato che permette di valutare l'importanza o meno dello scattering multiplo. Secondo questa stima, la diffusione multipla

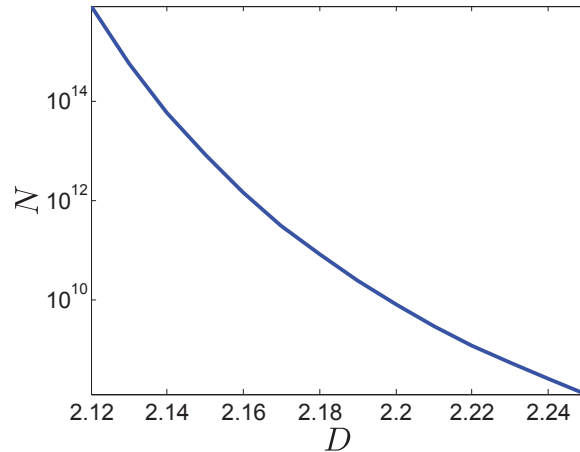


Figura 6.1: Ordine di grandezza del numero minimo di particelle nell'aggregato per osservare la comparsa di effetti di scattering multiplo —secondo la stima di Berry e Percival— nell'intervallo di dimensione frattale d'interesse ($a = 10$ nm, $\lambda = 500$ nm).

non può essere trascurata quando il numero di particelle nell'aggregato

$$N \sim (ka)^{-D/(D-2)}, \quad (6.1)$$

essendo $k = 2\pi/\lambda$ il modulo del vettore d'onda, a il raggio della singola particella, D la dimensione frattale. Per $D \rightarrow 2$, $N \rightarrow \infty$, e ciò suggerisce che quanto più la geometria del sistema ben approssima quella di una superficie, tanto meno rilevanti risultano gli effetti di diffusione multipla. Un ulteriore argomento mostra che, per $D < 2$, l'ottica del sistema è governata esclusivamente dalla diffusione semplice. Notiamo che la stima (6.1) impone una condizione molto debole sul numero minimo di particelle necessario ad osservare effetti di scattering multiplo (figura 6.1). Nella pratica, i risultati presentati al Capitolo 4 ci inducono a ritenere che, almeno in linea di principio, il contributo dello scattering multiplo debba sempre essere tenuto in conto. Infatti, anche per le strutture più semplici, si verifica che il valore del campo efficace (o del dipolo indotto) per una data particella, a consistenza raggiunta, si discosta sensibilmente dal valore iniziale, dovuto al solo contributo dell'onda esterna. Inoltre, da quanto discusso nel paragrafo 4.2.3, le sezioni d'urto risultano mal definite in regime di scattering semplice (non è rispettato il teorema ottico). Per questi motivi, le simulazioni effettuate includono sempre la descrizione dello scattering multiplo.

Un altro importante risultato contenuto in [6] riguarda la stima dell'andamento delle sezioni d'urto in funzione del numero di particelle e della dimensione frattale.

La stima per la sezione d'urto di scattering è ricavata nel limite di diffusione

semplice, ovvero supponendo che ogni particella emetta radiazione di dipolo in modo indipendente dalle altre. Per $D > 2$ si trova

$$\sigma_{sca} \propto N^{2-2/D}, \quad (6.2)$$

mentre, per $D < 2$,

$$\sigma_{sca} \propto N. \quad (6.3)$$

Quest'ultimo risultato si può interpretare per mezzo del seguente argomento intuitivo. Quando la geometria della struttura si avvicina a quella di una superficie, l'area efficace resa disponibile per l'interazione con l'onda esterna è approssimativamente data dalla somma delle sezioni d'urto delle singole particelle. E' quindi chiaro che, in questo limite, la sezione d'urto di scattering globale dev'essere proporzionale a N .

Analogamente, in regime di scattering semplice, la sezione d'urto di assorbimento integrale si ottiene dalla somma delle sezioni di assorbimento di particella singola [6]. Pertanto

$$\sigma_{abs} \propto N. \quad (6.4)$$

6.2.2 Relazione tra sezione d'urto di scattering e morfologia

Procediamo anzitutto considerando alberi di dimensione frattale (entro un certo errore) fissata, composti da un numero di particelle variabile. In base alle considerazioni svolte in precedenza, ci si aspetta che, per $2 < D < 3$, la sezione d'urto di scattering cresca in modo lievemente sovrilineare (equazione (6.2)) al crescere del numero di particelle. Assumiamo che l'esponente che caratterizza la legge di potenza che lega σ_{sca} a N sia funzione della dimensione frattale, come suggerito dalla relazione (6.2). La rilevanza dei fenomeni di diffusione multipla può essere misurata attraverso lo scostamento tra il valore teorico dell'esponente, calcolato trascurando lo scattering multiplo, e il valore empirico ottenuto nelle simulazioni.

I grafici in figura 6.2 evidenziano come, anche tenendo conto degli effetti di diffusione multipla, la sezione d'urto di scattering sia ben descritta da una legge di potenza del tipo

$$\sigma_{sca} \propto N^\alpha, \quad (6.5)$$

dove $\alpha = \alpha(D)$ è confrontato con i valori predetti dalla teoria approssimata di Berry e Percival nel grafico 6.3a. Il grafico 6.3b rappresenta lo scostamento percentuale tra il valore di α teorico e quello ottenuto nelle simulazioni. E' una misura dell'importanza dello scattering multiplo al variare della dimensione frattale, relativamente alla tipologia specifica di struttura simulata. Osserviamo

che l'andamento di α si differenzia sensibilmente da quello predetto da Berry e Percival. Dal punto di vista quantitativo, la teoria fornisce una sottostima del valore reale dell'esponente, ciò che appare abbastanza ragionevole. Infatti, lo scattering multiplo risulta maggiormente favorito al crescere delle dimensioni (numero di particelle) del sistema, più di quanto queste ultime favoriscano la diffusione semplice. La differenza fondamentale tra le due situazioni risiede nella presenza o meno di correlazione tra i dipoli. La diffusione semplice si caratterizza per il fatto che dipoli diversi irradiano indipendentemente l'uno dall'altro, eccitati dalla sola onda esterna. Complessivamente, l'intensità del campo in un punto esterno al mezzo è dunque data dalla somma delle intensità relative ad ogni singolo dipolo, che è proporzionale a N . In effetti, il grafico 6.3a mostra che il valore dell'esponente α , secondo la teoria approssimata, risulta sempre molto vicino all'unità. Al contrario, la presenza di diffusione multipla realizza accoppiamento tra le ampiezze di dipoli differenti, e dunque tra i campi da essi diffusi. La presenza di correlazione fa emergere effetti di interferenza tra campi e modifica l'andamento quasi lineare evidenziato in precedenza. In definitiva, questo dà luogo ad una crescita più rapida della sezione d'urto di scattering al crescere del numero di particelle (il valore sperimentale di α si attesta intorno a 1.5).

Dal punto di vista qualitativo, l'andamento sperimentale di α in funzione della dimensione frattale è fortemente non monotono e non è dunque possibile individuare facilmente una funzione interpolante, contrariamente alla teoria, che predice una legge tipo $\alpha = 2 - 2/D$.

In conclusione, le predizioni della teoria approssimata si discostano fortemente, sia qualitativamente sia quantitativamente, dai risultati delle simulazioni. Questo porta a considerare che la teoria di Berry e Percival, almeno per quanto riguarda il legame tra esponente α e morfologia, sia poco significativa nel descrivere il comportamento ottico dei sistemi frattali di nostro interesse. La motivazione è da ricercarsi principalmente nell'importanza degli effetti di scattering multiplo, oltre che nella dipendenza da caratteristiche morfologiche peculiari del sistema considerato.³

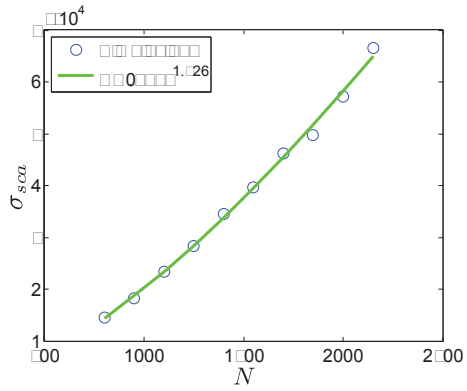
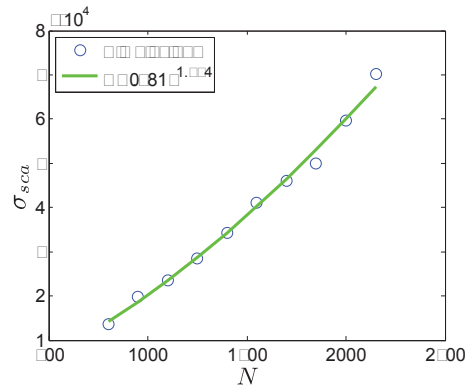
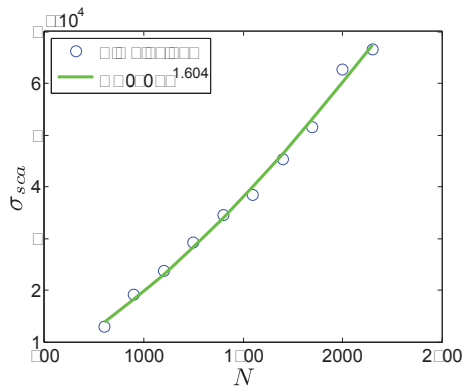
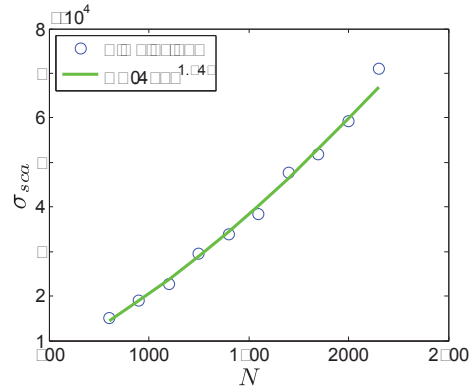
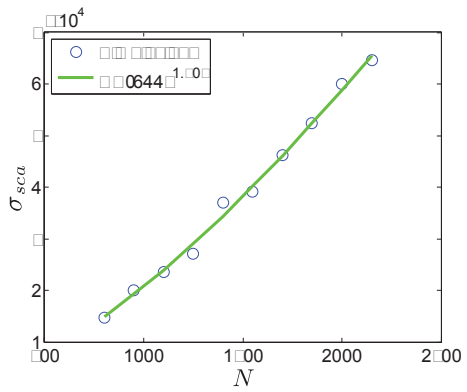
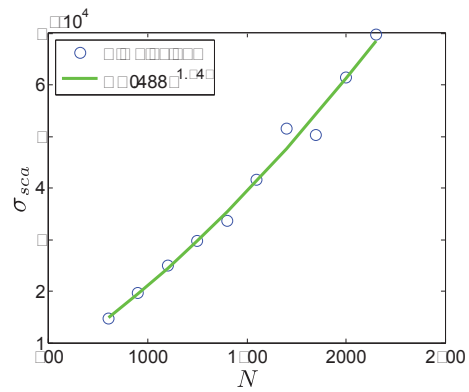
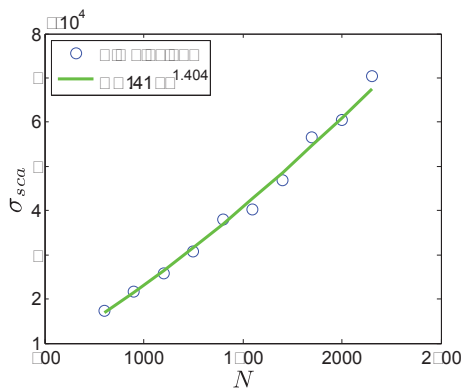
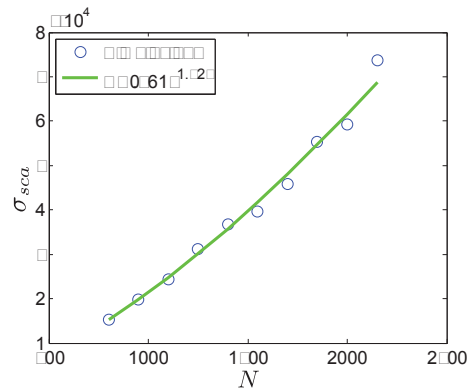
Infine, il grafico in figura 6.4 mostra l'andamento della sezione d'urto di scattering, normalizzata al numero di particelle totali, in funzione della dimensione frattale dell'aggregato, per tre diversi valori di N .

