



**Politecnico di Milano**

---

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Propagazione della luce visibile in materiali gerarchici  
multiscala per applicazioni energetiche**

Candidato:  
**Matteo Fontana**  
Matr. 783424

Relatore:  
**Chiar.mo Prof. Carlo Enrico Bottani**



# Indice

<b>Sommario</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1 Obiettivi e metodi . . . . .	1
1.2 Struttura della tesi . . . . .	4
<b>2 Diffusione da una particella dielettrica</b>	<b>7</b>
2.1 Sfera dielettrica in un campo elettrostatico . . . . .	8
2.2 Diffusione da una sfera di piccole dimensioni: approssimazione di Rayleigh . . . . .	11
2.2.1 Polarizzazione di una sfera dielettrica di piccole dimensioni da parte di un'onda elettromagnetica . . . . .	11
2.2.2 Radiazione di dipolo elettrico . . . . .	12
2.2.3 Diffusione di dipolo elettrico da parte di una sfera dielettrica	14
2.2.4 Sezioni d'urto . . . . .	15
2.3 Modello per la diffusione di onde elettromagnetiche in un mezzo materiale . . . . .	17
2.3.1 Introduzione . . . . .	17
2.3.2 Modello dei dipoli discreti interagenti . . . . .	19
2.4 Modello per nanoparticelle caratterizzate da forte assorbimento in corrispondenza della superficie . . . . .	27
<b>3 Aspetti computazionali relativi al calcolo del campo elettromagnetico</b>	<b>29</b>
3.1 Algoritmo iterativo per il calcolo del campo e della distribuzione di dipoli . . . . .	29

3.2	Ottimizzazione del calcolo del campo efficace . . . . .	32
3.3	Problemi di convergenza . . . . .	34
3.4	Determinazione di parametri ottici integrali . . . . .	34
3.5	Impostazione del calcolo del campo mediante soluzione di un sistema lineare . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Modelli per la simulazione di crescita di nanostrutture</b>	<b>41</b>
4.1	Introduzione . . . . .	41
4.2	Modelli di crescita in regime balistico . . . . .	43
4.2.1	Costruzione di nanostrutture gerarchiche con modello di crescita balistico . . . . .	45
4.3	Modelli di costruzione per strutture di confronto . . . . .	48
4.3.1	Aggregati mesoporosi isotropi . . . . .	49
4.3.2	<i>Nanorod</i> e nanotubi . . . . .	52
4.4	Proprietà morfologiche e strutturali . . . . .	55
4.4.1	Introduzione . . . . .	55
4.4.2	Densità locale . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Risultati</b>	<b>65</b>
5.1	Introduzione . . . . .	65
5.2	Analisi strutturali . . . . .	67
5.3	Studio delle proprietà degli aggregati <i>forest-like</i> al variare del numero di particelle depositate . . . . .	77
5.3.1	Caratteristiche strutturali . . . . .	77
5.3.2	Sezioni d'urto . . . . .	78
5.4	Confronto con le proprietà ottiche di altre strutture . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Conclusioni e prospettive future</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Programmi MATLAB</b>	<b>93</b>
A.1	Calcolo della distribuzione dei dipoli e delle sezioni d'urto . . . . .	93
A.2	Costruzione delle strutture . . . . .	97
A.2.1	Costruzione balistica . . . . .	97
A.2.2	Costruzione <i>random</i> . . . . .	99
A.2.3	Costruzione nanotubi . . . . .	101
A.2.4	Costruzione <i>nanorod</i> . . . . .	102
A.3	Calcolo proprietà morfologiche . . . . .	104
A.3.1	Fattore di struttura . . . . .	104
A.3.2	Funzioni di distribuzione . . . . .	105
A.3.3	Studio densità locale . . . . .	106





# Elenco delle figure

2.1	Rappresentazione del sistema considerato: una sfera omogenea di raggio $a$ , immersa in un campo elettrico uniforme nello spazio $E_0$ . . . . .	8
2.2	Sistema di riferimento in coordinate sferiche . . . . .	9
2.3	Diagramma che rappresenta graficamente il processo di scattering semplice descritto dall'equazione 2.34. Viene sottintesa la somma sull'indice $i = 1, \dots, N$ . . . . .	22
2.4	Diagramma che rappresenta uno scattering al secondo ordine. Viene sottintesa la somma sugli indici $i$ e $j$ , con $j \neq i$ . . . . .	24
2.5	Scattering multiplo, al generico ordine $n$ , rappresentato con un diagramma simile a quelli precedenti. . . . .	25
4.1	Immagini SEM di alcuni substrati ottenuti con la tecnica a cui siamo interessati, a differenti condizioni di pressione di ossigeno. $a)$ 5 Pa; $b)$ 15 Pa; $c)$ 30 Pa; $d)$ 60 Pa. . . . .	42
4.2	Rappresentazione degli otto casi possibili di contatto tra la particella depositata e quella a cui aderirà (in nero al centro). I tre casi possibili sono: $a$ , $b$ oppure la sovrapposizione perfetta sul piano. . . . .	44
4.3	Rappresentazione dello <i>sticking</i> della particella $n$ sulla particella $m$ . Utilizzando il teorema di Pitagora, si ricava la quota della nuova particella. . . . .	48
4.4	Immagine SEM di un film di titania mesoporoso preparato per applicazioni fotovoltaiche. . . . .	49
4.5	Immagini SEM di <i>array</i> di nanobacchette ottenute attraverso <i>electrospinning</i> ( $a$ ) oppure cresciuti direttamente sul substrato di vetro conduttivo ( $b$ ). . . . .	52

4.6	Immagini SEM di <i>array</i> di nanotubi ottenute mediante un processo guidato da un <i>template</i> ( <i>a</i> ), e Prodotti mediante anodizzazione e successiva ricottura di un substrato di titanio ( <i>b</i> ). . . . .	53
4.7	Basi per la costruzione di nanotubi ( <i>a</i> ) o <i>nanorod</i> ( <i>b</i> ), ottenute con l'algoritmo sviluppato su MATLAB. . . . .	54
4.8	Rappresentazione dell'esperimento di diffrazione simulato. L'angolo $\phi$ è stato fatto variare da 0 a $\frac{\pi}{32}$ , quello di incidenza è stato tenuto radente al campione. . . . .	59
4.9	Sezione di un aggregato a foresta presa a 400 nm, a due diversi livelli di ingrandimento. . . . .	63
5.1	Immagini delle strutture che si sono ottenute con l'algoritmo per la costruzione di strutture gerarchiche nanostrutturate al variare di alcuni parametri di deposizione . . . . .	66
5.2	Parti reale ed immaginaria della costante dielettrica per l'ossido di titanio in fase anatasio, in funzione della lunghezza d'onda. . .	67
5.3	Grafici per il fattore di struttura degli aggregati <i>forest-like</i> , in funzione dell'angolo $\phi$ ( <i>a</i> e <i>b</i> ) e del modulo del vettore d'onda trasferito $K$ ( <i>c</i> ) . . . . .	68
5.4	Fattore di forma per le particelle che abbiamo considerato, in funzione dell'angolo $\phi$ ( <i>a</i> ) e del modulo del vettore d'onda trasferito ( <i>b</i> ). . . . .	68
5.5	Fattore di struttura per aggregati <i>forest-like</i> senza lo smorzamento operato da $P$ , in funzione di $\phi$ ( <i>a</i> e <i>b</i> ) e modulo del vettore d'onda trasferito ( <i>c</i> ) . . . . .	69
5.6	Grafico per il fattore di struttura degli aggregati <i>random</i> isotropi, in funzione dell'angolo $\phi$ ( <i>a</i> ) e per il fattore di struttura non smorzato da $P$ in funzione di $\phi$ ( <i>b</i> ) e del modulo del vettore d'onda trasferito $K$ ( <i>c</i> ) . . . . .	70
5.7	Funzioni di distribuzione $G$ ( <i>a</i> ), $G_{xy}$ ( <i>b</i> ) e $G_z$ ( <i>c</i> ) per gli aggregati <i>forest-like</i> . . . . .	72
5.8	Funzioni di distribuzione per una lega metallica allo stato liquido o amorfo [1]. . . . .	72
5.9	Funzioni di distribuzione $G$ ( <i>a</i> ), $G_{xy}$ ( <i>b</i> ) e $G_z$ ( <i>c</i> ) per gli aggregati <i>forest-like</i> , fino a 500 nm. Si nota l'andamento decrescente legato alle piccole dimensioni del campione. . . . .	74



5.10	Funzione di distribuzione $G$ per un aggregato sferico costruito con l'algoritmo presentato in 4.3.1(a); ingrandimento della zona tra 25 e 100 nm (b); stesso ingrandimento per la funzione di distribuzione calcolata invece per un aggregato <i>forest-like</i> (c). Dal confronto di b e c si vede come la struttura <i>forest-like</i> presenti picchi aggiuntivi, indici di un maggior ordine interno. . . . .	75
5.11	Andamento della densità locale degli aggregati costruiti con l'algoritmo di deposizione balistica, al variare della quota, calcolato per un aggregato a foresta in a, e per un singolo albero in b. Entrambi i sistemi sono composti da 16000 particelle. . . . .	76
5.12	Andamento della densità locale per un aggregato isotropo, a simmetria sferica, composto da 16000 particelle. Si noti che le quote negative sono legate alla posizione del centro della sfera all'origine del sistema di riferimento. . . . .	76
5.13	Andamento del numero medio di primi vicini per ogni particella, al variare del numero di sfere che compongono l'aggregato <i>forest-like</i> . Si intuisce la presenza di un valore asintotico caratteristico dell'algoritmo di costruzione. . . . .	78
5.14	Andamenti dello spessore dei film al crescere del numero di particelle depositate, tenuti costanti gli altri parametri di crescita. In a si è valutata la quota media delle particelle costituenti l'aggregato, mentre in b è riportata la quota massima (mediata sulle diverse prove effettuate). . . . .	79
5.15	Andamento della sezione d'urto di diffusione al variare della dimensione frattale in aggregati mono-albero composti da diversi numeri di particelle come ricavati in [2]. . . . .	80
5.16	Andamento della sezione d'urto di <i>scattering</i> per le strutture a foresta al crescere del numero di particelle depositate. L'andamento è ben descritto da una legge di potenza $C_{sca} = aN^\alpha$ con $\alpha = 1.6869$ . . . . .	82
5.17	Andamento della sezione d'urto di assorbimento $C_{abs}$ per i sistemi a foresta, al crescere del numero di particelle. L'andamento, è quasi rettilineo; descritto con una legge di potenza $C_{abs} = bN^\beta$ risulta $\beta \simeq 1$ . . . . .	82
5.18	Andamento della sezione d'urto di assorbimento in funzione della sezione d'urto di scattering per i casi analizzati. Si nota che l'andamento è ben descritto da una legge di potenza $cN^\gamma$ con esponente $\gamma < 1$ . . . . .	83

- 
- 5.19 Rappresentazione degli aggregati generati con l'algoritmo di costruzione per strutture isotrpe e disordinate a partire da 16000 particelle. Nel caso *a* si è confinata la crescita in un parallelepipedo di lato 1000 nm alla base e alto 200 nm. Nel caso *b* si è mantenuta la configurazione sferica generata dall'algoritmo. . . . 85
- 5.20 Film generati a partire da 16000 particelle composti da un *array* di *nanorod* (*a*) e nanotubi (*b*) attraverso gli algoritmi appositamente sviluppati. . . . . 87
- 5.21 Rapporto tra le sezioni d'urto delle strutture di confronto e dei sistemi *forest-like*, generati a parità di particelle costituenti (16000). Si nota come le strutture a foresta si caratterizzino come una via di mezzo tra le strutture generate in modo del tutto casuale e quelle invece più ordinate. . . . . 88

# Sommario

In questo lavoro di tesi si sono studiate, dal punto di vista computazionale, le proprietà ottiche di sistemi nanostrutturati ad organizzazione multiscala. Questi sistemi, costruiti con un modello di crescita balistica, simulano sistemi reali ottenuti mediante tecnica *PLD* in particolari condizioni sperimentali. Questi nuovi materiali hanno caratteristiche promettenti per applicazioni nel campo della fotocatalisi o del fotovoltaico di nuova generazione (*DSSC*). Di particolare interesse sono la simulazione della diffusione della luce all'interno di queste strutture, e la ricerca di un'eventuale correlazione tra le proprietà morfologiche del film e la capacità di assorbimento della radiazione.