Si noti come, per D sufficientemente lontano da 2, l'andamento qualitativo della sezione d'urto di scattering normalizzata sia riprodotto invariato al variare di N (in particolar modo, si confrontino i casi $N = 2000$ e $N = 2500$), con

³Ad esempio, i calcoli svolti in [6] assumono un sistema frattale isotropo, ipotesi che, nel caso di una struttura originata da deposizione balistica, è probabilmente mal verificata.

forti risonanze in corrispondenza di ristretti intervalli di dimensione frattale. In questa regione, la diffusione multipla è rilevante e, pertanto, non sussiste accordo con la teoria di Berry e Percival. D'altra parte, nella regione nell'intorno di $D = 2$ ($D \lesssim 2.1$), esplorata nel caso $N = 1500$,⁴ la dipendenza dalla dimensione frattale si attenua fortemente, in accordo con quanto previsto in [6]. Ricordiamo infatti che, per $D \approx 2$, la teoria attribuisce maggior importanza alla diffusione semplice e predice $\sigma_{sca}/N \sim \text{cost}$.

⁴Tanto più è grande il numero di particelle che compone il sistema, quanto più, mediamente, la dimensione frattale risulta elevata. Per questa ragione, la regione nell'intorno di $D = 2$ si è potuta investigare nel solo caso $N = 1500$.

(a) $D=2.1226$ (b) $D=2.1541$ (c) $D=2.1674$ (d) $D=2.1747$ (e) $D=2.1822$ (f) $D=2.1952$ (g) $D=2.2055$ (h) $D=2.2119$

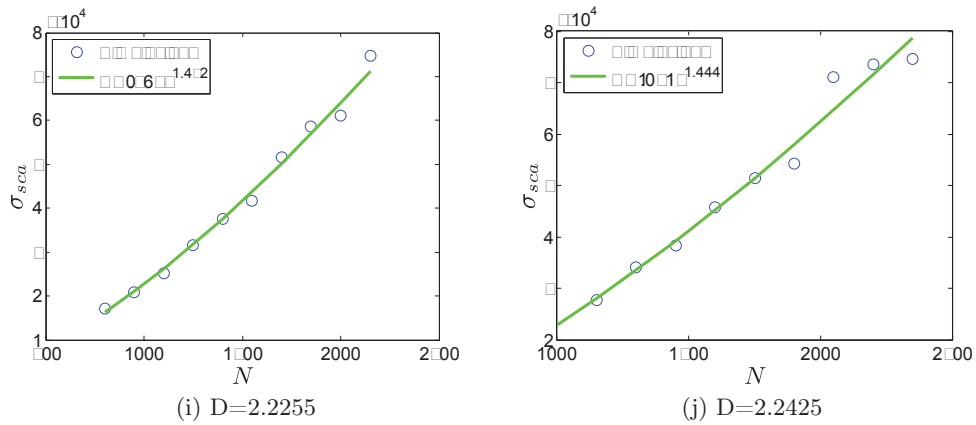
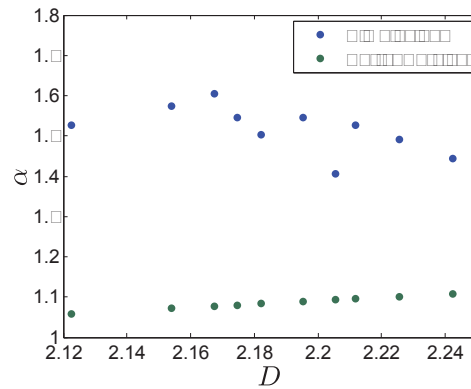
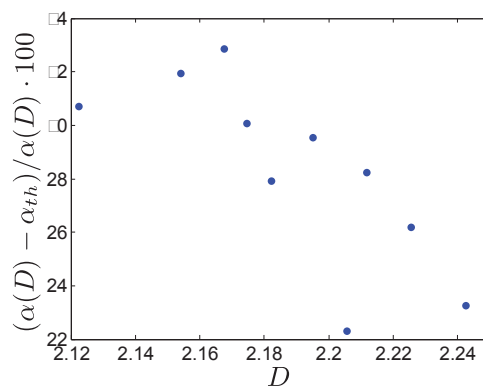


Figura 6.2: Sezione d'urto di scattering (in nm^2) in funzione del numero di particelle, a dimensione frattale media fissata.



(a) Confronto tra esponente α derivato dalla teoria di Berry e Percival e quello ottenuto nelle simulazioni.



(b) Differenza percentuale tra il valore di α ottenuto nelle simulazioni e quello predetto dalla teoria approssimata.

Figura 6.3: Confronto tra predizioni della teoria di Berry e Percival e risultati delle simulazioni.

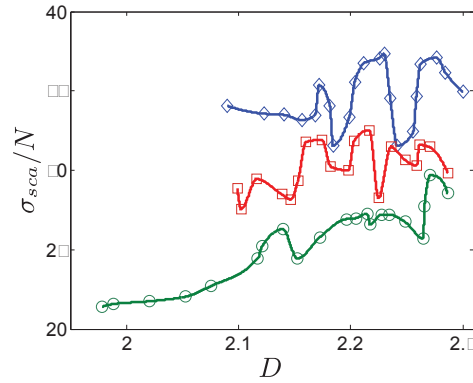


Figura 6.4: Sezione d'urto di scattering per particella (in nm^2) in funzione della dimensione frattale, per $N = 1500$ (verde), $N = 2000$ (rosso) e $N = 2500$ (blu).

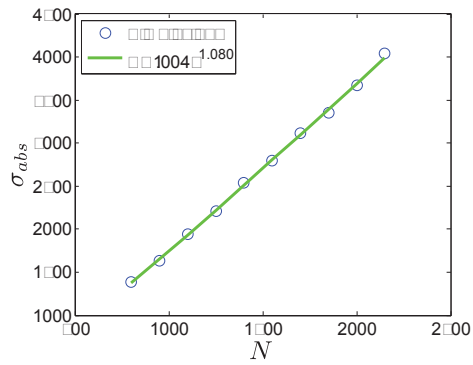
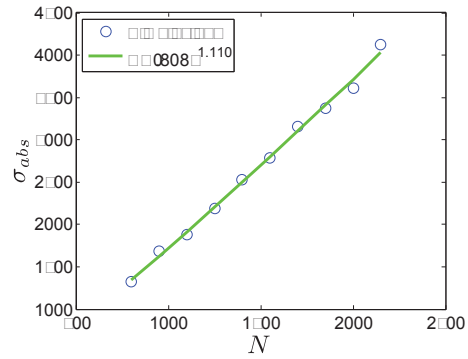
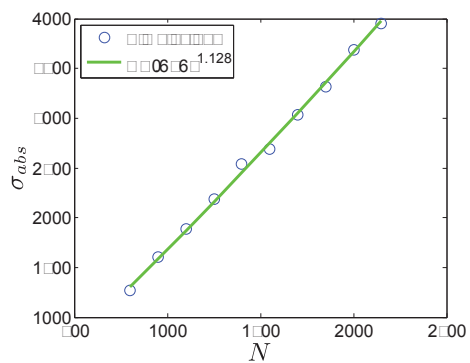
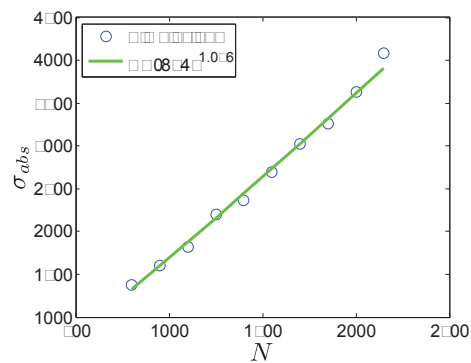
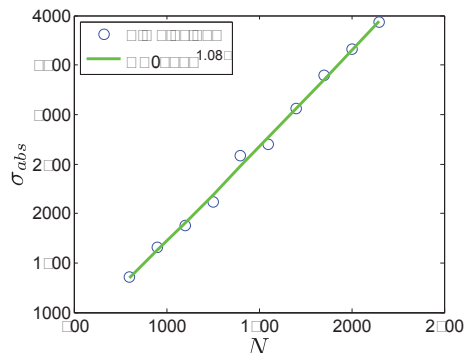
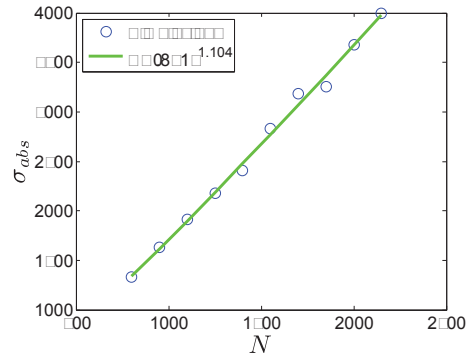
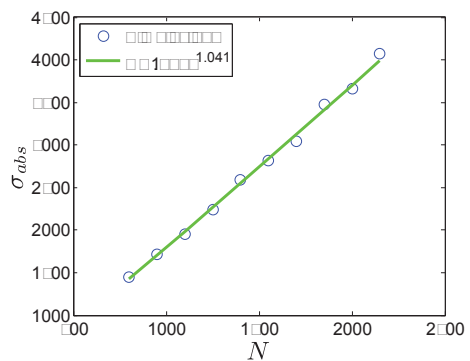
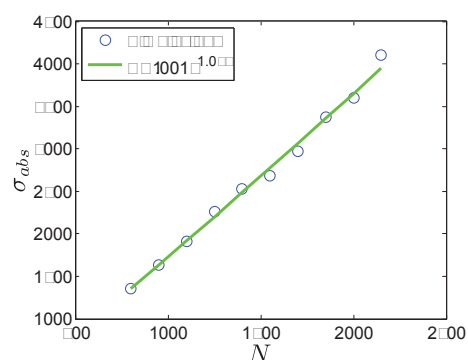
6.2.3 Relazione tra sezione d'urto di assorbimento e morfologia

Passiamo ad analizzare il comportamento della sezione d'urto di assorbimento. La teoria predice che essa sia direttamente proporzionale al numero di particelle e sostanzialmente indipendente dalla dimensione frattale. I grafici in figura 6.5 mostrano i risultati ottenuti nelle simulazioni di sistemi a N variabile e dimensione frattale fissata. L'esponente β , definito dalla relazione

$$\sigma_{abs} \propto N^\beta \quad (6.6)$$

è rappresentato in funzione di D nel grafico in figura 6.6a. L'esponente β è sempre molto vicino all'unità e, di conseguenza, σ_{abs} cresce in modo approssimativamente lineare con N . Infine, il grafico 6.6b mostra un comportamento piuttosto interessante: l'esponente di assorbimento β cresce al crescere dell'esponente di scattering α . L'interpretazione fisica che possiamo fornire è la seguente: fissato il numero di particelle che compongono la struttura, quanto più lo scattering è intenso (ovvero, quanto più è favorita la diffusione multipla dell'onda all'interno della struttura), tanto maggiore è l'assorbimento. Pertanto, supposto di voler confrontare sistemi di dimensioni identiche, il più efficiente dal punto di vista dell'assorbimento di energia elettromagnetica è quello che presenta migliori capacità diffondenti (ossia presenta un α elevato). Intuitivamente, infatti, quanto più un fotone riesce a reinteragire all'interno della struttura, tanto maggiore è la probabilità che venga infine assorbito.