Sono stati inoltre sviluppati algoritmi in grado di simulare altri tipi di strutture: aggregati isotropi e disordinati per rappresentare paste mesoporose e film ordinati di nanotubi o nanobacchette.

La simulazione dell'interazione tra queste strutture ed un campo esterno di luce visibile avviene grazie ad un modello teorico precedentemente sviluppato [3], in cui tutti gli effetti dell'onda incidente sul materiale, vengono riassunti nel solo momento di dipolo eccitato all'interno di ogni sfera. A partire da questo modello si è scritto un algoritmo che, attraverso un procedimento iterativo, ricavano la distribuzione dei momenti di dipolo all'interno delle particelle, e il valore del campo elettrico finale nello spazio in modo autoconsistente. A partire dalla distribuzione di dipoli così calcolata, è possibile ricavare le sezioni d'urto di assorbimento o diffusione per il sistema analizzato.

Si sono quindi indagate le proprietà morfologiche ed ottiche di strutture gerarchiche a foresta, confrontandole con i risultati già ottenuti sui sistemi monoalbero. Si sono poi cercate corrispondenze qualitative tra gli andamenti di alcune proprietà, al variare del numero di particelle depositate, e le osservazioni sperimentali. Allo stesso modo si sono valutati i rapporti tra i risultati ottenuti per le strutture *forest-like* e quelli relativi alle strutture di confronto citate sopra.



# Abstract

In this thesis work we have studied the optical properties of nanostructured systems characterized by multi-scale organization. These structures, built through a ballistic deposition model, simulate real systems obtained via PLD in particular experimental conditions. These systems presents promising features for applications in the fields of photocatalysis and next generation photovoltaic devices (DSSC). We are particularly interested in the simulation of light diffusion in these structures and in the research of a correlation between the films' morphology and light absorption properties.

Samples with different structures were simulated as well, to serve as a comparison: isotropic and disordered aggregates, to represent mesoporous pastes and ordered arrays of nanotubes or nanorods.

The simulation of the interactions between these structures and an external visible light beam is calculated using a pre-existing theoretical model [3], in which all the effects of the incident wave on the material are described only in terms of an electric dipole moment excited inside each particle. From this model, a further algorithm has been written to selfconsistently calculate the final dipole moments distribution, and the total electric field in space. Starting from the so derived dipole distribution, it is possible to calculate scattering and absorption cross sections for the analyzed system.

The morphological and optical properties of hierarchical forest-like structures have then been examined, comparing them to results already obtained for tree-like systems. Increasing the number of deposited particles, we have looked into the trends for specific properties finding qualitative correspondences with experimental results. Comparisons were also drawn between the results obtained for the optical properties of forest-like systems and those relative to the other types of structures for which we have developed an algorithm of construction.



# Capitolo 1

## Introduzione

In questi ultimi decenni l'evoluzione delle tecnologie per la produzione di materiali nanostrutturati ha aperto nuove possibilità per affrontare problemi in numerosi campi. Agendo direttamente sulle strutture alla scala nanometrica, è infatti possibile sfruttare gli effetti di confinamento per ottenere proprietà fisiche anche molto diverse da quelle normalmente riscontrate alla scala macroscopica per un dato tipo di materiale.

Questo meccanismo permette di progettare materiali che esibiscano proprietà *ad hoc* per particolari applicazioni, e non è quindi sorprendente che abbia catalizzato così tanta attenzione da parte della ricerca, sia applicata che di base.

Attraverso una ricerca concentrata sull'aspetto teorico di questi fenomeni, è possibile infatti arrivare ad una migliore comprensione della fisica coinvolta, ma anche ricavare informazioni che possono guidare lo sviluppo di applicazioni. Ad esempio lo studio di modelli che permettano di prevedere la variazione delle proprietà dei materiali in base alla nanostruttura può fungere da guida per l'attività sperimentale, indirizzandola verso le soluzioni di maggior efficacia per l'applicazione desiderata.

### 1.1 Obiettivi e metodi

Questo lavoro di tesi si basa sul precedente lavoro di Gerosa [2] per la modellizzazione dell'interazione della luce con film di ossidi nanostrutturati (in particolare biossido di titanio) organizzati gerarchicamente. Lo scopo è simulare i processi reali di diffusione della luce su questo tipo di strutture. In particolare il nostro interesse è concentrato su di un particolare tipo di film sottili di ossidi nanostrutturati, caratterizzati da una particolare struttura gerarchica multiscala. Questo tipo di campioni sono ottenuti da processi di deposizione

a laser pulsato (*PLD: Pulsed Laser Deposition*) a basse pressioni, e mostrano una morfologia molto particolare, che ricorda quella di un insieme di alberi, sui quali, a loro volta, sono visibili strutture secondarie simili a rami e così via [4].

Le applicazioni più interessanti per questi sistemi sono nel fotovoltaico avanzato (*DSSC: Dye Sensitized Solar Cells* [5]) e nella fotocatalisi: si tratta infatti di campi in cui sono fondamentali fenomeni *surface mediated*, che traggono vantaggio dell'elevata porosità che si può ottenere, in determinate condizioni, in queste strutture. Ad esempio, nelle DSSC, la luce interagisce con del colorante che ricopre l'intera superficie disponibile: esisterà quindi una correlazione tra le proprietà morfologiche della struttura e le sue caratteristiche di assorbimento e diffusione della luce.

L'obiettivo principale del lavoro è appunto valutare in che modo la morfologia di questo tipo di campioni influenzi i processi di interazione con la luce, con l'intento di fornire indicazioni utili all'attività sperimentale.

Per ottenere queste informazioni un passaggio essenziale sono state l'individuazione e la messa a punto un metodo per la simulazione dei processi di crescita delle strutture in esame. In particolare si è sviluppato un algoritmo per la descrizione di processi di deposizione balistici, come quelli che avvengono nel caso delle strutture gerarchiche a cui siamo interessati, ma anche procedimenti diversi relativi alla simulazione di altri tipi di strutture, ispirate a sistemi sviluppati per le stesse applicazioni di quelle *forest-like*.

Del lavoro di Gerosa è stato quindi mantenuto integralmente il modello per il calcolo dei campi elettrici risultanti dall'interazione radiazione-materia. Questo si basa sulla modellizzazione delle strutture come aggregati di sfere rigide di materiale isolante, di dimensioni molto minori della lunghezza d'onda del campo elettromagnetico in cui sono immerse. Queste sfere rappresentano le nanoparticelle che vanno a comporre la struttura nei processi di costruzione reali. Il calcolo del campo elettrico finale, si basa sull'approssimazione di Rayleigh, che permette di considerare l'effetto dell'interazione tra mezzo e campo completamente riassunto nel momento di dipolo eccitato all'interno di ogni sfera. Si considerano poi le interazioni successive dei campi diffusi da ognuno di questi dipoli con tutti gli altri, fino al raggiungimento di una situazione autoconsistente. Questo rappresenta, dal punto di vista fisico, il fenomeno di *scattering* multiplo all'interno del materiale, che, come vedremo, è di fondamentale importanza per determinare le proprietà finali dei campioni. Se trascurassimo queste interazioni ci riporteremmo all'approssimazione di Born per la teoria dello scattering, o diffusione semplice.

La teoria di Rayleigh, però non sarebbe applicabile, in principio, se il campo



elettrico variasse apprezzabilmente su distanze confrontabili con la dimensione delle particelle, e nel nostro caso i campi diffusi da ognuna hanno forti disuniformità in prossimità della superficie. Nel caso di particelle molto vicine, o a contatto, si avranno quindi campi diffusi disuniformi sul volume di entrambe. Questo comporterebbe abbandonare Rayleigh e utilizzare un metodo più complicato che tenga conto anche campi generati da momenti di multipolo di ordine superiore indotti in ogni particella rendendo il problema ingestibile da un punto di vista computazionale.

Si è quindi scelto di mantenere l'approssimazione introdotta sopra, operando però un'operazione di media dei campi sul volume delle particelle in modo da appianare le disuniformità spaziali, definendo così un campo elettrico efficace per ogni punto dello spazio, con cui calcolare i momenti di dipolo elettrici eccitati nei volumi delle particelle.

Una volta ricavati questi momenti di dipolo, si possono poi calcolare grandezze integrali del sistema, come le sezioni d'urto di scattering o assorbimento, che verranno utilizzate per descrivere in maniera sintetica le proprietà diffuse degli aggregati in esame.

Il lavoro di Gerosa si era fermato alla simulazione di strutture composte da un singolo albero, limitato soprattutto da problemi di natura computazionale. Il nostro obiettivo è arrivare a simulare il caso di campioni multialbero (considerabili "foreste"), più grandi e realistici, modificando gli algoritmi utilizzati in precedenza per permetterne la trattazione in tempi non eccessivi. Si mantiene però lo stesso impianto sia nella modellizzazione delle strutture, sia nell'impostazione del calcolo delle proprietà elettromagnetiche.

Questo metodo è molto interessante anche per la sua versatilità, che permette di applicarlo alla diffusione di luce a partire da qualsiasi agglomerato di particelle modellizzabile come sopra. Ciò sarà sfruttato per calcolare le proprietà elettromagnetiche di strutture alternative per cui si sono sviluppati algoritmi di costruzione, così da operare un confronto con i sistemi *forest-like*.

I problemi computazionali riscontrati nell'applicazione dell'algoritmo originale erano fondamentalmente relativi ai tempi di calcolo necessari per trattare strutture composte da più di qualche migliaio di particelle. Una prima soluzione si è cercata tentando di risolvere direttamente il problema nella forma di sistema lineare in cui l'onda incidente esterna ricopre il ruolo di termine noto e l'incognita rappresenta direttamente il campo elettrico mediato al centro delle particelle. Nonostante i tempi venissero significativamente ridotti, in questo caso il fattore limitante risultava essere la memoria disponibile al calcolatore che non permetteva di ricostruire agglomerati di dimensioni sufficienti. Si è quindi

preferito tornare ad un approccio simile a quello già utilizzato da Gerosa: la diffusione multipla viene considerata come una successione di perturbazioni nella distribuzione di dipoli fino a raggiungere una situazione di autoconsistenza.

Anche se il numero massimo di particelle che si è riusciti a trattare non è ancora abbastanza grande da rappresentare un sistema macroscopico completo, si è comunque riusciti a simulare porzioni macroscopiche di una foresta. Ciò è già sufficiente per iniziare un confronto tra i dati da noi ottenuti e dati sperimentali, in modo da valutare la bontà dei modelli di costruzione sviluppati e del modello per il calcolo delle proprietà ottiche del sistema.

## 1.2 Struttura della tesi

L'elaborato è organizzato come segue:

- nel Capitolo 2 andremo a riassumere il modello sviluppato da Gerosa per il calcolo del campo elettromagnetico. Partiremo introducendo l'approssimazione di Rayleigh nel caso di una singola particella immersa in un campo statico, per passare poi al caso di un campo variabile nel tempo e introdurre le definizioni per le sezioni d'urto di diffusione e assorbimento. Successivamente tratteremo l'interazione dell'onda con un mezzo materiale macroscopico, modellizzato come un insieme di dipoli discreti interagenti, introducendo i principi su cui si baserà l'algoritmo di calcolo. Sarà infine introdotta la possibilità di trattare anche fenomeni di assorbimento localizzati in un guscio esterno alle particelle, per meglio descrivere le strutture reali che stiamo considerando.
- nel Capitolo 3 andremo a descrivere in dettaglio l'algoritmo per il calcolo dei valori autoconsistenti dei dipoli eccitati e del campo elettrico finale nello spazio, a partire dal modello sviluppato in precedenza, evidenziando i punti in cui ci si è più discostati dal lavoro di Gerosa. A partire da questi verranno esposte le formule per il calcolo delle sezioni d'urto. Sarà inoltre esposto un metodo alternativo per impostare questo calcolo basato sul trasformare il problema in un sistema lineare la cui soluzione, è il vettore dei campi elettrici finali, autoconsistenti, nei centri delle particelle.
- nel Capitolo 4 ci dedicheremo allo sviluppo, sempre a partire dal modello sviluppato da Gerosa, di un algoritmo per la descrizione del processo di deposizione balistica delle particelle, a formare le strutture gerarchiche oggetto del nostro studio. Verranno poi discussi altri modelli, progettati per

descrivere strutture diverse, che saranno utilizzate come confronto: aggregati isotropi, casuali e completamente disordinati, oppure *array* ordinati di *nannorod* o nanotubi.

Verranno infine introdotte le proprietà strutturali attraverso cui si è cercato di descrivere la morfologia delle strutture risultanti, e i metodi utilizzati per calcolarle.

- nel Capitolo 6 esporremo i risultati da noi ottenuti nell'analisi di questi sistemi. In particolare ci concentreremo sulla descrizione della morfologia delle strutture gerarchiche, sull'andamento delle loro proprietà con il numero di particelle depositate e, infine, su un confronto con le proprietà delle strutture alternative introdotte nel capitolo precedente.
- il Capitolo 7 riassume brevemente il lavoro svolto e i risultati da questo ottenuti, e suggerisce alcuni possibili sviluppi dello stesso.
- Appendice??



## Capitolo 2

# Diffusione da una particella dielettrica

Lo studio della diffusione delle onde elettromagnetiche da parte di particelle di forme e materiali diversi ha nel tempo attirato molta attenzione nel campo della fisica applicata in moltissimi ambiti diversi, ad esempio nella fisica dell'atmosfera o nell'astrofisica ([6] e [7]). Spesso, in questi lavori, la particella viene considerata una sfera omogenea e isolante caratterizzata da una costante dielettrica relativa al materiale di cui è composta. Questa sarà la base dell'approccio che seguiremo in questo lavoro.

I risultati dell'interazione tra l'onda e le particelle in esame saranno fortemente influenzati dal rapporto tra la dimensione lineare tipica della particella e la distanza su cui il campo elettrico varia apprezzabilmente: nel caso più semplice, definendo  $a$  come il raggio delle particelle e  $\lambda$  come la lunghezza d'onda della radiazione incidente, questo rapporto sarebbe  $a/\lambda$ .

Nel caso di un valore generico di  $a/\lambda$ , e di particelle sferiche, isotrope ed omogenee, esiste una teoria analitica, dovuta a Mie per risolvere il problema [8], ma se ci limitiamo a casi particolari vedremo che ci sarà la possibilità di introdurre approssimazioni che semplificheranno di molto la trattazione. Per  $a/\lambda \gg 1$  si può lavorare con i metodi dell'ottica geometrica, invece nel caso di  $a/\lambda \ll 1$  ci troviamo nella situazione in cui il campo varia poco sulla dimensione di una particella.

Quest'ultimo caso, per noi più interessante, permette di approssimare la polarizzazione della particella considerando costante il campo elettrico che la investe: questa sarà una delle basi della teoria di Rayleigh che verrà introdotta nel seguito.

Ora svilupperemo l'interazione tra una particella e un campo elettrico statico, per passare successivamente al caso in cui siamo in presenza di un campo

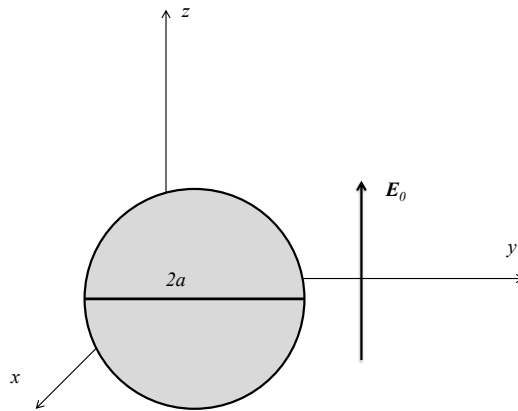


Figura 2.1: Rappresentazione del sistema considerato: una sfera omogenea di raggio  $a$ , immersa in un campo elettrico uniforme nello spazio  $E_0$ .

elettromagnetico lentamente variabile nello spazio.

## 2.1 Sfera dielettrica in un campo elettrostatico

Consideriamo una particella sferica di raggio  $a$ , isotropa, omogenea, di costante dielettrica  $\epsilon$  e immersa nel vuoto. Scegliamo di trascurare fenomeni di magnetizzazione, per cui verrà sempre fissato  $\mu = 1$ . Scelto un sistema di coordinate cartesiane con l'origine al centro della particella, imponiamo un campo elettrico costante e uniforme, di valore  $E_0$  in tutto lo spazio, allineato lungo l'asse  $z$ . Il mezzo dielettrico, polarizzandosi, diventa a sua volta una sorgente di campo, e va a perturbare il campo elettrico esterno: la somma dei due restituisce il campo totale in ogni punto.

Il potenziale elettrostatico esterno, trovandoci nel vuoto, deve rispettare l'equazione di Laplace:  $\nabla^2\Phi = 0$ ; ma, date le condizioni di omogeneità e isotropia<sup>1</sup> si può dimostrare che l'equazione di Laplace deve valere anche al suo interno.

La geometria scelta ci suggerisce che il problema deve essere simmetrico rispetto alla direzione del campo elettrico (nel nostro caso l'asse  $z$ ): in particolare il potenziale non varierà ruotando lungo l'asse  $z$ . In un sistema di coordinate

<sup>1</sup>l'interno della particella è descrivibile con una costante dielettrica indipendente dalla posizione. Si noti che se non fosse isotropa la costante dielettrica si trasformerebbe in un tensore, e, se non fosse omogenea, dipenderebbe dalla posizione

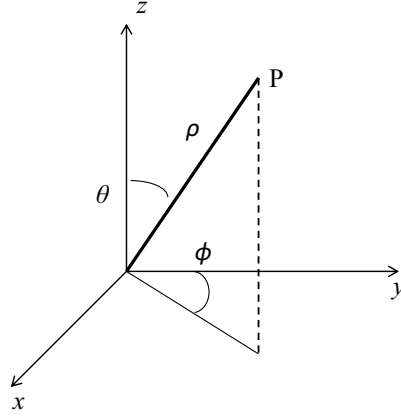


Figura 2.2: Sistema di riferimento in coordinate sferiche

sferiche come quello rappresentato in figura 2.2, possiamo dire che il potenziale sarà indipendente da  $\phi$  e dipendente soltanto da  $\theta$ , e  $r$ .

In questo caso, la soluzione generale dell'equazione di Laplace si può esprimere come una serie di funzioni 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  $l$ . Andando a studiare i limiti per il potenziale notiamo che:

- per  $r \rightarrow 0$  il potenziale deve risultare finito; è quindi necessario che  $B_l^{(int)} = 0$  per ogni  $l$ ;
- per  $r \rightarrow \infty$  il potenziale deve ridursi a quello legato solo al campo elettrico esterno alla particella:  $-E_0 r \cos \theta$ ; da cui  $A_0^{(ext)} = -E_0$ .

Per trovare tutti gli altri termini dell'espansione, imponiamo le seguenti condizioni al contorno:

- Continuità della componente tangenziale del campo elettrico a cavallo della superficie della particella:

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

- Continuità della componente del campo di spostamento elettrico a cavallo della superficie della sfera:

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

da cui si ricava:

$$A_l^{(int)} = B_l^{(ext)} = 0 \quad \text{per } l \neq 1$$

$$A_1^{(int)} = -\frac{3E_0}{\epsilon + 2} \quad (2.4)$$

$$B_1^{(ext)} = \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) E_0 a^3.$$

Pertanto il potenziale elettrico, all'interno e all'esterno della sfera, risulta:

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

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

Essendo  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ , possiamo trovare il campo elettrico all'interno della particella a partire dal corrispondente potenziale, e dal campo polarizzante esterno  $\mathbf{E}_0$ :

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

Notiamo che il campo all'interno sarà sempre uniforme, e minore di quello polarizzante originale; a causa dell'interazione si viene infatti a creare un campo depolarizzante  $\mathbf{E}_d = -[(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)]\mathbf{E}_0$ . Come è ragionevole, questo campo tende a scomparire se  $\epsilon$  tende a 1, se, ovvero, la sfera si comporta come il vuoto.

Per quanto riguarda il campo elettrico all'esterno della particella:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^2}, \quad (2.8)$$

dove  $\mathbf{p}$  è il momento di dipolo elettrico indotto nella particella dal campo polarizzante  $\mathbf{E}_0$ , a sua volta espresso dalla formula:

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

$$\mathbf{p} = \alpha V \mathbf{E}_0$$



dove si sono introdotte la polarizzabilità statica  $\alpha = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right)$ , e il volume  $V$  della particella.

Abbiamo quindi espresso il campo elettrico all'esterno della particella, in tutto lo spazio, come la sovrapposizione tra il campo esterno uniforme e il campo generato dal dipolo da esso indotto nel dielettrico della particella.

A partire da quanto qui discusso, affronteremo ora il problema di campi elettrici non più uniformi, ma lentamente variabili nello spazio e della loro diffusione da parte di una particella dielettrica di piccole dimensioni.

## 2.2 Diffusione da una sfera di piccole dimensioni: approssimazione di Rayleigh

In questa sezione vogliamo sviluppare una generalizzazione del caso appena affrontato, che, sotto alcune approssimazioni, ci permetta di trattare il problema della diffusione di un'onda elettromagnetica da parte di una particella, immersa in un campo non uniforme, ma leggermente variabile nello spazio.

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

Consideriamo un'onda piana monocromatica di lunghezza d'onda  $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ ; questa sarà espressa come:

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

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0(\omega)e^{-i\omega t}. \quad (2.10)$$

Dove  $\mathbf{E}_0(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega, \mathbf{k})e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$ . Se  $\lambda$  è molto maggiore delle dimensioni della particella<sup>2</sup> allora possiamo espandere il campo attorno al suo centro in serie del parametro  $a/\lambda$  e approssimare all'ordine 0 il campo all'interno della sfera con:

$$\mathbf{E}_0(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega, \mathbf{k})e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_s)},$$

dove  $\mathbf{r}_s$  è la posizione del centro della sfera. In queste condizioni il campo nel volume occupato dalla sfera risulta costante.

Pertanto, se ci limitiamo ad analizzare la regione adiacente alla superficie della sfera, possiamo considerare il corpo soggetto ad un campo uniforme  $\mathbf{E}_0(\omega)$  e trattare il problema come avevamo fatto al paragrafo 2.1.

<sup>2</sup>Consideriamo ancora  $a$  il raggio della particella in esame

L'onda incidente, di frequenza  $\omega$ , induce nella particella dielettrica un momento di dipolo elettrico di che oscilla con la stessa frequenza ed espresso con:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}$$

A questo punto, generalizzando i risultati della teoria sviluppata prima (2.9), possiamo scrivere:

$$\mathbf{p}(\omega) = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right) V \mathbf{E}_0(\omega), \quad (2.11)$$

Dove  $\epsilon(\omega)$  è la costante dielettrica del mezzo, ancora uniforme sul volume, ma questa volta oscillante nel tempo come il campo eccitante. Analogamente al caso precedente, possiamo definire una polarizzabilità per unità di volume, anch'essa oscillante:  $\alpha(\omega) = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right)$  e quindi scrivere:

$$\mathbf{p}(\omega) = \alpha(\omega) V \mathbf{E}_0(\omega). \quad (2.12)$$

Il momento di dipolo oscillante che si genera nella particella si può interpretare come l'effetto della separazione di cariche all'interno del volume causata dal campo elettrico incidente. L'oscillazione armonica di queste cariche genera a sua volta un campo *diffuso* che, per le approssimazioni che abbiamo introdotto, dipende solamente dal dipolo  $\mathbf{p}$  stesso.

Fu Rayleigh, nel 1871, a introdurre per primo l'approssimazione per cui la diffusione di un'onda elettromagnetica da parte di un corpo dielettrico di piccole dimensioni, risulta governata soltanto dal termine di dipolo elettrico. Il suo principale vantaggio è rappresentato dal poter evitare trattazioni più rigorose ma complicate, come ad esempio la teoria di Mie [8], finché rimangono valide le ipotesi sopra accennate:

- Campo elettrico oscillante nel tempo, ma circa uniforme su dimensioni confrontabili con le dimensioni caratteristiche della particella.
- Particella dielettrica omogenea e isotropa e quindi rappresentabile con una costante dielettrica uniforme su tutto il volume.