Analizziamo infine la relazione scattering-assorbimento in strutture di egual dimensione frattale e numero di particelle variabile. In figura 6.7 si riporta la sezione d'urto di assorbimento (normalizzata alla *cross section* geometrica, $S = \pi a^2$, della singola particella sferica) in funzione della sezione d'urto di scat-

(a) $D=2.1226$ (b) $D=2.1541$ (c) $D=2.1674$ (d) $D=2.1747$ (e) $D=2.1822$ (f) $D=2.1952$ (g) $D=2.2055$ (h) $D=2.2119$

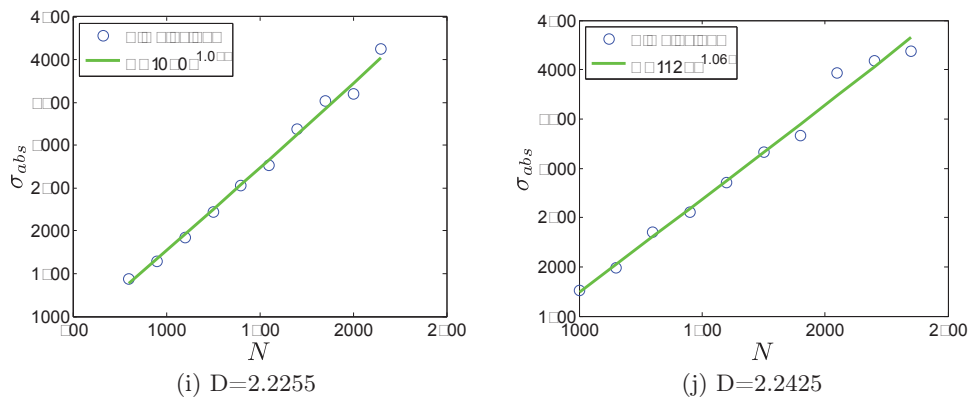
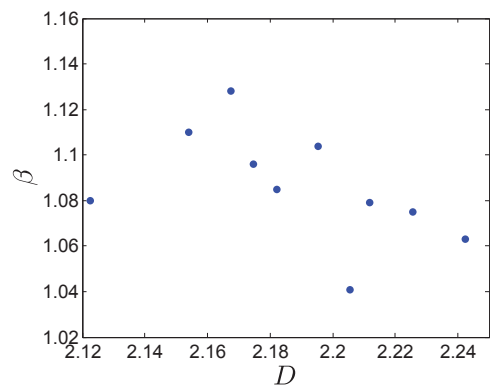
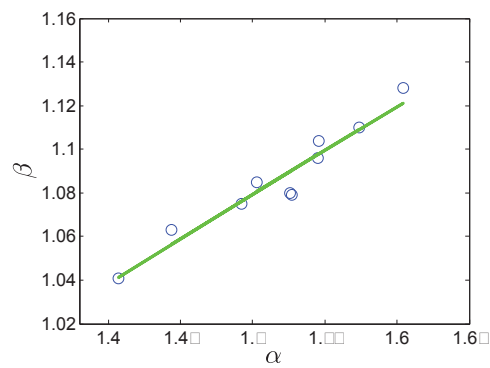


Figura 6.5: Sezione d'urto di assorbimento (in nm^2) in funzione del numero di particelle, a dimensione frattale media fissata.



(a) Esponente β in funzione della dimensione frattale.



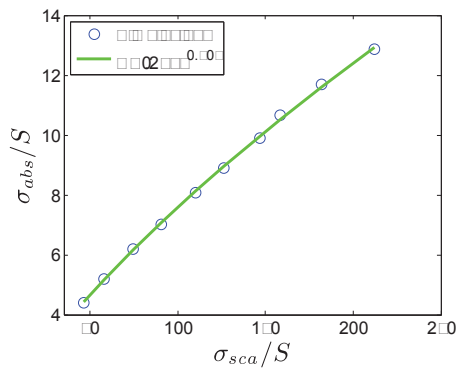
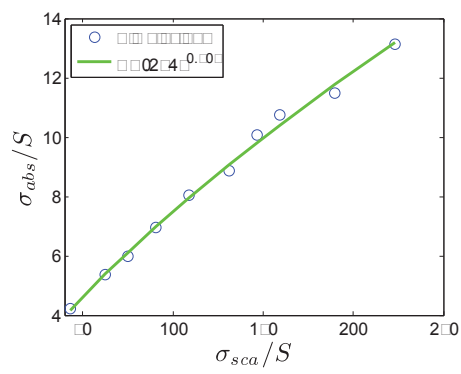
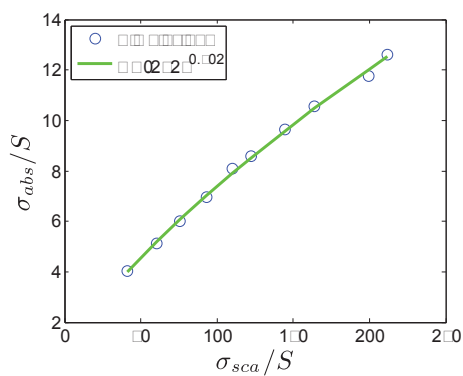
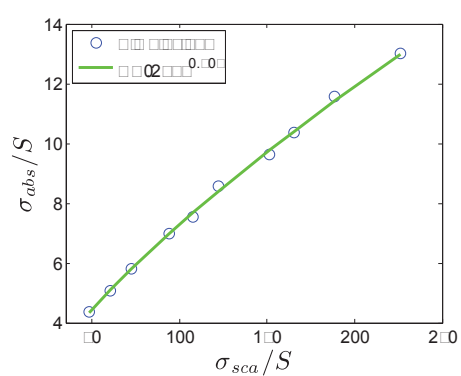
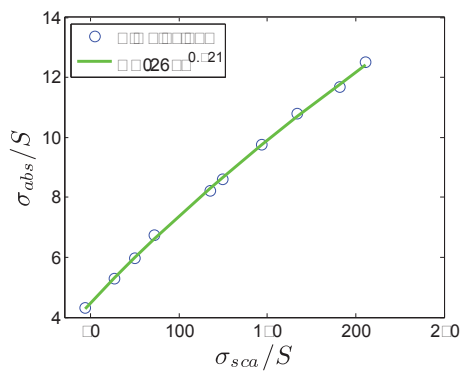
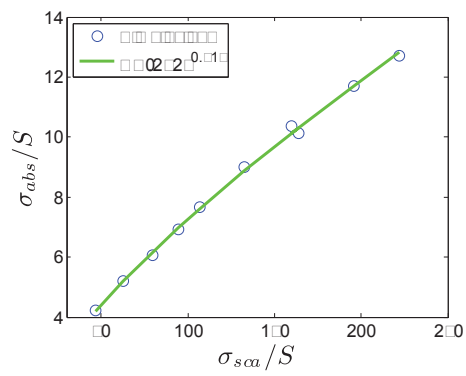
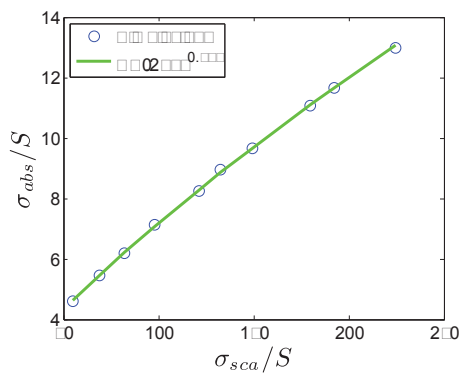
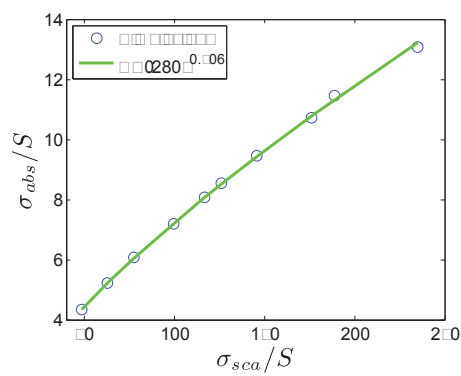
(b) Esponente di assorbimento β in funzione dell'esponente di diffusione α .

Figura 6.6: Grafici riassuntivi del comportamento sperimentale di β .

tering, per diversi valori di dimensione frattale. Notiamo ancora una volta che tra le due grandezze sussiste una relazione di tipo potenza, e che l'esponente caratteristico risulta sempre inferiore all'unità. Quest'ultima osservazione ci porta ad una conclusione interessante: ai fini di migliorare le capacità assorbenti del sistema, non è detto che la strada più efficiente sia incrementare le dimensioni (in termini di numero di particelle) del sistema stesso. Questa, probabilmente, può rivelarsi una buona strategia per aggregati di modeste dimensioni. Tuttavia, per N^5 sufficientemente grande, il vantaggio di un suo ulteriore incremento può diventare intangibile.⁶ Può allora diventare vantaggioso agire sulle caratteristiche morfologiche alla nanoscala, ovvero cercare la configurazione che, a parità di numero di particelle, corrisponda ad una risonanza della sezione d'urto di scattering (vedi figura 6.4). In quest'ultimo aspetto emerge la rilevanza delle caratteristiche morfologiche del sistema su piccola scala (descritte dalla dimensione frattale), che possono anche diventare preponderanti rispetto a quelle su scala più macroscopica (individuate dal numero di particelle che compongono l'aggregato). In ciò abbiamo una conferma di quanto, intuitivamente, ci aspettavamo: la propagazione della luce in materiali nanostrutturati è fortemente influenzata dalle proprietà strutturali alla scala nanometrica.

⁵e quindi per σ_{sca} , visto il legame monotono tra le due quantità, vedi 6.2.2.