Questo modello, che sarà ulteriormente sviluppato nel seguito, rappresenta la base fisica dell'approccio che è poi stato utilizzato all'interno dei metodi computazionali per lo studio dei sistemi in esame.

### 2.2.2 Radiazione di dipolo elettrico

In questa sezione analizzeremo le caratteristiche della radiazione emessa dal moto di cariche elettriche, all'interno della nostra particella, in seguito ad un

evento di diffusione elastica di un'onda incidente di lunghezza  $\lambda$ , considerata molto maggiore della dimensione caratteristica del nostro sistema  $a$ .

Per farlo dobbiamo risolvere le equazioni d'onda disomogenee per i potenziali scalare e vettore associati all'onda emessa; la soluzione completa è costituita dai potenziali ritardati, che noi possiamo approssimare grazie alla condizione  $\lambda \gg a$ . Sviluppandoli in serie di potenze di  $a/\lambda$  e trascurando tutti i termini oltre il primo ritroviamo ancora una volta un risultato proporzionale soltanto al momento di dipolo elettrico.

Si noti che, se normalmente ci si concentra nel trovare un'espressione delle onde valida soltanto per distanze dall'emettitore molto grandi rispetto a  $\lambda$ , il nostro campo di interesse richiede di ricavare una formula che valga per qualsiasi distanza, anche molto prossima alla superficie della sfera.

Il campo elettrico irradiato da un dipolo elettrico, oscillante alla frequenza  $\omega$ ,  $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}$  è dato da  $\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_s(\omega)e^{-i\omega t}$ , in cui:

$$\mathbf{E}_s(\omega) = k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\omega)) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}(\omega))] \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr}. \quad (2.13)$$

In questa equazione si sono introdotti il vettore d'onda del campo emesso  $k = 2\pi/\lambda$ , la posizione del punto esterno alla sfera dove il campo è calcolato  $\mathbf{r}$  e il versore relativo alla direzione di  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ . Per quanto riguarda la componente magnetica del campo invece abbiamo  $\mathbf{B}_s = \mathbf{B}_s(\omega)e^{-i\omega t}$ , dove vale:

$$\mathbf{B}_s(\omega) = k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\omega)) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} \left( 1 - \frac{1}{ikr} \right) e^{ikr}. \quad (2.14)$$

Le formule (2.13) e (2.14) si possono ricavare come mostrato in [9].

Nell'equazione (2.13) possiamo distinguere diversi contributi, ognuno preponderante a una diversa distanza dalla particella. Ad esempio in prossimità del sistema di cariche, ovvero nel limite per cui  $kr \ll 1$ , rimane soltanto il campo elettrico generato da un dipolo elettrico, ovviamente oscillante nel tempo:

$$\mathbf{E}(\omega) = \frac{3 * \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}(\omega)) - \mathbf{p}(\omega)}{r^3}, \quad (2.15)$$

Si può notare che il campo magnetico risulta di un fattore  $kr$  più piccolo del campo elettrico, mettendo in luce la natura fondamentalmente elettrostatica del campo in questa regione di spazio.

Se ci poniamo invece a grande distanza dalla sorgente, dove vale per ciò

$kr \gg 1$ , l'onda assume la forma tipica di un campo di radiazione:

$$\mathbf{E}_s = k^2 \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\omega)) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{B}_s = -k^2 (\mathbf{p}(\omega) \times \mathbf{n}) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (2.17)$$

Si noti che i risultati di questo paragrafo sono generali e pertanto non dipendono dal particolare sistema di cariche in moto che sta emettendo l'onda diffusa, nè da come queste siano state messe in moto.

Nella prossima sezione applicheremo questi risultati al problema della diffusione, rimanendo nell'approssimazione di dipolo elettrico.

### 2.2.3 Diffusione di dipolo elettrico da parte di una sfera dielettrica

Per arrivare a trattare fenomeni di tipo dissipativo, come è nostro interesse in vista delle applicazioni, dobbiamo considerare che la costante dielettrica è una grandezza complessa:  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ . In particolare  $\epsilon''$  è legata a quei fenomeni per cui una parte dell'energia incidente sul corpo viene trasferita come sua energia interna: è quindi avvenuto un fenomeno di assorbimento. Normalmente questi fenomeni avvengono per intervalli molto stretti di frequenze, al di fuori di cui  $\epsilon''(\omega)$  tende a 0.

Abbiamo ricavato precedentemente le espressioni per i campi elettrici (2.13) e magnetici (2.14) diffusi da una particella piccola<sup>3</sup> immersa in un campo elettromagnetico, e del momento di dipolo da questo eccitato (2.9). Abbiamo anche affermato che, in definitiva, il campo esterno alla particella è dato dalla sovrapposizione di quello incidente esterno e da quello diffuso dalla particella stessa:  $\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega) + \mathbf{E}_s(\omega)$ . Il campo diffuso è espresso dalla seguente formula:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\omega) = V\alpha(\omega) \left[ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_0(\omega)) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} \right. \\ \left. + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_0(\omega)) - \mathbf{E}_0(\omega)] \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right] \quad (2.18) \end{aligned}$$

Dove, ricordiamo,  $\mathbf{E}_0(\omega)$  rappresenta il campo elettrico eccitante calcolato al centro della particella sferica.

Per quanto riguarda il campo elettrico all'interno della particella, la teoria elettrostatica sviluppata al paragrafo 2.1 ci suggerisce, in analogia all'equazione

<sup>3</sup>Come sempre si intende che valga  $a/\lambda \ll 1$

(2.7):

$$\mathbf{E}_i(\omega) = \frac{3}{\epsilon(\omega) + 2} \mathbf{E}_0(\omega); \quad (2.19)$$

Questo sarà uniforme se possiamo considerare che il campo elettrico incidente non sia attenuato in misura eccessiva dall'assorbimento sulla superficie della sfera. Ma perché questo si verifichi è necessario imporre una condizione sulla costante dielettrica del mezzo: se l'indice di rifrazione della sfera è  $n(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega)$  dovremmo avere  $2\pi n''a \ll 1$ . Inoltre considerando  $\tau \equiv 1/\omega$  il tempo caratteristico di variazione del campo eccitante, e  $\tau^* \equiv n'a/c$  l'intervallo di tempo tipico per la trasmissione dell'onda attraverso la sfera è evidente che, affinché tutti i punti del volume sentano lo stesso campo polarizzante, dovrà essere  $\tau^* \ll \tau$ , oppure  $2\pi n'a \ll 1$ . Ci aspettiamo quindi di poter considerare il campo interno uniforme se  $2\pi a|n|/\lambda \ll 1$ .

Il campo magnetico diffuso è dato dall'equazione (2.14), che, unita all'espressione per il momento di dipolo (2.9) restituisce:

$$\mathbf{B}_s(\omega) = -V\alpha(\omega)k^2(\mathbf{E}_0(\omega) \times (\mathbf{n})) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.20)$$

Da questa otteniamo il campo totale all'esterno della sfera  $\mathbf{B}(\omega)$  semplicemente sommando il campo incidente esterno  $\mathbf{B}_0(\omega)$ .

In generale la profondità di penetrazione di un campo magnetico oscillante a frequenza  $\omega$  in un corpo con conduttività elettrica  $\sigma$  è  $\delta \sim \sqrt{c^2/\sigma\omega}$ . Oppure, ricordando che  $\omega \sim c/\lambda$ ,  $\delta \sim \sqrt{c\lambda/\sigma}$ . Per una particella isolante, come è il caso di nostro interesse, consideriamo  $\sigma \rightarrow 0$  che ci permette di assumere  $\delta \gg a$ , ovvero, il campo magnetico nella particella si comporta come se fosse nel vuoto, senza attenuazioni significative.

All'ordine zero nel parametro  $a/\lambda$  il campo interno risulta quindi:

$$\mathbf{B}_i(\omega) = \mathbf{B}_0(\omega)e^{ikr_s} \quad (2.21)$$

Notiamo che, avendo supposto  $\mu = 1$  non dobbiamo considerare alcuna magnetizzazione della sfera, anche se siamo in presenza di un campo interno; questo corrisponde a un momento di dipolo magnetico nullo e quindi non c'è contributo alla radiazione di dipolo magnetico.

#### 2.2.4 Sezioni d'urto

Uno dei nostri obiettivi è indagare come le proprietà di diffusione e assorbimento di una sfera dielettrica dipendano dalle sue caratteristiche ottiche e geometriche

e dalle proprietà del campo incidente. Per farlo analizziamo dal punto di vista energetico la diffusione.

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

$$W_{abs} = \oint_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} dA, \quad (2.22)$$

dove  $\mathbf{S} = (c/8\pi)\Re\{\mathbf{E} \times \mathbf{B}^*\}$  è il vettore di Poynting associato al campo totale<sup>4</sup>, e l'integrale è esteso sulla superficie della sfera in esame. La convenzione scelta porta ad avere  $W_{abs} > 0$  quando, a causa dell'assorbimento del dielettrico, parte dell'energia elettromagnetica è dissipata all'interno della superficie.

Si può facilmente dimostrare, ricordando che il campo totale è la somma di quello incidente e diffuso, che:

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca} \quad (2.23)$$

dove  $W_{sca}$  è la potenza elettromagnetica trasportata dal campo diffuso attraverso la superficie in esame. e vale:

$$\begin{aligned} W_{sca} &= \oint_A \mathbf{S}_s \cdot \mathbf{n} dA, \\ \mathbf{S}_s &= \frac{c}{8\pi} \Re\{\mathbf{E}_s \times \mathbf{B}_s^*\}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

e  $W_{ext}$  è la potenza di estinzione, che descrive l'interferenza tra campo incidente e campo diffuso:

$$\begin{aligned} W_{ext} &= \oint_A \mathbf{S}_{ext} \cdot \mathbf{n} dA, \\ \mathbf{S}_{ext} &= \frac{c}{8\pi} \Re\{\mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{B}_0^*\}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Per ridurre le informazioni sui trasferimenti di potenza ad un parametro facilmente confrontabile tra i diversi casi, andiamo a esprimere le sezioni d'urto di estinzione, assorbimento e *scattering*, a partire dalle relative potenze, dividendole per  $I_0$ , l'intensità del campo incidente. Analogamente a (2.23) varrà:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}. \quad (2.26)$$

Se sviluppiamo in armoniche vettoriali il campo elettrico diffuso, possiamo esprimere le sezioni d'urto in funzione dei coefficienti di tale espansione [2]. Ricordando però la condizione  $a \ll \lambda$ , il primo coefficiente di questo sviluppo

<sup>4</sup>Sovrapposizione del campo eccitante incidente e quello diffuso dalla particella

domina su tutti gli altri, portando a una netta semplificazione delle formule che risultano:

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega + 2)} \right|^2, \quad (2.27)$$

$$\sigma_{abs} = 4ka^3 \Im \left\{ \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega + 2)} \right\}. \quad (2.28)$$

L'espressione per  $\sigma_{sca}$  segue da 2.26.

Notiamo che la sezione d'urto di assorbimento, come atteso, si annullerebbe se la costante dielettrica fosse solamente reale.

Fino ad ora abbiamo analizzato la diffusione di un'onda elettromagnetica da parte di una singola particella dielettrica di piccole dimensioni, nel seguito andremo ad espandere il problema, considerando un insieme di particelle identiche note le loro posizioni nello spazio. I risultati qui ottenuti verranno impiegati per analizzare le interazioni tra i campi diffusi da ognuna delle particelle e tutte le altre, per ricavare il campo elettrico totale in un punto qualsiasi dello spazio.

## 2.3 Modello per la diffusione di onde elettromagnetiche in un mezzo materiale

### 2.3.1 Introduzione

Il fenomeno della diffusione, o *scattering* ha luogo durante la propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo disomogeneo dal punto di vista ottico. Quando avviene, si osserva la comparsa di onde diffuse caratterizzate da frequenza e direzione di propagazione in generale diverse da quelle dell'onda incidente. Questo effetto è legato alle variazioni nel moto delle cariche all'interno del mezzo eccitato, che si verificano in seguito all'interazione con il campo elettromagnetico.