⁶Questo ha banalmente a che fare con il fatto che la derivata prima di una funzione del tipo $f(x) = kx^\gamma$ con $\gamma < 1$ è una funzione monotona decrescente.

(a) $D=2.1226$ (b) $D=2.1541$ (c) $D=2.1674$ (d) $D=2.1747$ (e) $D=2.1822$ (f) $D=2.1952$ (g) $D=2.2055$ (h) $D=2.2119$

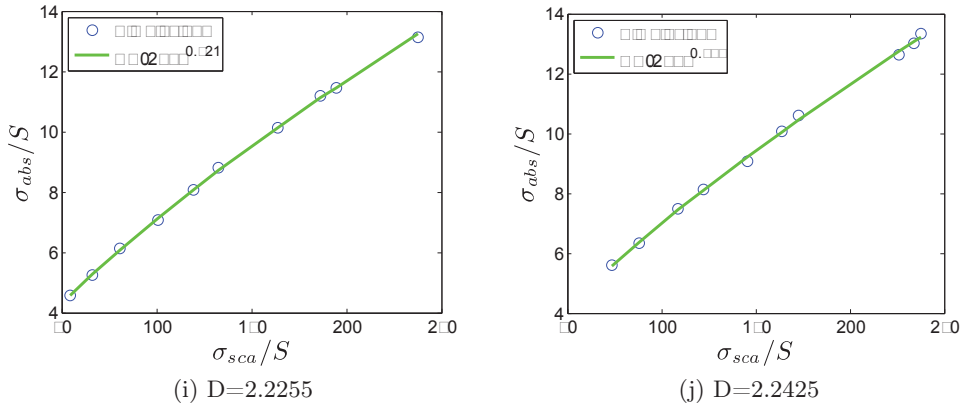


Figura 6.7: Sezione d'urto di assorbimento in funzione della sezione d'urto di scattering (in nm^2), a dimensione frattale media fissata.

6.3 Legame tra parametri ottici e lunghezza d'onda

Avendo discusso con sufficiente dettaglio come il comportamento ottico del sistema sia influenzato dalle sue caratteristiche strutturali —su grande e piccola scala— studiamo ora la dipendenza di alcuni parametri ottici significativi dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. In questo lavoro ci si è limitati a studiare il caso di sistemi investiti da radiazione monocromatica. Questo è il caso più significativo, in quanto radiazione con spettro non monoenergetico (come quella solare) può sempre essere scomposta (secondo Fourier) in una somma di contributi monocromatici elementari. In questa sezione, dunque, analizziamo separatamente il comportamento di ciascuno di essi.

Nel materiale funzionalizzato, l'assorbimento da parte del colorante ha luogo in corrispondenza di un ristretto *range* di frequenze (o, equivalentemente, di lunghezze d'onda), per il quale l'onda esterna induce una transizione tra gli stati vibronici della molecola di *dye*. La posizione del picco di assorbimento dipende dalle proprietà fisiche della molecola e si colloca, nel caso delle molecole funzionalizzanti normalmente usate nelle DSSC, nel *range* del visibile. Ad esempio, nelle simulazioni precedenti abbiamo supposto una risonanza di assorbimento in corrispondenza di $\lambda = 500$ nm. L'assorbimento è trascurabile a frequenze diverse da quella di risonanza: pertanto, fissata la morfologia della struttura e la specie colorante (e, dunque, ϵ_s''), la sezione d'urto di assorbimento risulta finita in corrispondenza della frequenza di risonanza e sostanzialmente nulla altrove. In precedenza abbiamo in diverse situazioni potuto appurare l'importante ruolo dello scattering nell'incentivare i fenomeni di assorbimento. Tale comportamento è indipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente, in quanto quest'ultima gioca qui il ruolo di semplice parametro. E' allora

interessante esaminare l'andamento della sezione d'urto di scattering in funzione della lunghezza d'onda. I risultati che seguono (figura 6.8) sono ottenuti da simulazioni in cui l'onda incide normalmente al campione ed ha fronte d'onda modulato da una funzione gaussiana, centrata in corrispondenza del centro del campione e di deviazione standard $\sigma = \sqrt{S_{beam}/(2\pi \log 2)}$, dove la sezione trasversale del fascio, S_{beam} , è ottenuta riscalandola rispetto all'area superficiale A_{sample} del campione: partendo dai parametri tipici sperimentali, si è assunto $S_{beam} = A_{sample}/30$.

Dai grafici in figura 6.8, si osserva un legame di tipo monotono decrescente tra sezione d'urto di scattering e lunghezza d'onda. I risultati numerici sono efficacemente interpolati da una funzione del tipo $\sigma_{sca} \propto \lambda^{-\gamma}$, dove l'esponente γ è dell'ordine di 4. L'andamento tipo $1/\lambda^4$ è, in effetti, caratteristico della sezione d'urto di diffusione per una particella dielettrica di piccole dimensioni, nel contesto della teoria di Rayleigh (si veda 2.62). Dal momento che l'assunzione alla base del modello di diffusione multipla consiste nel supporre che ciascuna particella si comporti, in accordo con l'approssimazione di Rayleigh, come un singolo dipolo elettrico oscillante eccitato dal campo efficace che agisce su di essa, è ragionevole aspettarsi un comportamento di questo tipo. Gli scostamenti dal valore teorico $\gamma = 4$ sono da attribuirsi alla presenza di interazione mutua tra particelle, che ha l'effetto di disallineare il vettore momento di dipolo rispetto alla direzione del campo elettrico associato all'onda incidente. In questa situazione, la legge $\sigma_{sca} \propto 1/\lambda^4$ è rispettata solo approssimativamente. Si noti inoltre che quest'ultimo andamento sussiste nel solo caso in cui la costante dielettrica della particella dipenda debolmente dalla lunghezza d'onda.

Esaminiamo in ultimo il comportamento dell'*haze factor*. Ricordiamo che questo è un parametro misurabile sperimentalmente, che quantifica l'importanza dei fenomeni di diffusione multipla e, in particolare, la capacità del mezzo di modificare la direzione di propagazione della radiazione rispetto a quella originaria. I grafici in figura 6.10 mostrano che la dipendenza dalla lunghezza d'onda è analoga a quella della sezione d'urto di scattering. Concludiamo che esiste una legge di proporzionalità diretta tra sezione d'urto di scattering e *haze factor*, così come illustrato in figura 6.11. Dal punto di vista fisico, questo risultato ha un significato evidente: tanto più intensi sono gli effetti di scattering, quanto più facilmente la radiazione incidente è rimossa dalla direzione di propagazione originaria (vedi figura 4.9).

Si è mostrato che la sezione d'urto di scattering, per strutture a morfologia fissata, cresce al diminuire della lunghezza d'onda dell'onda esterna. In base a ciò che si è potuto comprendere del legame scattering-assorbimento, se que-

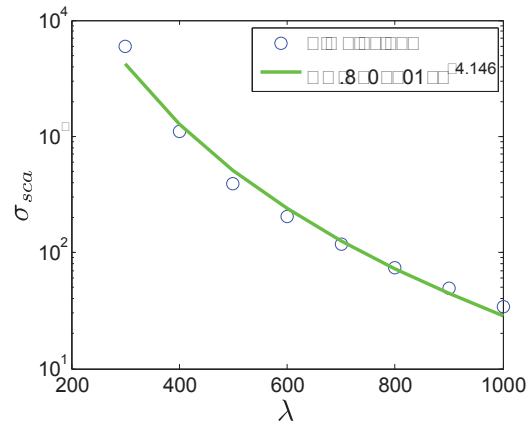
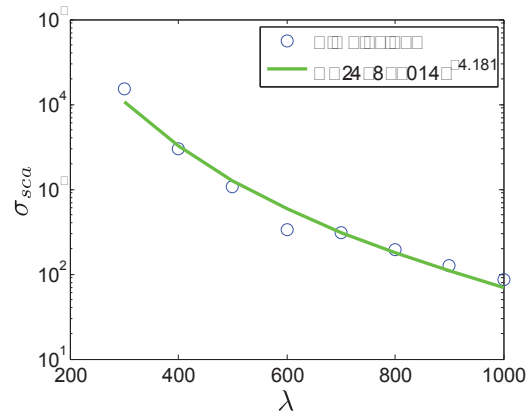
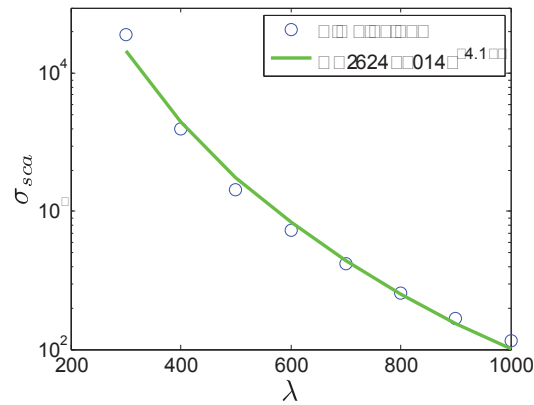
(a) $N=1000$ (b) $N=1500$ (c) $N=2000$

Figura 6.8: Sezione d'urto di scattering (in nm^2) in funzione della lunghezza d'onda (in nm), per tre diverse strutture caratterizzate da numero N di particelle differente.

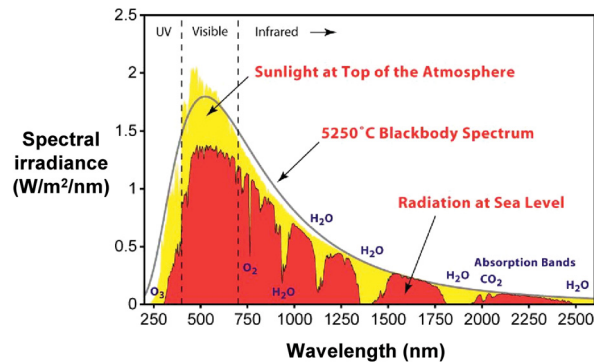


Figura 6.9: Irradianza spettrale della radiazione solare.

st'ultimo, idealmente, fosse presente, in egual entità, indipendentemente dalla lunghezza d'onda,⁷ risulterebbe preponderante ad alte frequenze. Tuttavia, se si suppone che la medesima struttura sia investita da radiazione non monocromatica, che riproduca ad esempio lo spettro in frequenza della radiazione solare (figura 6.9), una grossa frazione di intensità radiante è localizzata nell'intervallo $\lambda = 400 \div 700$ nm. Di qui la scelta, nelle DSSC, di utilizzare una molecola funzionalizzante con risonanza di assorbimento in questa regione dello spettro.

In conclusione, in questo capitolo si sono resi evidenti due fatti:

- il comportamento ottico di un sistema nanostrutturato è fortemente dipendente dalle sue caratteristiche strutturali, sia da quelle su grande scala (ad esempio, il numero totale di particelle che lo compongono), sia da quelle su piccola scala (dimensione frattale);
- parametri integrali che descrivono caratteristiche ottiche differenti (assorbimento, scattering) sono tra loro correlati, ed in particolare l'assorbimento risulta tanto più marcato, quanto più sono intensi gli effetti di diffusione multipla.

⁷Ciò equivale ad affermare che ϵ_s'' sia indipendente dalla frequenza.

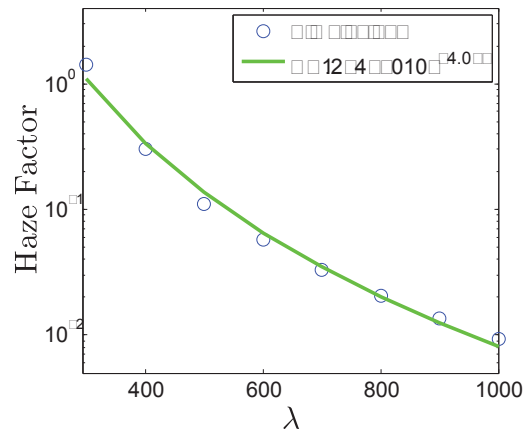
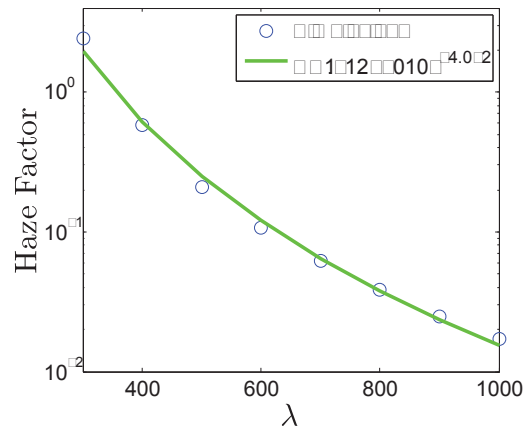
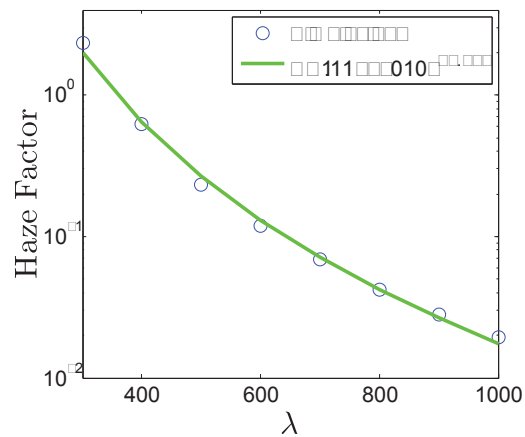
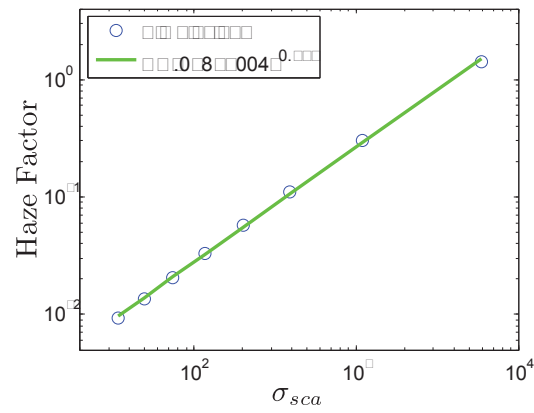
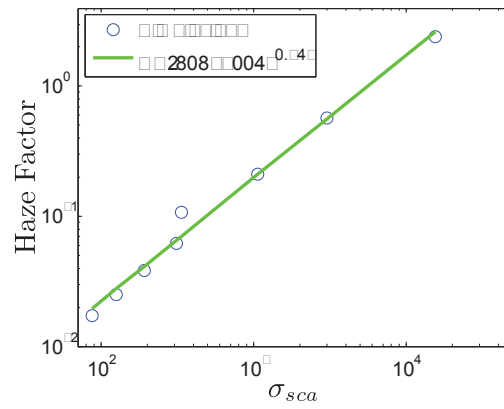
(a) $N=1000$ (b) $N=1500$ (c) $N=2000$

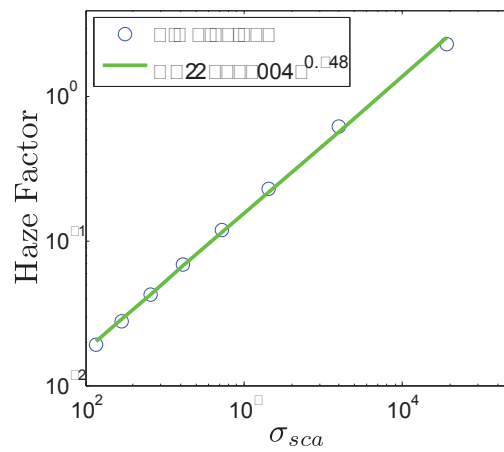
Figura 6.10: *Haze factor* in funzione della lunghezza d'onda (in nm), per tre diverse strutture caratterizzate da numero N di particelle diverse.



(a) N=1000



(b) N=1500



(c) N=2000

Figura 6.11: *Haze factor* in funzione della sezione d'urto di scattering (in nm²), per tre diverse strutture caratterizzate da numero N di particelle differenti.

Capitolo 7

Conclusioni e prospettive future

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo principale lo sviluppo di un modello teorico che, a partire dalle leggi fondamentali dell'elettromagnetismo, descriva la propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo granulare costituito da nanoparticelle dielettriche. Ciò che ha originariamente motivato questo tipo di studio è la necessità di poter prevedere, dal punto di vista teorico, il comportamento ottico di materiali nanostrutturati ad organizzazione gerarchica multiscala [1], potenzialmente anche allo scopo di guidare l'attività sperimentale verso la fabbricazione di materiali con caratteristiche ottiche volute.

Nel percorso che ha portato alla definizione del modello elettromagnetico, ci si è imbattuti nelle seguenti principali questioni:

- rappresentazione delle proprietà diffondenti del materiale per mezzo di una distribuzione discreta di dipoli elettrici oscillanti —giustificata dalla natura discreta della struttura— alla luce dell'approssimazione di Rayleigh; la tecnica fu già proposta in [5] relativamente ad un mezzo continuo (senza, tuttavia, far riferimento alla teoria di Rayleigh). Il modello permette di descrivere in modo naturale effetti di scattering multiplo e di campo vicino;
- introduzione di un'operazione di media di campo sul volume di ogni nanoparticella, allo scopo di tener conto delle disuniformità di campo indotte dalla presenza di particelle circostanti; l'approssimazione di Rayleigh è applicata al campo medio così ottenuto, che assume il ruolo di campo eccitante efficace. Allo scopo di limitare i tempi di calcolo, la media è effettuata solo quando necessario (vedi 4.2.1), mentre in caso contrario si assume, quale campo efficace, quello valutato in corrispondenza del centro della particella considerata;

- modellazione degli effetti di assorbimento, localizzati sulla superficie delle nanoparticelle, in vista della simulazione della propagazione di luce in materiali funzionalizzati, potenzialmente impiegabili per lo sviluppo di DSSC;
- considerazioni sul raggiungimento della convergenza della procedura iterativa per il calcolo autoconsistente dei dipoli; introduzione di un metodo standard per lo smorzamento di eventuali oscillazioni attorno alla soluzione finale;
- individuazione e definizione di parametri significativi del comportamento ottico complessivo del mezzo.

L'algoritmo di calcolo sviluppato è stato in seguito implementato in linguaggio MATLAB, prestando particolare cura al fatto che la struttura del programma minimizzasse l'occupazione di memoria fisica quando in esecuzione.

La seconda direzione in cui si è sviluppato questo lavoro ha riguardato la simulazione della crescita di nanostrutture gerarchiche ad elevata porosità, che imitassero le caratteristiche morfologiche e strutturali dei campioni sintetizzati in laboratorio (figura 4.1). In particolare, si sono affrontati i seguenti punti:

- individuazione di un modello di crescita adatto a descrivere la fenomenologia del processo di deposizione reale: adattamento del modello di deposizione balistica, ampiamente studiato in letteratura, al caso specifico di interesse;
- descrizione quantitativa della morfologia della struttura mediante i metodi della geometria frattale.

Infine, nell'ultima parte del lavoro si sono presentati risultati originali, in parte giustificati alla luce della teoria analitica approssimata proposta in [6], riguardanti il comportamento di parametri ottici integrali, cercando di mettere in risalto la relazione con le proprietà morfologiche del mezzo diffondente.

In conclusione, questo lavoro fornisce uno strumento testato per il calcolo numerico delle proprietà ottiche di un mezzo granulare dielettrico, descrivendo in modo accurato gli effetti di scattering multiplo. Rende possibile la rappresentazione grafica delle diverse componenti del campo elettromagnetico diffuso e la determinazione di parametri globali (sezioni d'urto ed *haze factor*) che caratterizzano l'ottica del sistema. E' in grado di simulare, in tempi ragionevoli, sistemi costituiti da qualche migliaio di particelle.

D'altra parte, proprio a causa dei tempi di calcolo, è stato finora impossibile trattare sistemi di dimensioni anche solo paragonabili a quelle reali. Uno dei

potenziali sviluppi di questo lavoro potrebbe riguardare proprio l'ottimizzazione dei tempi di calcolo, ad esempio ripensando la struttura del programma al fine di renderla più adatta all'utilizzo di tecniche di *parallelizzazione*. Alternativamente, individuare un metodo numerico adeguato per la risoluzione del problema sotto forma di sistema lineare (a cui si è accennato in 4.5) potrebbe rivelarsi una buona possibilità sia in direzione della riduzione dei tempi, sia come strumento di calcolo alternativo. Infine, in linea di principio, il problema può essere risolto ricorrendo alle tecniche risolutive tipiche dell'analisi numerica per PDE: si risolvono numericamente le equazioni di Maxwell, descrivendo le proprietà del mezzo diffondente attraverso una funzione dielettrica dipendente dalla posizione.

Per quanto riguarda la modellazione del materiale, alternativamente alla strada già percorsa, la sua struttura può essere ricostruita mediante elaborazione di dati sperimentali, presenti in letteratura, provenienti da tomografia di nanostrutture gerarchiche reali. Peraltro, il confronto con questi dati può risultare utile per individuare i valori più adatti per i parametri che definiscono il modello di deposizione, al fine di rendere la morfologia della struttura ottenuta mediante simulazione quanto più possibile vicina a quella reale.

Infine, il legame tra proprietà ottiche e morfologiche del materiale può essere ulteriormente investigato prendendo in esame sistemi di dimensioni che si avvicinino a quelle reali (anche in virtù dell'eventuale riduzione dei tempi di calcolo), ed individuando quindi nuovi parametri morfologici che caratterizzino in modo significativo la struttura studiata. Peraltro, ciò permetterebbe di porre a confronto i risultati delle simulazioni con i dati sperimentali ottenuti da misure ottiche.

Appendice A

Listati dei programmi MATLAB

Nel seguito si riportano i listati dei principali programmi sviluppati in linguaggio MATLAB nell'ambito del lavoro di tesi.