Analizziamo brevemente il fenomeno dal punto di vista quantistico. Il fotone incidente  $\hbar\omega$  può venire assorbito dal mezzo, da cui viene poi emesso un fotone  $\hbar\omega'$ , con  $\omega'$  che può essere uguale o diverso da  $\omega$ . Nel caso di una frequenza riemessa diversa da quella incidente vorrà dire che il sistema si troverà, dopo la diffusione, in uno stato energetico diverso da quello originale. Nel caso invece in cui  $\omega = \omega'$  l'unico cambiamento sarà nella direzione di propagazione dell'onda, rispetto a quella incidente, e parleremo di diffusione coerente o di Rayleigh. Questo sarà il fenomeno che considereremo nel seguito.

Per raggiungere lo scopo di questo lavoro, è indispensabile fornire una descrizione del fenomeno di diffusione di un'onda elettromagnetica all'interno di

un mezzo materiale. Essendo un fenomeno molto complicato, è necessario fin da subito definire il grado di dettaglio con cui si andrà ad indagare il processo, così come individuare le principali caratteristiche del mezzo in esame, come lo stato della materia o la presenza di simmetrie. In questo modo si andranno naturalmente a selezionare le approssimazioni che saranno o meno applicabili.

Innanzitutto notiamo che l'interazione con l'onda porta inevitabilmente a delle variazioni nelle proprietà fisiche nel mezzo che stiamo considerando, modificando quindi anche il campo elettrico che da questo verrà emesso. Sarà quindi necessario tenere conto di questo effetto nel calcolo del campo finale dove si dovrà valutare il raggiungimento di una situazione di autoconsistenza.

Abbiamo già considerato questo problema nei paragrafi precedenti, dove però la situazione è stata semplificata al massimo considerando tutte le proprietà del mezzo riassunte nel solo momento di dipolo. Questo è stato possibile perché abbiamo trattato singole particelle sferiche omogenee.

La situazione è diversa se proviamo invece a trattare un sistema le cui proprietà siano riassumibili solo in una grandezza più complessa, ad esempio nel caso di un sistema di dimensioni paragonabili con la lunghezza d'onda del campo elettrico incidente. Le ipotesi per fare uso dell'approssimazione di Rayleigh verrebbero quindi a mancare e il problema si complicherebbe di molto.

In questo caso il modo più semplice di trattare la polarizzazione indotta in questo sistema è considerare una funzione  $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{r})$  che restituisca il momento di dipolo nel generico elemento di volume centrato in  $\mathbf{r}$ . In questo caso sarà questa funzione a dover essere compatibile con il campo finale, rispettando l'autoconsistenza.

Ma, nell'ottica di semplificare al massimo la trattazione del problema, è evidente che avere un'informazione con questo grado di dettaglio non è utile. Ricordando quanto sviluppato al capitolo 2 possiamo ridurre il sistema ad un insieme di volumetti, di dimensioni lineari molto piccole a rispetto alla lunghezza d'onda incidente, e caratterizzare ognuno di questi con un momento di dipolo. Come prima, supporremo che questa grandezza da sola descriva gli effetti di polarizzazione causati nelle diverse regioni del mezzo dall'interazione con l'onda, tornando, effettivamente, in un regime in cui è applicabile l'approssimazione di Rayleigh.

Il valore dei momenti di dipolo, in questo caso, dipenderà anche dall'interazione tra i campi generati dai singoli volumetti, che causeranno ulteriori polarizzazioni all'interno del mezzo, e queste, a loro volta, dovranno poi essere consistenti col valore finale del campo.

Questo approccio, basato sulla discretizzazione di  $\mathbf{p}(\mathbf{r})$  nello spazio sarà



quello poi discusso più approfonditamente nel seguito del lavoro. A partire da esso verrà sviluppato un algoritmo con cui calcolare la distribuzione dei dipoli all'interno di una sistema modellizzabile come un insieme di particelle finite.

Un approccio alternativo, consiste nella risoluzione diretta delle equazioni di Maxwell, in cui il mezzo è caratterizzato con un tensore  $\alpha(\mathbf{r})$ , dipendente sia da  $\omega$  che da  $\omega'$ , che ne descrive le proprietà diffusive. Si noti però che questo non è noto a priori e risulta ricavabile, soltanto in alcune geometrie semplificate che permettono di operare significative approssimazioni.

L'emissione dell'onda diffusa, si descrive attraverso il campo di spostamento elettrico, che a sua volta dipende dalla costante dielettrica del mezzo,  $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon'(\mathbf{r}) + i\epsilon''(\mathbf{r})$ . Ipotizziamo inoltre una dipendenza lineare dal campo elettrico incidente sul mezzo, considerando ampiezze piccole di  $\mathbf{E}_0$ :

$$\mathbf{D}_s = \alpha \cdot \mathbf{E}_0 + \epsilon(\omega')\mathbf{E}_s. \quad (2.29)$$

Attraverso l'applicazione delle equazioni di Maxwell, trascurando gli effetti di magnetizzazione del mezzo, si arriva a scrivere un'equazione per il campo di spostamento elettrico associato all'onda diffusa:

$$\nabla^2 \mathbf{D}_s + k'^2 \mathbf{D}_s = -\nabla \times \nabla(\alpha \cdot \mathbf{E}_0), \quad (2.30)$$

dove  $k'$  è il vettore d'onda dell'onda diffusa.

Il problema può essere affrontato pensando di dividere il mezzo in volumetti sufficientemente più grandi delle dimensioni molecolari<sup>5</sup> da produrre radiazione incoerente, e quindi calcolando il campo totale come la somma delle onde diffuse da ogni regione come se non interagissero.

Per quanto riguarda la soluzione dell'equazione (2.30), è possibile ricavarla nella situazione in cui ci interessiamo al campo, soltanto in regioni lontane dal mezzo diffondente. Ma questo significherebbe trascurare i contributi di campo intermedio e vicino, e non permetterebbe quindi di studiare il campo elettromagnetico in regioni troppo vicine, o al limite appartenenti al mezzo.

Nel prossimo paragrafo svilupperemo meglio il metodo accennato all'inizio di questa sezione, che non soffre invece di questa limitazione, permettendo un'analisi più completa.

### 2.3.2 Modello dei dipoli discreti interagenti

In questo paragrafo descriveremo il modello teorico su cui sono basati i metodi computazionali utilizzati per lo studio delle proprietà ottiche dei sistemi

<sup>5</sup>Alla scala molecolare la radiazione prodotta è considerabile coerente

considerati.

Questo si basa sulla divisione del mezzo in esame in volumetti elementari, ognuno caratterizzato dalle sue proprietà elettromagnetiche. Fissate le condizioni in modo da poter far uso dell'approssimazione di Rayleigh, decideremo di descrivere il moto delle cariche all'interno di ognuno, con il solo momento di dipolo elettrico; a questo punto si andrà alla ricerca di un risultato auto-consistente per il campo totale visto da ogni particella, che tenga conto dei contributi dei momenti di dipolo da esso eccitati e anche degli effetti delle interazioni tra i dipoli stessi. L'idea è di affrontare il calcolo del campo con un metodo perturbativo, il cui significato fisico verrà sottolineato nel seguito.

Il principio fondamentale del ragionamento è l'assunzione che le proprietà diffondenti di un mezzo dielettrico che interagisce con un campo eccitante esterno, siano completamente descritte da un insieme di dipoli elettrici discreti, distribuiti all'interno del volume, analogamente a quanto sviluppato nel capitolo precedente. Fisicamente, ognuno di questi è il risultato della distribuzione di carica che i campi, sia quello eccitante esterno che quelli diffusi da tutti gli altri volumetti elementari, hanno indotto nel dielettrico.

Perché questa descrizione sia efficace abbiamo già visto che devo considerare volumetti di dimensioni molto minori rispetto alla lunghezza d'onda del campo esterno eccitante. In questo caso è valida l'approssimazione di Rayleigh, e possiamo descrivere il campo diffuso da ogni volumetto semplicemente a partire dal momento di dipolo elettrico indotto in esso.

Il nostro principale interesse è lo studio della diffusione in sistemi effettivamente composti da aggregati di nanoparticelle (*clusters*) di forma approssimativamente sferica e diametri di alcune decine di nm. Risulta, a questo punto, ragionevole introdurre una descrizione degli stessi come composti da elementi discreti, in particolare sarà comodo pensare a sferette omogenee ed isotrope, di raggio fissato.

Inoltre, essendo centrale nel nostro studio l'interazione con la luce visibile, sarà possibile considerare le dimensioni di queste particelle come molto minori della lunghezza d'onda incidente. Potremo quindi applicare a pieno titolo l'approssimazione di Rayleigh, che abbiamo introdotto nella sezione 2.2 per il calcolo del campo elettrico diffuso.

Andremo quindi a trattare ogni *cluster* come una sfera dielettrica, omogenea, isotropa, caratterizzata da una costante dielettrica pari a quella del materiale di cui è costituita (nel nostro caso, ossido di titanio). Inoltre, nel seguito, considereremo soltanto fenomeni di diffusione coerente ed elastica da parte di ogni singola sfera, in quanto i processi anelastici possono venire trascurati per

la loro bassa intensità.

Introduciamo ora notazioni e terminologie che verranno utilizzate nel seguito in modo ricorrente. Selezioniamo un sistema di riferimento cartesiano. Come campo incidente consideriamo un'onda di frequenza  $\omega$ , polarizzata linearmente lungo  $x$ , e sia  $\mathbf{E}_0 = E_0 e^{ikr} \hat{\mathbf{u}}_x$ , la componente spaziale del campo elettrico ad essa associato, con l'ampiezza  $E_0$  costante.

Indichiamo con  $\mathbf{E}^{(0)}(i) = E_0 e^{ikr_i} \hat{\mathbf{u}}_x$  l'intensità del campo elettrico incidente valutato in corrispondenza del centro  $\mathbf{r}_i$  della particella  $i$ . In accordo con quanto sviluppato nel capitolo precedente, la particella acquisisce un momento di dipolo elettrico  $\mathbf{p}^{(0)}(i) = V\alpha_\omega \mathbf{E}^{(0)}(i)$  dove  $\alpha_\omega$  è la polarizzabilità per unità di volume relativa alla frequenza  $\omega$  e  $V$  è il suo volume.

Partendo dall'espressione in (2.2.3) possiamo scrivere il campo elettrico complessivo (se la particella  $i$  fosse l'unico corpo diffondente) nel punto  $\mathbf{r}_a$ , esterno alla particella:

$$\mathbf{E}^{(1)}(a, i) = \mathbf{E}^{(0)}(a) + \mathbf{E}_s^{(0)}(a, i), \quad (2.31)$$

dove  $\mathbf{E}_s^{(0)}(a, i)$  rappresenta il campo diffuso dalla particella  $i$ , valutato nel punto  $\mathbf{r}_a$ . Possiamo anche esprimerlo come:

$$\mathbf{E}_s^{(0)}(a, i) = \mathbf{P}(a, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i). \quad (2.32)$$

dove abbiamo introdotto l'operatore  $\mathbf{P}(a, i)$  il quale, agisce sul campo incidente alla sfera centrata in  $\mathbf{r}_i$  e restituisce il campo diffuso nel generico punto  $\mathbf{r}_a$ ; lo chiameremo *propagatore di dipolo elettrico*.

Esso è un tensore doppio la cui espressione è data da:

$$\mathbf{P}(a, i) = V\alpha_\omega \left[ k^2 (\mathbf{I} - \mathbf{n}(a, i)\mathbf{n}(a, i)) \frac{e^{ikR(a, i)}}{R(a, i)} + (3\mathbf{n}(a, i)\mathbf{n}(a, i) - \mathbf{I}) \left( \frac{1}{R^3(a, i)} - \frac{ik}{R^2(a, i)} \right) e^{ikR(a, i)} \right], \quad (2.33)$$

dove:

- $R(a, i) \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|$ , è la distanza tra il centro della particella  $i$ -esima e il punto  $\mathbf{r}_a$  dello spazio;
- $\mathbf{n}(a, i) \equiv (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a)/R(a, i)$ , è il versore associato al vettore che collega il centro della particella  $i$ -esima e il punto  $\mathbf{r}_a$ ;
- $\mathbf{I}$  è il tensore identità.