A.1 Calcolo iterativo della distribuzione di dipoli

Programma per il calcolo iterativo della distribuzione di dipoli con il metodo descritto al paragrafo 4.2 e delle sezioni d'urto di estinzione, scattering ed assorbimento. La distribuzione dei centri delle sfere è generata mediante una routine esterna. La rappresentazione dei campi si può ottenere richiamando opportune routine riportate più avanti.

```
tic
close all; clear; clc;
% parametri fisici
l=500; % lunghezza d'onda campo incidente, nm
k0=2*pi/l; % modulo vettore d'onda campo incidente
a=10; % raggio nanoparticella
eps=5.8; % costante dielettrica particella bulk
delta=0.1; % spessore guscio sferico assorbente
eps1=1+3*i; % costante dielettrica guscio sferico
f=a^3/(a+delta)^3;
% polarizzabilità totale (sfera + guscio sferico)
alpha=(3/(4*pi))*(eps1-1)*(eps+2*eps1)
      +f*(eps-eps1)*(1+2*eps1)/((eps1+2)*(eps+2*eps1)
      +f*(2*eps1-2)*(eps-eps1));
V=4/3*pi*(a+delta)^3;
% distribuzione centri nanoparticelle
[N,rp,th]=ballistic_film(a0);
% griglia per calcolo campo efficace
lim=2; % d_max, in unità di a0
```

```

% costruisce la griglia solo se lim≠0
if lim≠0,
    [r,N0,c]=gridsph(a0,N,rp);
end
% massima differenza relativa tra campi a due iterate successive, a
% convergenza ottenuta
epsilon=1e-3;
sph1=10; % numero sfera di controllo convergenza
% onda incidente
k=[0;0;k0]; % vettore d'onda, propagazione lungo z
e0=[1;0;0]; % ampiezza, polarizzazione lungo x
% parametri geometrici fascio gaussiano
x0=(min(rp(1,:))+max(rp(1,:)))/2; % coordinate centro fascio
y0=(min(rp(2,:))+max(rp(2,:)))/2;
lx=abs(min(rp(1,:))-max(rp(1,:)))+2*a0;
ly=abs(min(rp(2,:))-max(rp(2,:)))+2*a0;
Asample=lx*ly; % area superficiale campione
Sbeam=Asample/30; % sezione fascio
sigma=(Sbeam/(2*pi*log(2)))^(1/2);
fwhm=2*(2*log(2))^(1/2)*sigma; % fwhm fascio gaussiano
% valutazione campo elettrico incidente
if lim≠0,
    for tt=1:N0,
        % onda piana
        E0(:,tt)=e0*exp(i*dot(k,r(:,tt)));
        % fascio gaussiano (alternativa all'onda piana)
%         E0(:,tt)=e0*exp(i*dot(k,r(:,tt)))
%         *exp(-1/(2*sigma^2)*((r(1,tt)-x0)^2+(r(2,tt)-y0)^2));
    end
else % valuta il campo incidente nel solo centro delle sfere
    for np=1:N,
        % onda piana
        E0(:,np)=e0*exp(i*dot(k,rp(:,np)));
        % fascio gaussiano (alternativa all'onda piana)
%         E0(:,np)=e0*exp(i*dot(k,rp(:,np)))
%         *exp(-1/(2*sigma^2)
%         *((rp(1,np)-x0)^2+(rp(2,np)-y0)^2));
    end
end
% assegnazione etichette identificazione sfera (lab=np=1,...,N)
if lim≠0,
    lab=zeros(1,N0);
    for np=1:N,
        for tt=1:N0,
            if norm(r(:,tt)-rp(:,np))≤a0,
                lab(tt)=np;
            end
        end
    end

```

```

        end
    end
end
% media del campo eccitante sul volume di ciascuna sfera
sumE=zeros(3,N);
if lim≠0,
    for tt=1:N0,
        sumE(:,lab(tt))=sumE(:,lab(tt))+E0(:,tt);
    end
else
    c=1;
    for np=1:N,
        sumE(:,np)=E0(:,np);
    end
end
clear E0
avE=sumE/c;
% inizializza i valori di avE0 e avE1, che serviranno per introdurre
% lo smorzamento a ciascuna iterazione
avE0=avE;
avE1=avE;
% memorizza il valore del campo incidente per la sfera di controllo
Esph1(:,1)=avE1(:,sph1);
% inizializza differenza relativa tra campi a iterate successive
d=1;
ord=0; % ordine di scattering
while d>epsilon,
    clc
    ord=ord+1,d
    % momento di dipolo elettrico eccitato dal campo efficace
    % in ogni sfera
    clear p
    for np=1:N,
        p(:,np)=V*alfa*avE(:,np);
    end
    clear avEss Es1 sumEs1 avEs1 avEs2 avE
    Ec=zeros(3,N,N);
    % valutazione campo efficace nel generico punto tt appartenente
    % alla sfera npp dovuto al campo diffuso da tutte le sfere np≠npp
    if lim≠0,
        Es1=zeros(3,N0);
        for np=1:N,
            for tt=1:N0,
                if lab(tt)≠np,
                    clear Rs Rsm ns
                    Rs=rp(:,lab(tt))-rp(:,np); Rsm=norm(Rs);
                    ns=Rs/Rsm;
                end
            end
        end
    end
end

```

```

% contributo delle sfere prime vicine
if Rsm<lim*a0,
    clear R Rm n
    R=r(:,tt)-rp(:,np); Rm=norm(R); n=R/Rm;
    % contributo far-field
    FF=k0^2*cross(cross(n,p(:,np)),n)
        *exp(i*k0*Rm)/Rm;
    % contributo near- e mid-field
    NF=(3*n*dot(n,p(:,np))-p(:,np))
        *(1/Rm^3-i*k0/Rm^2)*exp(i*k0*Rm);
    % campo totale diffuso nel punto tt
    Es1(:,tt)=Es1(:,tt)+FF+NF;
% contributo delle sfere lontane
elseif Rsm>lim*a0 && norm(Ec(:,lab(tt),np))==0,
    FF=k0^2*cross(cross(ns,p(:,np)),ns)
        *exp(i*k0*Rsm)/Rsm;
    NF=(3*ns*dot(ns,p(:,np))-p(:,np))
        *(1/Rsm^3-i*k0/Rsm^2)*exp(i*k0*Rsm);
    Ec(:,lab(tt),np)=ff+nf;
end
end
end
end
% Valutazione campo efficace agente sulla generica sfera np dovuto
% al campo diffuso da tutte le sfere npp≠np (solo se lim=0)
else
    for np=1:N,
        for npp=1:N,
            if npp≠np,
                R=rp(:,np)-rp(:,npp); Rm=norm(R); n=R/Rm;
                ff=k0^2*cross(cross(n,p(:,npp)),n)
                    *exp(i*k0*Rm)/Rm;
                nf=(3*n*dot(n,p(:,npp))-p(:,npp))
                    *(1/Rm^3-i*k0/Rm^2)*exp(i*k0*Rm);
                % campo diffuso dalla sfera npp e agente su np
                Ec(:,np,npp)=ff+nf;
            end
        end
    end
end
sumEs1=zeros(3,N); avEs1=zeros(3,N);
if lim≠0,
    for tt=1:N0,
        sumEs1(:,lab(tt))=sumEs1(:,lab(tt))+Es1(:,tt);
    end
    avEs1=sumEs1/c;
end

```



```

avEs2=zeros(3,N);
for np=1:N,
    for npp=1:N,
        avEs2(:,np)=avEs2(:,np)+Ec(:,np,npp);
    end
end
% campo efficace totale
for np=1:N,
    avE(:,np)=avE0(:,np)+avEs1(:,np)+avEs2(:,np);
end
avE2=avE;
% variazione relativa campo efficace nella sfera di controllo,
% tra l'iterazione corrente e la precedente
d=norm(avE1(:,sph1)-avE2(:,sph1))/norm(avE1(:,sph1));
% ridefinizione campo efficace
beta=0.5;
for np=1:N,
    avE(:,np)=beta*avE1(:,np)+(1-beta)*avE2(:,np);
end
% memorizzazione campo efficace sfera di controllo all'iterata corrente
E sph1(:,ord)=avE2(:,sph1);
clear avE1
avE1=avE2;
clear avE2
end
toc
% calcolo delle sezioni d'urto
for np=1:N,
    % valutazione onda incidente nel centro delle particelle (onda piana)
    E00(:,np)=e0*exp(i*dot(k,rp(:,np)));
    % valutazione onda incidente nel centro delle particelle
    % (fascio gaussiano)
    % E00(:,np)=e0*exp(i*dot(k,rp(:,np)))
    % *exp(-1/(2*sigma^2)*((rp(1,np)-x0)^2+(rp(2,np)-y0)^2));
end
for np=1:N,
    % sezione d'urto di estinzione particella np
    Cext(np)=(4*pi*k0/(norm(e0))^2)*imag(sum(conj(E00(:,np)).*p(:,np)));
    % sezione d'urto di assorbimento particella np
    Cabs(np)=(4*pi*k0/(norm(e0))^2)
        *imag(sum(p(:,np).*conj(p(:,np)))/conj(V*alfa));
end
Cext=sum(Cext) %sezione d'urto di estinzione aggregato
Cabs=sum(Cabs) %sezione d'urto di assorbimento aggregato
Csca=Cext-Cabs %sezione d'urto di scattering aggregato

```

A.2 Generazione griglia di punti per calcolo del campo medio

```

function [r,N0,c]=gridsph(a0,N,rp)
lrr=1; lt=2; lp=5;
% genera coordinate punti griglia
[rr,Theta,Phi,w]=spherequad(lrr,lt,lp,a0);
N0=0;
c=11; % numero punti totali griglia
for hh=2:c,
    Rp(:,1)=zeros(3,1);
    Rp(:,hh)=[rr(hh-1)*sin(Theta(hh-1))*cos(Phi(hh-1));
              rr(hh-1)*sin(Theta(hh-1))*sin(Phi(hh-1));
              rr(hh-1)*cos(Theta(hh-1))];
end
% assegna ad ogni sfera una griglia identica
for np=1:N,
    for hh=1:c,
        N0=N0+1; % numero totale di punti griglia nel sistema
        r(:,N0)=rp(:,np)+Rp(:,hh);
    end
end

```

A.3 Rappresentazione grafica del campo elettromagnetico

L'aggiunta della seguente stringa al codice A.1 permette la visualizzazione del campo elettrico finale:

```

[n1,intx,inty,intz,xx,yy,zz,Rm1,lab1]=fieldgrid(rp,a0,N);
Ef=Efieldplot(n1,intx,inty,intz,xx,yy,zz,Rm1,
              lab1,N,p,avE,Esph1,e0,k0,ord,sigma,x0,y0);

```

Routine per la costruzione di una griglia di punti sul piano di rappresentazione (qui scelto ortogonale all'asse della struttura, diretto come z)

```

function [n1,intx,inty,intz,xx,yy,zz,Rm1,lab1]=fieldgrid(rp,a0,N)
% discretizzazione asse x piano rappresentazione
intx=100;
xx=linspace(min(rp(1,:))-2*a0-rand,max(rp(1,:))+2*a0,intx);

```

```

% discretizzazione asse y piano rappresentazione
inty=100;
yy=linspace(min(rp(2,:))-2*a0-rand,max(rp(2,:))+2*a0,inty);
% quota z
intz=1;
zz=min(rp(3,:))-2*a0;
% costruzione vettori posizione punti del piano rappresentazione
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            r1(:,X,Y,Z)=[xx(X);yy(Y);zz(Z)];
        end
    end
end
% costruzione versori per ogni punto del piano e per ogni particella
Rm1=zeros(intx,inty,intz,N);
for np=1:N,
    for X=1:intx,
        for Y=1:inty,
            for Z=1:intz,
                R1(:,X,Y,Z,np)=r1(:,X,Y,Z)-rp(:,np);
                Rm1(X,Y,Z,np)=norm(R1(:,X,Y,Z,np));
                n1(:,X,Y,Z,np)=R1(:,X,Y,Z,np)/Rm1(X,Y,Z,np);
            end
        end
    end
end
%assegnazione etichetta ai punti del piano
lab1=zeros(intx,inty,intz);
for np=1:N,
    for X=1:intx,
        for Y=1:inty,
            for Z=1:intz,
                if Rm1(X,Y,Z,np)<=a0,
                    lab1(X,Y,Z)=np;
                end
            end
        end
    end
end
end

```

Routine per la rappresentazione del campo elettrico finale sul piano selezionato precedentemente

```

function Ef=Efieldplot(n1,intx,inty,intz,xx,yy,zz,Rm1,
                        lab1,N,p,avE,Esph1,e0,k0,ord,sigma,x0,y0)
% valutazione campo eccitante su piano di rappresentazione
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            % onda piana
            E01(:,X,Y,Z)=e0*exp(i*k0*zz(Z));
            % fascio gaussiano (alternativa all'onda piana)
            %
            E01(:,X,Y,Z)=e0*exp(i*k0*zz(Z))
            %
            *exp(-1/(2*sigma^2)
            %
            *((xx(X)-x0)^2+(yy(Y)-y0)^2));
        end
    end
end
% campo elettrico diffuso valutato su piano di rappresentazione
Es1=zeros(3,intx,inty,intz);
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            for np=1:N,
                FF1(:,X,Y,Z,np)=k0^2*cross(cross(n1(:,X,Y,Z,np),p(:,np)),
                    n1(:,X,Y,Z,np))
                    *exp(i*k0*Rm1(X,Y,Z,np))/Rm1(X,Y,Z,np);
                NF1(:,X,Y,Z,np)=(3*n1(:,X,Y,Z,np)
                    *dot(n1(:,X,Y,Z,np),p(:,np))-p(:,np))
                    *(1/Rm1(X,Y,Z,np)^3-i*k0/Rm1(X,Y,Z,np)^2)
                    *exp(i*k0*Rm1(X,Y,Z,np));
                Es1(:,X,Y,Z)=Es1(:,X,Y,Z)+FF1(:,X,Y,Z,np)+NF1(:,X,Y,Z,np);
            end
        end
    end
end
% campo elettrico finale valutato su piano di rappresentazione (vuoto)
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            E1(:,X,Y,Z)=E01(:,X,Y,Z)+Es1(:,X,Y,Z);
        end
    end
end
% campo elettrico finale valutato su piano di rappresentazione
% (in presenza di materia)

```

```

for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            if lab1(X,Y,Z)==0,
                Ef(:,X,Y,Z)=E1(:,X,Y,Z);
            else
                Ef(:,X,Y,Z)=3/(eps+2)*avE(:,lab1(X,Y,Z));
            end
        end
    end
end
% rappresentazione grafica
Ex=zeros(inty,intz);
Ey=zeros(inty,intz);
Ez=zeros(inty,intz);
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            Ex(Y,X)=real(Ef(1,X,Y,Z)); %componente x campo totale
            Ey(Y,X)=real(Ef(2,X,Y,Z)); %componente y campo totale
            Ez(Y,X)=real(Ef(3,X,Y,Z)); %componente z campo totale
        end
    end
end
figure
surface(xx,yy,Ex); shading flat; axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;
figure
nl=100;
contour(xx,yy,Ex,nl); axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;
figure
surface(xx,yy,Ey); shading flat; axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on
figure
contour(xx,yy,Ey,nl); axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;
figure
surface(xx,yy,Ez); shading flat; axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on
figure
contour(xx,yy,Ez,nl); axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;

% rappresentazione componente polarizzata campo elettrico efficace agente
% su particella di controllo, in funzione dell'ordine di scattering
nn=0:1:ord-1;

```

```
figure(9)
plot(nn,real(Esph(1,:)));
```

Routine per la rappresentazione del campo magnetico finale sul piano selezionato precedentemente

```
function Bf=Bfieldplot(intx,inty,intz,N,p,k0,n1,xx,yy,zz,Rm1,lab1)
b0=cross(k/k0,e0);
if
    for tt=1:N0,
        % onda piana
        B0(:,tt)=b0*exp(i*k0*r(3,tt));
        % fascio gaussiano (alternativa all'onda piana)
        % B0(:,tt)=b0*exp(i*k0*r(3,tt))
        % exp(-1/(2*sigma^2)
        % *(r(1,tt)-x0)^2+(r(2,tt)-y0)^2));
    end
sumB0=zeros(3,N);
for tt=1:N0,
    sumB0(:,lab(tt))=sumB0(:,lab(tt))+B0(:,tt);
end
avB0=sumB0/c;
% campo magnetico diffuso
Bc=zeros(3,N,N);
Bs1=zeros(3,N0);
for np=1:N,
    for tt=1:N0,
        if lab(tt)~=np,
            clear Rs Rsm ns
            Rs=rp(:,lab(tt))-rp(:,np);
            Rsm=norm(Rs); ns=Rs/Rsm;
            if Rsm<lim*a0,
                B(:,tt,np)=i*k0*cross(p(:,np),n(:,tt,np))
                    *(i*k0/Rm(tt,np)-1/(Rm(tt,np))^2)
                    *exp(i*k0*Rm(tt,np));
                Bs1(:,tt)=Bs1(:,tt)+B(:,tt,np);
            elseif Rsm>lim*a0 && norm(Bc(:,lab(tt),np))==0,
                Bc(:,lab(tt),np)=i*k0*cross(p(:,np),ns)
                    *(i*k0/Rsm-1/Rsm^2)*exp(i*k0*Rsm);
            end
        end
    end
end
sumBs1=zeros(3,N);
for tt=1:N0,
    sumBs1(:,lab(tt))=sumBs1(:,lab(tt))+Bs1(:,tt);
```

```

end
avBs1=sumBs1/c;
avBs2=zeros(3,N);
for np=1:N,
    for npp=1:N,
        avBs2(:,np)=avBs2(:,np)+Bc(:,np,npp);
    end
end
for np=1:N,
    avB(:,np)=avB0(:,np)+avBs1(:,np)+avBs2(:,np);
end
% valutazione campo eccitante su piano di rappresentazione
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            B01(:,X,Y,Z)=b0*exp(i*k0*zz(Z));
        end
    end
end
% campo elettrico diffuso valutato su piano di rappresentazione
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            Bs11(:,X,Y,Z)=[0;0;0];
        end
    end
end
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            for np=1:N,
                BB1(:,X,Y,Z,np)=i*k0*cross(p(:,np),n1(:,X,Y,Z,np))
                    *(i*k0/Rm1(X,Y,Z,np)
                    -1/(Rm1(X,Y,Z,np))^2
                    *exp(i*k0*Rm1(X,Y,Z,np)));
                Bs11(:,X,Y,Z)=Bs11(:,X,Y,Z)+BB1(:,X,Y,Z,np);
            end
        end
    end
end
% campo magnetico totale valutato su piano di rappresentazione (vuoto)
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            B1(:,X,Y,Z)=B01(:,X,Y,Z)+Bs11(:,X,Y,Z);
        end
    end
end

```

```

end
% campo elettrico finale valutato su piano di rappresentazione
% (in presenza di materia)
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            if labl(X,Y,Z)==0,
                Bf(:,X,Y,Z)=Bl(:,X,Y,Z);
            else
                Bf(:,X,Y,Z)=avB(:,labl(X,Y,Z));
            end
        end
    end
end
end
% rappresentazione grafica
Bx=zeros(inty,intx);
By=zeros(inty,intx);
Bz=zeros(inty,intx);
for X=1:intx,
    for Y=1:inty,
        for Z=1:intz,
            Bx(Y,X)=real(Bf(1,X,Y,Z)); %componente x campo totale
            By(Y,X)=real(Bf(2,X,Y,Z)); %componente y campo totale
            Bz(Y,X)=real(Bf(3,X,Y,Z)); %componente z campo totale
        end
    end
end
end
figure
surface(xx,yy,Bx); shading flat; axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;
figure
nl=100;
contour(xx,yy,Bx,nl); axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;
figure
surface(xx,yy,By); shading flat; axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;
figure
contour(xx,yy,By,nl); axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;
figure
surface(xx,yy,Bz); shading flat; axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;
figure
contour(xx,yy,Bz,nl); axis tight
xlabel('x'); ylabel('y'); grid on;

```


A.4 Calcolo *haze factor*

L'esecuzione delle seguenti righe di codice permette la determinazione dell'*haze factor*:

```
% parametri geometrici sfera integratrice
Rsph=7.5*Afilm^(1/2);
x1=(max(rp(1,:))+min(rp(1,:)))/2; y1=(max(rp(2,:))+min(rp(2,:)))/2;
z1=min(rp(3,:))-10*a0+Rsph;
Rc=[x1;y1;z1];
% intensità diffusa
Idiff=diffuse_int(Rsph,Rc,sigma,x0,y0,N,p,e0,k0,k,rp,Afilm);
% intensità trasmessa
Itrans=transmitted_int(Rsph,Rc,sigma,x0,y0,N,p,e0,k0,k,rp,Afilm);
% haze factor
T=Idiff/(Itrans+Idiff)*100
```

Routine per il calcolo dell'intensità diffusa

```
function Idiff=diffuse_int(Rsph,Rc,sigma,x0,y0,N,p,e0,k0,k,rp,Afilm)
% definizione apertura sfera integratrice, in direzione forward,
% per calcolo intensità diffusa
Aap=(pi*12.5^2/100)*Afilm; Rap=(Aap/pi)^(1/2);
h=Rsph-(Rsph^2-Rap^2)^(1/2); thlim=acos((Rsph-h)/Rsph)*360/(2*pi);
Aaps=2*pi*Rsph*h;
phi1=0:30:360-30; dphi=(phi1(2)-phi1(1))*2*pi/360;
thetal=linspace(thlim,180-thlim,50); dtheta=(thetal(2)-thetal(1))*2*pi/360;
tt=0;
for phi0=phi1,
    for theta0=thetal,
        tt=tt+1;
        theta=theta0*2*pi/360; phi=phi0*2*pi/360;
        dP(tt)=detector(Rsph,Rc,theta,phi,dtheta,dphi,
            sigma,x0,y0,N,p,e0,k0,k,rp);
    end
end
Asph=4*pi*Rsph^2-2*Aaps;
% intensità diffusa
Idiff=sum(dP)/Asph;
```