Questa espressione si può ricavare direttamente da (2.18). Prendiamo ora  $N$  particelle sferiche identiche di dielettrico, che rispettino le condizioni dell'ap-

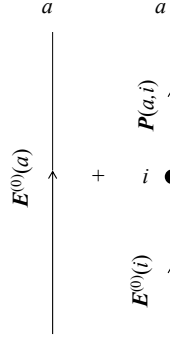


Figura 2.3: Diagramma che rappresenta graficamente il processo di scattering semplice descritto dall'equazione 2.34. Viene sottintesa la somma sull'indice  $i = 1, \dots, N$

prossimazione di Rayleigh, e supponiamo che il dipolo in ognuna sia indotto solamente dall'interazione con l'onda eccitante esterna, trascurando quindi le interazioni tra una particella e l'altra. Ci troviamo in un caso di *scattering semplice*.

Possiamo trovare il campo totale in un punto qualsiasi dello spazio esterno all'agglomerato seguendo un ragionamento simile a quello fatto in precedenza, considerando, cioè, la sovrapposizione del campo incidente e, questa volta, dei campi diffusi da tutte le  $N$  particelle:

$$\mathbf{E}^{(1)}(a) = \mathbf{E}^{(0)}(a) + \sum_{i=1}^N \mathbf{P}(a, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i). \quad (2.34)$$

L'indice  $(1)$  indica che questo campo verrà utilizzato come correzione al primo ordine per il campo incidente che interagisce con la distribuzione di materia diffondente.

Per aiutare la comprensione del processo, in particolare per sistemi più grandi e a ordini superiori, introduciamo un diagramma per rappresentare la formula (2.34), riportato in figura 2.3. Il campo valutato in  $a$  è visto come la somma di due componenti<sup>6</sup>: una relativa al campo incidente, direttamente valutato nel punto  $a$ , e un'altra formata dalla somma dei contributi dei campi diffusi da tutte le altre particelle. Questi sono a loro volta generati dall'interazione del campo

<sup>6</sup>Vedremo che saranno di più quando introdurremo lo *scattering multiplo*

incidente con la particella  $i$ -esima, espressa attraverso il tensore propagatore riferito a quella particella e al punto finale di interesse.

Nell'approssimazione di scattering semplice abbiamo visto come si trascurino gli effetti del campo elettrico diffuso dalle singole particelle sul momento di dipolo indotto in ciascuna; questa approssimazione è tanto migliore quanto più il sistema risulta diluito, in quanto lo smorzamento dell'ampiezza dei campi diffusi è proporzionale a  $1/R$ . Se vogliamo però analizzare sistemi dove la densità delle particelle è significativa, questo approccio non è più accettabile ed è richiesta una descrizione più accurata.

Se la distanza tra le particelle è inferiore alla lunghezza d'onda del sistema, infatti, l'interazione con i campi diffusi dalle altre non sarà più trascurabile ma dovremo tenerne conto, in particolare per quanto riguarda i termini di campo diffuso intermedio e vicino.<sup>7</sup> Passiamo quindi a considerare fenomeni di *scattering multiplo*.

Ricordiamo che l'espressione ottenuta per il campo al primo ordine, agente sulla singola sfera  $j$  è:

$$\mathbf{E}^{(1)}(j) = \mathbf{E}^{(0)}(j) + \sum_{i \neq j} \mathbf{P}(j, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i), \quad j = 1, \dots, N \quad (2.35)$$

In linea di principio però, questo campo non soddisfa necessariamente l'ipotesi di lenta variabilità del campo nello spazio, necessaria all'applicazione dell'approssimazione di Rayleigh. In particolare, potrebbe essere problematica l'interazione con i campi diffusi dalle particelle più vicine: questi, sovrappo-  
nendosi, potrebbero dare un risultato anche molto variabile, nel piccolo volume della sfera.

Per affrontare questo problema, mediamo il campo risultante sul volume della particella e usiamo il risultato come valore costante per tutta la regione di spazio, in modo da conservare l'approssimazione di Rayleigh. Chiameremo questa nuova grandezza *campo efficace*. D'ora in poi indicheremo con  $\mathbf{E}^{(n)}(i)$  il campo efficace all'ordine  $n$  agente sulla particella  $i$ -esima.

Analogamente a quanto faceva il campo eccitante esterno, il campo  $\mathbf{E}^{(1)}(j)$ , che agisce sulla particella  $j$ , genererà un momento di dipolo oscillante  $\mathbf{p}^{(1)}(j) = V\alpha\mathbf{E}^{(1)}(j)$ , aggiungendo un nuovo termine all'espressione per il campo diffuso

---

<sup>7</sup>Rispettivamente proporzionali a  $1/R^2$  e  $1/R^3$

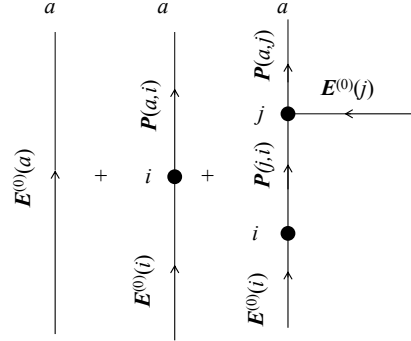


Figura 2.4: Diagramma che rappresenta uno scattering al secondo ordine. Viene sottintesa la somma sugli indici  $i$  e  $j$ , con  $j \neq i$ .

da questa sfera:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s^{(1)}(a, j) &= \mathbf{P}(a, j) \cdot \mathbf{E}^{(1)}(j) \\ &= \mathbf{P}(a, j) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(j) + \mathbf{P}(a, j) \cdot \left( \sum_{i \neq j} \mathbf{P}(a, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i) \right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

I due termini a secondo membro rappresentano rispettivamente l'interazione col campo esterno, presente anche nello scattering semplice, e l'interazione con tutti i campi diffusi da tutte le altre particelle all'ordine precedente.

Ragionando allo stesso modo, il campo diffuso al secondo ordine nel punto  $\mathbf{r}_a$  dello spazio, esterno all'agglomerato, sarà quindi:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(2)}(a) &= \mathbf{E}^{(0)}(a) + \sum_{j=1}^N \mathbf{E}^{(2)}(a, j), \\ &= \mathbf{E}^{(0)}(a) + \sum_{j=1}^N \mathbf{P}(a, j) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(j) + \sum_{j=1}^N \mathbf{P}(a, j) \cdot \left( \sum_{i \neq j}^N \mathbf{P}(a, i) \cdot \mathbf{E}^{(0)}(i) \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Rappresentando anche questo caso in un diagramma simile al precedente, in figura 2.4, vediamo il nuovo termine che si aggiunge al campo totale risultante nel punto  $a$ : è esattamente il campo diffuso da ogni particella che tiene però in conto anche i campi diffusi da tutte le altre, oltre al campo incidente già considerato. L'operatore  $\mathbf{P}(j, i)$  in questo caso "propaga" il campo inci-

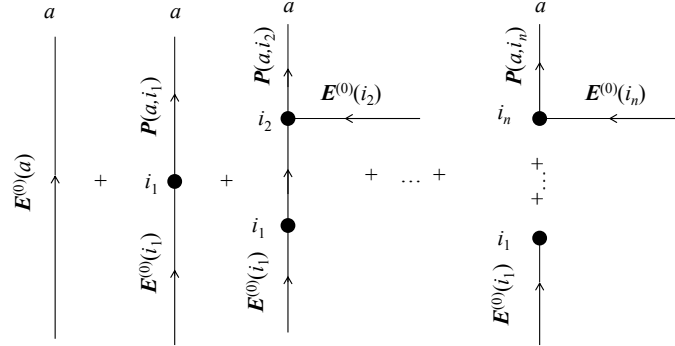


Figura 2.5: Scattering multiplo, al generico ordine  $n$ , rappresentato con un diagramma simile a quelli precedenti.

dente alla particella  $j$  dalla  $i$ , mentre  $\mathbf{P}(a, j)$  restituisce il campo diffuso dopo l'interazione.

Ripetendo il ragionamento già fatto si può pensare di arrivare al generico ordine di interazione  $n$ , di cui riportiamo la rappresentazione nel diagramma introdotto prima, in figura 2.5.

Ragioniamo ora su come variano le proprietà del mezzo diffondente al crescere dell'ordine di scattering considerato. All' $n$ -esimo ordine di scattering, noi possiamo descrivere la distribuzione delle cariche nel sistema con l'insieme dei dipoli elettrici eccitati all'ordine precedente:  $\{\mathbf{p}^{(n-1)}(i)\}$ , la correzione all'ordine successivo dipende soltanto dall'interazione ripetuta del campo  $\mathbf{E}^{(n)}$  nel mezzo che genera i nuovi termini di campo diffuso per tutte le particelle. Questi portano alla nuova espressione per la distribuzione di dipoli  $\{\mathbf{p}^{(n)}(i)\}$  che, a sua volta, definisce il campo elettrico all'ordine successivo  $\mathbf{E}^{(n+1)}$ .

Possiamo quindi verificare quanto fosse significativa la variazione nei momenti di dipolo indotti tra due ordini successivi, valutando la differenza nei valori dei rispettivi campi elettrici totali. Ci aspettiamo che per  $n$  molto grandi questa differenza diventi trascurabile: abbiamo quindi effettivamente trovato un modo di convergere ad un'espressione autoconsistente per il campo elettrico e per i momenti di dipolo eccitati. Inoltre questi valori dipendono soltanto dall'interazione ripetuta della radiazione all'interno del campione, e sono quindi completamente riconducibili, attraverso la forma del tensore propagatore, alle

caratteristiche morfologiche del campione e alle proprietà ottiche delle singole particelle.

Dal punto di vista del calcolo di questi campi, possiamo pensare di interpretare le espressioni del campo, come una serie perturbativa, in cui ogni ordine di scattering successivo può essere visto come una nuova iterazione. Questo è anche evidente dal diagramma precedente.

Possiamo quindi pensare di esprimere il campo finale come somma di contributi elementari che corrispondono alle successive interazioni dell'onda esterna con le particelle del sistema. Se questa serie converge ad un'iterazione  $\bar{n}$ , allora per  $n > \bar{n}$  potrà dire che il campo si stabilizza ad un valore finale che presenta un errore  $\epsilon(\bar{n})$  piccolo a piacere. Dal punto di vista fisico questa convergenza è sempre assicurata.

Supponiamo di conoscere la distribuzione finale dei momenti di dipolo nel materiale. sia  $\mathbf{E}_{eff}(i)$  il campo efficace, autoconsistente, agente sulla particella  $i$ . Possiamo ricavare il campo elettrico finale in un qualsiasi punto dello spazio  $\mathbf{r}_a$  come:

$$\mathbf{E}(a) = \mathbf{E}^{(0)}(a) + \sum_{i=1}^N \mathbf{P}(a, i) \cdot \mathbf{E}_{eff}(i). \quad (2.38)$$

Per la teoria di Rayleigh, il campo all'interno di una sfera risulta invece uniforme (grazie anche all'introduzione del concetto di campo efficace) e vale:

$$\mathbf{E}(i) = \frac{3}{\epsilon + 2} \mathbf{E}_{eff}(i). \quad (2.39)$$

Abbiamo finora parlato del solo campo elettrico perché la teoria di Rayleigh prevede che l'interazione tra il campo elettromagnetico incidente e una particella di piccole dimensioni, sia caratterizzata dal solo momento di dipolo elettrico oscillante indotto nel mezzo. In questa approssimazione, la componente magnetica dell'onda esterna, non ha quindi nessuna influenza sulle proprietà fisiche del corpo stesso.

Questo significa che è possibile il calcolo del campo magnetico finale in un punto qualsiasi dello spazio, senza bisogno di un procedimento iterativo per raggiungere l'autoconsistenza, e, dalle considerazioni fatte al paragrafo 2.2.3 risulta che, in questo caso, il campo magnetico si comporta indifferentemente all'interno o all'esterno del sistema di particelle.

Il campo magnetico totale nel punto  $\mathbf{r}_a$  esterno all'agglomerato è dato da:

$$\mathbf{B}(a) = \mathbf{B}^{(0)}(a) + \sum_{i=1}^N \mathbf{B}_s(i), \quad (2.40)$$



dove  $\mathbf{B}_s(i)$  è il campo magnetico associato all'onda diffusa dal dipolo finale  $\mathbf{p}(i)$  ed è espresso dalla formula (2.20).