Routine per il calcolo dell'intensità trasmessa

```

function Itrans=transmitted_int (Rsph,Rc,sigma,x0,y0,N,p,e0,k0,k,rp,Afilm)
% caratteristiche geometriche rivelatore per intensità trasmessa
Aap=(pi*12.5^2/100)*Afilm; Rap=(Aap/pi)^(1/2);
h=Rsph-(Rsph^2-Rap^2)^(1/2); thlim=acos((Rsph-h)/Rsph)*360/(2*pi);
phi1=0:30:360-30; dphi=(phi1(2)-phi1(1))*2*pi/360;
thetal=linspace(0,thlim,50); dtheta=(thetal(2)-thetal(1))*2*pi/360;
tt=0;
for phi0=phi1,
    for theta0=thetal,
        tt=tt+1;
        theta=theta0*2*pi/360; phi=phi0*2*pi/360;
        dP(tt)=detector_transmitted(Rsph,Rc,theta,phi,dtheta,dphi,
            sigma,x0,y0,N,p,e0,k0,k,rp);
    end
end
% intensità trasmessa
Itrans=sum(dP)/Aap;

```

Rivelatore

```

function dP=detector_diffuse(Rsph,Rc,theta,phi,dtheta,dphi,
    sigma,x0,y0,N,p,e0,k0,k,rp)
% posizione rivelatore
Thetal=0; Phi1=90; Theta=Thetal*2*pi/360; Phi=Phi1*2*pi/360;
r2=[Rsph*sin(Theta)*cos(Phi);Rsph*sin(Theta)*sin(Phi);Rsph*cos(Theta)];
R=[cos(phi)*cos(theta) sin(phi) -sin(theta)*cos(phi);
    -cos(theta)*sin(phi) cos(phi) sin(theta)*sin(phi);
    sin(theta) 0 cos(theta)];
r1=R*r2+Rc;
% campo elettrico
dP=0
Rm1=zeros(N);
for np=1:N,
    R1(:,np)=r1-rp(:,np);
    Rm1(np)=norm(R1(:,np));
    n1(:,np)=R1(:,np)/Rm1(np);
end
E0=e0*exp(i*k0*r1(3))*exp(-1/(2*sigma^2)*((r1(1)-x0)^2+(r1(2)-y0)^2));
Es=zeros(3,1);
for np=1:N,
    FF(:,np)=k0^2*cross(cross(n1(:,np),p(:,np)),n1(:,np))
        *exp(i*k0*Rm1(np))/Rm1(np);
    NF(:,np)=(3*n1(:,np)*dot(n1(:,np),p(:,np))-p(:,np))

```

```

        * (1/Rm1 (np) ^3-i*k0/Rm1 (np) ^2) *exp (i*k0*Rm1 (np) );
    Es=Es+FF (:, np) +NF (:, np) ;
end
E=E0+Es;
% campo magnetico
b0=cross (k/k0, e0) ;
B0=b0*exp (i*k0*r1 (3) ) *exp (-1/ (2*sigma^2) * ((r1 (1) -x0) ^2+ (r1 (2) -y0) ^2) );
Bs=zeros (3, 1) ;
for np=1:N,
    BB (:, np) =k0^2*cross (n1 (:, np) , p (:, np) )
        *exp (i*k0*Rm1 (np) -1/ (Rm1 (np) ) ^2) /Rm1 (np) ;
    Bs=Bs+BB (:, np) ;
end
B=B0+Bs;
cc=3*10^8; % velocità della luce (m/s)
% vettore di Poynting
S=cc/ (8*pi) *real (cross (E, conj (B) ) );
% potenza elettromagnetica che attraversa la sezione del rivelatore
dP=dot (S, (r1-Rc) /norm (r1-Rc) ) *Rsph^2*sin (theta) *dtheta*dphi;

```

A.5 Deposizione balistica di particelle sferiche su una superficie

```

function [Ns, rp, th]=ballistic_film(a0)
% probabilità di sticking laterale e verticale
p_l=0.2;
p_v=1;
d=2*a0/sqrt (3) ;
% dimensione reticolo (in unità di d)
Lx=100; Ly=100;
% numero di particelle da depositare
Nmax=1500;
h=zeros (Lx, Ly) ;
% una particella seme
h (fix (Ly/2) , fix (Lx/2) ) =d/2;
rp (:, 1) =[d*fix (Lx/2) -d/2; d*fix (Ly/2) -d/2; d/2]; Ns=1;
% Ni particelle seme
Ni=10;
for tt=1:Ni,
    Lxx=100; Lyy=100;
    clear r
    r=rand (1, 2) ;
    rp (:, tt) =[d*fix (Lx/2+Lxx*r (1) +1) -d/2; d*fix (Ly/2+Lyy*r (2) +1) -d/2; d/2];
    h (fix (Ly/2+Lyy*r (2) +1) , fix (Lx/2+Lxx*r (1) +1) ) =d/2;
end

```

```

Ns=Ni;
% algoritmo di deposizione
while Ns≤Nmax-1,
    lx=fix(Lx*rand+1); ly=fix(Ly*rand+1);
    if ly==1 && lx==1, h1=h(1:2,1:2); ind=1;
    elseif ly==1 && lx≠1 && lx≠Lx, h1=h(1:2,lx-1:lx+1); ind=2;
    elseif ly==1 && lx==Lx, h1=h(1:2,Lx-1:Lx); ind=3;
    elseif lx==Lx && ly≠1 && ly≠Ly, h1=h(ly-1:ly+1,Lx-1:Lx); ind=4;
    elseif lx==Lx && ly==Ly, h1=h(Ly-1:Ly,Lx-1:Lx); ind=5;
    elseif ly==Ly && lx≠Ly && lx≠1, h1=h(Ly-1:Ly,lx-1:lx+1); ind=6;
    elseif ly==Ly && lx==1, h1=h(Ly-1:Ly,1:2); ind=7;
    elseif lx==1 && ly≠1 && ly≠Ly, h1=h(ly-1:ly+1,1:2); ind=8;
    else h1=h(ly-1:ly+1,lx-1:lx+1); ind=0;
    end
    [m1,c]=max(h1); [m,lxmax]=max(m1); lymax=c(lxmax);
    if ind==0,
        lx1=lx+lxmax-2;
        ly1=ly+lymax-2;
    elseif ind==1,
        lx1=lx+lxmax-1;
        ly1=ly+lymax-1;
    elseif ind==2,
        lx1=lx+lxmax-2;
        ly1=ly+lymax-1;
    elseif ind==3,
        lx1=lx+lxmax-2;
        ly1=ly+lymax-1;
    elseif ind==4,
        lx1=lx+lxmax-2;
        ly1=ly+lymax-2;
    elseif ind==5,
        lx1=lx+lxmax-2;
        ly1=ly+lymax-2;
    elseif ind==6,
        lx1=lx+lxmax-2;
        ly1=ly+lymax-2;
    elseif ind==7,
        lx1=lx+lxmax-1;
        ly1=ly+lymax-2;
    elseif ind==8,
        lx1=lx+lxmax-1;
        ly1=ly+lymax-2;
    end
    flag=0;
    if m≠0,
        clear x y z
        x=d*lx-d/2;

```

```

    y=d*ly-d/2;
    if lx==lx1 && ly==ly1,
        if rand<p_v,
            h(ly,lx)=m+2*a0;
        else
            flag=1;
        end
    else
        if rand<p_l,
            if lxmax==lymax || abs(lxmax-lymax)==2,
                h(ly,lx)=m+d;
            else
                h(ly,lx)=m+sqrt(2)*d;
            end
        else
            flag=1;
        end
    end
    z=h(ly,lx);
    if flag==0,
        Ns=Ns+1;
        rp(:,Ns)=[x;y;z];
    end
end

xmax=max(abs(rp(1,:)-rp(1,1))); ymax=max(abs(rp(2,:)-rp(2,1)));
a=max(xmax,ymax); b=max(abs(rp(3,:)-rp(3,1)));
th=2*atan(a/b)*360/(2*pi); % angolo di apertura (singolo albero)
[D,density]=fractal(a0,rp,Ns); % dimensione frattale e densità
[x y z]=sphere(25);
% rappresentazione
figure
for tt=1:Ns,
    surf1(a0.*x+rp(1,tt),a0.*y+rp(2,tt),a0.*z+rp(3,tt));
    hold on
end
xlabel('x'); ylabel('y'); zlabel('z');
shading interp;
colormap copper;
daspect([1 1 1]);

```

Routine per il calcolo della dimensione frattale

```
function [Df,density]=fractal(a0,rp,N)
% posizione centro di massa aggregato
rcm=1/N*[sum(rp(1,:));sum(rp(2,:));sum(rp(3,:))];
for tt=1:N,
    R(tt)=(norm(rp(:,tt)-rcm))^2;
end
Rs=sqrt(1/N*sum(R));
Rc=sqrt(2)*Rs; % raggio di curvatura
Df=log(N)/log(Rc/a0); % dimensione frattale
density=N/Rc^3; % densità di numero di particelle
```

Bibliografia

- [1] F. Di Fonzo et al. *Nanotechnology*, 20:015604, 2009.
- [2] Farbod Ghods. *Characterization of Novel Hierarchical TiO₂ Photoanode for Solid-State Dye Sensitized Solar Cells*. Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2010/2011.
- [3] K. Khanin et al. *Phys. Rev. E*, 82(6):061107, 2010.
- [4] F. Sauvage et al. *Nano Lett.*, 10:2562–2567, 2010.
- [5] E.M. Purcell and C.R. Pennypacker. *Astrophys. Journ.*, 186:705–714, 1973.
- [6] M.V. Berry and I.C. Percival. *Optica Acta*, 33(5):577–591, 1986.
- [7] G.W. Mulholland et al. *Langmuir*, 10:2533–2546, 1994.
- [8] C. Girard and D. Courjon. *Phys. Rev. B*, 42(15):9340–9349, 1990.
- [9] B.T. Draine. *Astrophys. Journ.*, 333:848–872, 1988.
- [10] G. Mie. *Ann. Physik*, 25:377–445, 1908.
- [11] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, 1983.
- [12] L.D. Landau and E.M. Lifshits. *Fisica Teorica II - Teoria dei Campi*. Editori Riuniti University Press, 2010.
- [13] J. Ferber and J. Luther. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 54:265–275, 1998.
- [14] A. Ishimaru. *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. IEEE Press and Oxford University Press, 1997.
- [15] D.J. Griffiths. *Introduzione alla meccanica quantistica*. CEA, 2005.

-
- [16] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1998.
- [17] P. Gondoni et al. *Nanotechnology*, 23:365706, 2012.
- [18] National Bureau of Standards. *Tables of scattering functions for spherical particles*, volume 4 of *Applied Mathematics Series*. Washington: Government Printing Office, 1949.
- [19] M. Graetzel. *Photochem. Photobiol.*, 4:145–153, 2003.
- [20] R. Asahi et al. *Phys. Rev. B*, 61(11), 2000.
- [21] T. Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, 1992.
- [22] M.J. Vold. *J. Coll. Sci.*, 14(2), 1959.
- [23] D.N. Sutherland. *J. Coll. Sci.*, 22(3), 1966.
- [24] A. Robledo et al. *Phys. Rev. E*, 83:051604, 2011.
- [25] K. Ohno et al. *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, 43(1):67–75, 1997.
- [26] L.D. Landau and E.M. Lifshits. *Fisica Teorica VIII - Elettrodinamica dei Mezzi Continui*. Editori Riuniti University Press, 2011.
- [27] M. Schwartz. *Principles of Electrodynamics*. Dover Publications, Inc., 1987.