L'espressione per il campo magnetico all'interno di una delle sfere è invece:

$$\mathbf{B}(i) = \mathbf{B}^{(0)}(i) + \sum_{(i \neq j)} \mathbf{B}_s(j). \quad (2.41)$$

A partire dai campi elettrico e magnetico totali si può calcolare il vettore di Poynting per un qualunque punto nello spazio, oppure, conoscendo la distribuzione dei momenti di dipolo finali è possibile ricavare altre grandezze integrali che caratterizzano complessivamente l'interazione tra il campo e il mezzo. Analizzeremo più in dettaglio queste grandezze nel prossimo capitolo.

## 2.4 Modello per nanoparticelle caratterizzate da forte assorbimento in corrispondenza della superficie

Fino ad ora abbiamo sempre modellizzato la particella come una sfera dielettrica omogenea e isotropa di raggio  $a$ , le cui proprietà ottiche sono completamente descritte dal momento di dipolo elettrico che nasce nell'interazione con l'onda elettromagnetica.

Adesso vogliamo considerare la situazione in cui, sulla superficie della sfera, sia depositato uno strato di spessore  $\delta \ll a$  di un materiale omogeneo di costante dielettrica  $\epsilon_s$ . Questo è fatto nell'ottica di avvicinare le strutture simulate a casi reali in cui le particelle sono funzionalizzate con un sottile rivestimento. Più dettagli su queste specifiche situazioni sono riportati nei capitoli successivi.

Il volume della sfera diventa quindi  $V_s = (4/3)\pi(a + \delta)^3$ . Dobbiamo calcolare una polarizzabilità efficace che metta in relazione il momento di dipolo eccitato con il campo elettrico incidente. Per farlo ripetiamo i passaggi già fatti nel paragrafo 2.1 per analizzare il caso elettrostatico. Cerchiamo la soluzione dell'equazione di Poisson, considerando lo spazio diviso in tre regioni, ognuna con una diversa costante dielettrica. Dall'equazione (2.1) intuimmo che dovremo cercare tre coppie di serie di coefficienti, ognuna relativa a una delle tre regioni dello spazio. Imponendo condizioni al contorno analoghe a quelle già usate in 2.1 ricaviamo l'equazione per la polarizzabilità statica per unità di volume nella sfera rivestita:

$$\alpha_s = \frac{3}{4\pi} \frac{(\epsilon_s - 1)(\epsilon + 2\epsilon_s) + f_v(\epsilon - \epsilon_s)(1 + 2\epsilon_s)}{(\epsilon_s + 2)(\epsilon + 2\epsilon_s) + 2f_v(\epsilon_s - 1)(\epsilon - \epsilon_s)}, \quad (2.42)$$

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

Il momento di dipolo generato dalla particella è quindi:

$$\mathbf{p} = \alpha_s V_s \mathbf{E}_0. \quad (2.43)$$

Abbiamo in pratica ridotto le due differenti regioni della sfera, ognuna caratterizzata da una polarizzabilità diversa, ad una sola, descritta da una polarizzabilità efficace.

Proseguendo con la trattazione già esposta nel capitolo 2 si può poi analizzare la trattazione per il caso elettrodinamico, dove abbiamo un campo esterno incidente oscillante con frequenza  $\omega$ . Come avevamo già sviluppato al paragrafo 2.2.1 si ricavano quindi le espressioni per la i momenti di dipolo eccitati e per il campo da essi emessi, considerando soltanto la dipendenza della costante dielettrica della particella dalla frequenza del campo elettrico incidente, e sfruttando l'approssimazione di Rayleigh.

Questi ulteriori risultati saranno impiegati per simulare la funzionalizzazione della superficie delle sfere, in modo da ottenere risultati più vicini a casi reali di interesse. La questione sarà ulteriormente approfondita nel seguito.

Quanto sviluppato in questi capitolo sarà la base teorica per lo sviluppo di un algoritmo in grado, data una struttura composta da aggregati sferici di cui siano note le posizioni, di calcolare gli effetti di un'interazione con un'onda incidente di radiazione elettromagnetica. In particolare l'algoritmo arriverà ad un'espressione autoconsistente per quanto riguarda i valori del campo elettrico finale e dei momenti di dipolo eccitati nelle particelle. Da essi potremo poi ricavare alcuni parametri ottici integrali con cui descrivere le proprietà della struttura.

## Capitolo 3

# Aspetti computazionali relativi al calcolo del campo elettromagnetico

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

In questa sezione descriveremo l'algoritmo per il calcolo autoconsistente della distribuzione dei dipoli nel mezzo in esame e del campo elettrico totale nello spazio. Verranno inoltre introdotti alcuni parametri ottici integrali che possono essere ricavati una volta noti i momenti di dipolo delle singole particelle, come grandezze di riferimento per descrivere le proprietà del sistema.

A meno che sia specificato diversamente, d'ora in poi ci riferiremo sempre a un mezzo descrivibile come agglomerato di particelle discrete, sferiche di raggio  $a = 10\text{nm}$ , omogenee ed isotrope, caratterizzate da una costante dielettrica scelta in base al materiale selezionato e alla lunghezza d'onda del campo incidente.

Quest'ultimo sarà considerato essere un'onda piana di ampiezza unitaria, diretta lungo  $z$ , polarizzata linearmente lungo  $x$ , e di lunghezza d'onda  $\lambda$  confrontabile con la luce visibile, in generale compresa tra 200 e 1000 nm:

$$\mathbf{E}_0 = e^{i(kz - \omega t)} \hat{\mathbf{u}}_x. \quad (3.1)$$

L'algoritmo è stato implementato attraverso diverse routine in MATLAB, visionabili in Appendice.

L'obiettivo principale di questo algoritmo è simulare il fenomeno di scattering multiplo all'interno di un mezzo realizzato attraverso la deposizione di

nanoparticelle su di un opportuno substrato. L'obiettivo principale è trattare film simili a quelli ottenuti mediante tecnica PLD in [10], ma si sono simulate anche strutture diverse.

Gli algoritmi utilizzati per la simulazione dei processi di costruzione saranno spiegati in maggiore dettaglio nel prossimo capitolo, l'unica informazione necessaria nel seguito, è che questi programmi restituiscono le coordinate dei centri di tutte le particelle depositate, e che comprendono una notevole quantità di campionamenti casuali. Pertanto, ogni differente istanza produrrà un mezzo con proprietà morfologiche differenti al di là di alcuni parametri fissati. L'idea è di riprodurre strutture che presentino un intrinseco disordine interno come avviene per le strutture reali, preparate in laboratorio.

Questo algoritmo può teoricamente essere utilizzato per studiare le proprietà ottiche di qualsiasi mezzo che possa essere descritto come un insieme di particelle discrete, di dimensioni molto inferiori alla lunghezza dell'onda elettromagnetica con cui interagisce. Il materiale scelto deve però non essere un conduttore, per poter applicare quanto sviluppato nei capitoli precedenti.

Lo scopo ultimo dell'algoritmo è il calcolo autoconsistente dei valori finali dei momenti di dipolo relativi alle  $N$  particelle in cui si è discretizzato il sistema. Da questi sarà poi possibile ricavare le altre proprietà ottiche di interesse.

L'algoritmo si basa sul modello sviluppato al paragrafo 2.3.2. L'approccio perturbativo lì utilizzato per valutare il campo elettrico finale come somme di contributi calcolati ad ordini successivi, suggerisce di basare l'algoritmo su di un procedimento iterativo.

Nella prima iterazione, a partire dal campo elettrico esterno incidente, sommando ad esso quello diffuso da ogni particella a causa del momento di dipolo in esse eccitato, viene calcolato il valore di primo tentativo per il campo elettrico finale nello spazio. Non viene valutata alcuna interazione tra i campi diffusi rimanendo quindi in regime di *scattering* semplice. Questo primo risultato sarà il campo elettrico visto dalle particelle nella seconda iterazione: da esso si calcoleranno quindi nuovi momenti di dipolo all'interno delle particelle e i campi da esse diffusi. Questi, sommati a loro volta con il campo esterno incidente, daranno il campo elettrico totale nello spazio, che sarà, a sua volta, il punto di partenza per l'iterazione successiva.

A partire dalla seconda iterazione, però, stiamo abbandonando lo *scattering* semplice. Infatti, anche se non abbiamo fatto interagire direttamente i campi diffusi dalle singole particelle, il campo che viene considerato essere incidente alle particelle, nelle iterazioni dopo la prima, contiene al suo interno i campi diffusi dalle particelle all'ordine precedente. In questo modo il nostro algorit-

mo tiene conto dei fenomeni di *scattering* multiplo, che, nei processi di nostro interesse, non possono essere trascurati per ottenere risultati accettabili, come vedremo più avanti.

Sempre dalla seconda iterazione, però, dobbiamo tenere conto che non possiamo più supporre che il campo elettrico calcolato nel passaggio precedente sia considerabile uniforme sul volume delle particelle. Gli effetti di diffusione dovuti alle particelle adiacenti, anche nell'approssimazione di scattering semplice, potrebbero essere sufficienti per dar luogo a disuniformità che impedirebbero di descrivere l'interazione della particella con il campo attraverso un singolo dipolo elettrico, secondo l'approssimazione di Rayleigh. Inoltre questo effetto diventa tanto più importante quanto maggiore è la densità degli aggregati, rendendo difficile pensare di poter fare a meno di considerarlo nei casi di nostro interesse, in cui le particelle sono a contatto le une con le altre.

Per affrontare questo problema abbiamo introdotto al capitolo 2.3.2 il concetto di campo efficace per ogni sfera. Vediamo come si svolge il calcolo del campo efficace al primo ordine, agente sulla particella  $i$ :  $\mathbf{E}^{(1)}(i)$ . Si parte calcolando la media del campo diffuso da ogni particella  $j \neq i$  sul volume della particella  $i$  ottenendo  $\bar{\mathbf{E}}_s^{(0)}(j)$ . Sommando per tutte le  $j$  e aggiungendo il campo incidente  $\mathbf{E}^{(0)}(i)$  otteniamo il campo efficace per la particella  $i$  per la seconda iterazione.

A partire da questi campi, applicando l'equazione (2.9) ricaviamo i corrispondenti momenti di dipolo. Con un procedimento analogo a quello visto in 2.3.2, si può poi passare a  $\mathbf{E}^{(2)}(i)$  per ogni  $i$ , e così via per gli ordini superiori.

Il processo viene ripetuto fino ad arrivare alla convergenza, che rappresenta il raggiungimento di una situazione autoconsistente tra il campo finale visto dall'aggregato e i momenti di dipolo eccitati nelle particelle. La convergenza viene valutata con il parametro  $d$ :

$$d = \frac{|\mathbf{E}^{(n)}(i) - \mathbf{E}^{(n-1)}(i)|}{|\mathbf{E}^{(n-1)}(i)|}, \quad (3.2)$$

calcolato per una sfera  $i$  a piacere. Ovviamente per avere un risultato quanto più indicativo di come stanno evolvendo i residui ad ogni iterazione, sarebbe opportuno selezionare una particella per cui la convergenza sia teoricamente difficoltosa. In particolare è ragionevole scegliere particelle che vedano nel loro intorno un'elevata densità di altre sfere, e quindi posizionate nel *bulk* della struttura.

Quando questo parametro risulti minore di un valore  $\epsilon$  fissato piccolo a piacere, allora le iterazioni vengono arrestate. Il numero di iterazioni dopo cui

si ferma il programma dipende dal valore scelto per  $\epsilon$ , oltre che dalle proprietà della struttura e dell'onda incidente.

Le iterazioni necessarie crescono con il numero di particelle che compongono l'aggregato, e col crescere della costante dielettrica assegnata alle particelle, in particolare della sua parte complessa.<sup>1</sup>

Questo è consistente con il fatto che i fenomeni di scattering multiplo diventano tanto più importanti quanto maggiori risultano le fluttuazioni nelle proprietà ottiche del mezzo che interagisce con l'onda, ovvero quanto più il sistema differisce dal vuoto. Maggiori fenomeni di assorbimento, legati alla parte immaginaria di  $\epsilon$ , inoltre, danno origine a maggiori disuniformità nei dipoli all'interno dei volumi che rendono più difficile la convergenza.

### 3.2 Ottimizzazione del calcolo del campo efficace

Abbiamo precedentemente introdotto il campo efficace, ora discuteremo più in dettaglio come sia stato impostato il calcolo di questa grandezza all'interno dell'algoritmo.

Non volendo introdurre alcuna approssimazione, il campo agente sulla particella  $i$  al generico ordine  $n$  è:

$$\mathbf{E}^{(n)}(i) = \mathbf{E}^{(0)}(i) + \sum_{i \neq j} \bar{\mathbf{E}}_s^{(n)}(j), \quad (3.3)$$

$$\bar{\mathbf{E}}_s^{(n)}(j) \equiv \frac{1}{V} \int_V \mathbf{E}_{s,j}^{(n)}(r) dr, \quad (3.4)$$

Con  $\mathbf{E}_{s,j}$  definito in modo continuo e l'integrale esteso a tutto il volume della particella  $V$ .

Questo tipo di integrali potrebbero essere risolti con metodi numerici già implementati in MATLAB, ma per questo lavoro si è scelto di evitare di farne uso, per contenere i tempi di calcolo, che sono risultati essere uno dei principali limiti dell'algoritmo. In alternativa si è optato per costruire una griglia di punti sul volume della sferetta, e calcolare il campo agente sulla stessa come la media aritmetica dei valori del campo elettrico visti in quei punti. Il campo così calcolato viene considerato essere uniforme su tutto il volume della sfera, permettendo di applicare l'approssimazione di Rayleigh.

La scelta del numero di punti che vanno a comporre la griglia è delicata: pochi punti porterebbero a un risultato più lontano da quello esatto, ma utilizzare una griglia più fitta conduce inevitabilmente a tempi di calcolo più lunghi.

<sup>1</sup>ricordiamo che l'assorbimento è legato alla parte immaginaria della costante dielettrica scelta per il materiale.

Per risolvere il problema si è cercato un numero ottimale di punti nella griglia che minimizzasse la differenza con il campo “esatto”<sup>2</sup>, ma non portasse a tempi di calcolo difficilmente gestibili. L’ottimo è stato trovato essere dieci punti per sfera, oltre al centro di ogni particella. [2].

Per ridurre l’incremento dei tempi di calcolo, si è inoltre cercato di limitare questa procedura ai casi dove fosse veramente necessario. Dove possibile, infatti, si è preferito trascurare la definizione esatta per il campo efficace ed eseguire i calcoli utilizzando, per tutto il volume della particella, il valore del campo al suo centro.

Abbiamo già accennato come le maggiori disuniformità nel campo elettrico all’interno del volume di una sfera dipendano in larga parte dai campi diffusi dalle particelle più vicine o, al limite, adiacenti. Quindi nell’ottica di limitare il numero di queste operazioni di media, è stata introdotta una distanza limite  $d_{max}$  e, per ogni particella  $i$ , le medie volumetriche vengono calcolate soltanto per i campi diffusi da particelle  $j$  tali che  $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| < d_{max}$ . Per tutte le altre particelle viene invece considerato il valore al centro come rappresentativo del campo sull’intero volume, considerato uniforme.

Anche il valore di  $d_{max}$  è stato ottimizzato per ottenere il miglior risultato per i campi elettrici finali, senza aumentare eccessivamente il peso computazionale. L’ottimo è stato trovato essere  $d_{max} = 2a$ , confermando l’idea che le disuniformità più significative nel campo visto da ogni particella, sono causate proprio dalle sfere adiacenti.

Al crescere del numero di particelle considerate a diverse migliaia, però, anche considerare le medie volumetriche soltanto per le particelle adiacenti risultava allungare moltissimo i tempi di calcolo e, per gli aggregati più grandi, introduceva anche problemi per la quantità di memoria fisica necessaria. Dopo aver valutato che la differenza tra i risultati fosse, in ultima analisi, trascurabile, si è scelto di non considerare mai il calcolo del campo efficace come media del campo valutato in vari punti del volume delle particelle, limitandosi ad utilizzare il campo visto nel centro di ognuna. Altrimenti, mantenendo la stessa impostazione per l’algoritmo, sarebbe stato impossibile aumentare il numero di particelle componenti gli aggregati a valori tali da poter simulare sistemi a foresta realistici.

---

<sup>2</sup>calcolato utilizzando  $10^5$  punti distribuiti casualmente nel volume della sfera

### 3.3 Problemi di convergenza

Abbiamo osservato nel capitolo 2.3.2 come, dal punto di vista fisico, sia garantita la convergenza del processo iterativo per il calcolo dei dipoli elettrici; lo stesso non è però garantito dal punto di vista strettamente computazionale, e non è possibile prevedere i tempi necessari a una tale convergenza.

Al crescere del numero delle particelle, diventano molto frequenti casi in cui le successive iterazioni restituiscono risultati che oscillano attorno ad un valore, che si presume essere quello finale, senza però convergere. Per ridurre il numero di iterazioni necessarie, si è introdotto uno smorzamento, sostituendo il campo utilizzato nella valutazione del residuo in (3.2) con:

$$\mathbf{E}^{(n)}(i) \rightarrow \eta \mathbf{E}^{(n-1)}(i) + (1 - \eta) \mathbf{E}^{(n)}(i), \quad (3.5)$$

dove  $\eta$  è un numero compreso tra 0 e 1.

Il nuovo campo efficace viene quindi calcolato come una combinazione lineare del campo efficace ricavato dall'ultima iterazione e di quello dell'iterazione precedente. Il valore di  $\eta$  è stato fissato normalmente a 0.5.

Quanto esposto fino ad ora costituisce il fondamento del programma; una volta ottenuta da esso la distribuzione finale dei dipoli, possiamo poi estrarre grandezze integrali di interesse per descrivere le proprietà ottiche del sistema complessivo.

### 3.4 Determinazione di parametri ottici integrali

Come già anticipato precedentemente, il nostro obiettivo è ricavare dei parametri relativi alle proprietà ottiche dei sistemi in esame, e cercare dei collegamenti con le loro proprietà morfologiche, per poter effettuare confronti tra diverse conformazioni. In particolare per questo scopo, sono comode grandezze di tipo scalare, che diano un'informazione quantitativa ed immediata. Grandezze di questo tipo, significative e facilmente calcolabili sono ad esempio le sezioni d'urto integrali di estinzione scattering e assorbimento, definite dal punto di vista fisico nel paragrafo 2.2.4.

Per il calcolo di queste grandezze ci si pone a grande distanza dal mezzo difondente, trascurando così le componenti di *near field* e *mid field*, mantenendo soltanto i contributi al campo a lungo raggio.



### Sezione d'urto di estinzione

La sezione d'urto di estinzione (o sezione d'urto totale) rappresenta la capacità del mezzo di rimuovere energia elettromagnetica dall'onda incidente, attraverso processi di *scattering* o assorbimento.

È possibile ricavarne l'espressione a partire dal *teorema ottico*, a sua volta dimostrabile ragionando sulla conservazione dell'energia come abbiamo già fatto al paragrafo 2.2.4.

A partire dall'espressione (2.25), che rappresentava la potenza sottratta al campo dal mezzo durante un'interazione, scriviamo:

$$W_{ext} = \frac{c}{8\pi} \oint_A \Re\{\mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{B}_0^*\} \cdot n dA, \quad (3.6)$$

dove l'integrazione è svolta su di una superficie che racchiude il sistema diffondente, posta a distanza infinita.

Il teorema ottico afferma che la potenza di estinzione, espressa da (3.6) è proporzionale alla parte immaginaria dell'ampiezza della componente diffusa del campo, in direzione *forward* rispetto all'incidenza. [11].

A partire da questo teorema è possibile ricavare un'espressione analitica per la sezione d'urto di estinzione per un mezzo discretizzato come N particelle sferiche, ognuna descritta da un momento di dipolo elettrico  $\mathbf{p}$ , immerso in un campo esterno incidente di ampiezza  $E_0$ . Esprimendo il campo diffuso, nell'approssimazione di Rayleigh e considerando di essere sufficientemente lontani dal mezzo da poter considerare soltanto contributi di *far field*, si ottiene:

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi k}{E_0^2} \sum_{i=1}^N \Im\{\mathbf{E}^{(0)}(i) \cdot \mathbf{p}(i)\} \quad (3.7)$$

Proviamo a considerare un caso di *scattering* semplice, in cui i momenti di dipolo sono eccitati dal solo campo elettrico esterno, e sostituiamone l'espressione, ricavata da (2.9), all'interno dell'equazione (3.7):

$$\sigma_{ext}^{(0)} = 4\pi k N V \Im\{\alpha_\omega\}. \quad (3.8)$$

In questo caso, se avessimo una costante dielettrica puramente reale, la sezione d'urto di estinzione si annullerebbe. Questa conclusione non ha senso, e mette in evidenza come i risultati ricavati dal teorema ottico non siano applicabili se non tenendo conto degli effetti di *scattering* multiplo.

### Sezioni d'urto di assorbimento e di scattering

L'energia elettromagnetica rimossa per unità di tempo dall'onda incidente nell'interazione con la particella  $i$  è [7]

$$\begin{aligned} W_{ext}(i) &= \frac{ck}{2} \Im\{\mathbf{E}^*(i) \cdot \mathbf{p}(i)\} \\ &= \frac{ck}{2} \Im\{\mathbf{p}(i) \cdot (\alpha_\omega^{(-1)})^* \mathbf{p}^*(i)\}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Mentre l'energia irradiata da un dipolo oscillante alla frequenza  $\omega$  dell'onda incidente, si può scrivere, secondo la formula di Larmor, come:

$$W_{sca}(i) = \frac{\omega^4}{3c^3} \mathbf{p}(i) \cdot \mathbf{p}^*(i), \quad (3.10)$$

Pertanto possiamo scrivere l'energia assorbita per unità di tempo dall'intero agglomerato come:

$$W_{abs} = \frac{ck}{2} \sum_{i=1}^N \left[ \Im\{\mathbf{p}(i) \cdot (\alpha_\omega^{-1})^* \mathbf{p}^*(i)\} - \frac{2}{3} k^3 \mathbf{p}(i) \cdot \mathbf{p}^*(i) \right]. \quad (3.11)$$

dove il termine proporzionale a  $k^3$  è legato alla reazione di radiazione, ovvero agli effetti che il campo stesso emesso da una particella, può avere sul momento di dipolo in essa eccitato. Se andiamo a considerare questa fatto introducendo una polarizzabilità efficace  $\tilde{\alpha}$ , però, notiamo che il termine correttivo tende ad annullarsi per sistemi composti da un numero  $N$  molto grande di particelle.

Risulta quindi legittimo trascurare il termine correttivo nell'equazione (3.11) e scrivere:

$$W_{abs} = \frac{ck}{2} \frac{1}{V} \frac{\alpha_\omega''}{|\alpha_\omega|^2} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}(i)|^2. \quad (3.12)$$

Quest'equazione è in accordo con i risultati ricavati da Purcell e Pennypacker in [6].

Dividendo la potenza per l'intensità dell'onda incidente otteniamo quindi il valore della sezione d'urto d'assorbimento:

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi k}{E_0^2} \frac{1}{V} \frac{\alpha_\omega''}{|\alpha_\omega|^2} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}(i)|^2. \quad (3.13)$$

La sezione d'urto di scattering può essere ricavata come la differenza tra

quella totale e quella di assorbimento:

$$\sigma_{sca} = \sigma_{ext} - \sigma_{abs}. \quad (3.14)$$

### 3.5 Impostazione del calcolo del campo mediante soluzione di un sistema lineare

Con lo scopo di ridurre i tempi di calcolo, si è indagata la possibilità, già introdotta in [2], di riscrivere il problema in forma di un sistema lineare, da risolvere poi con strumenti di calcolo numerico classici, già presenti su MATLAB.

Mentre nell'approccio perturbativo precedentemente presentato, il campo veniva calcolato iterativamente, correggendolo ad ogni passaggio fino a raggiungere l'autoconsistenza con i momenti di dipolo da lui stesso eccitati, in questo caso ci poniamo nella situazione finale, in cui supponiamo che le grandezze siano già compatibili tra di loro, e non dipendano dal tempo.

Consideriamo sempre un aggregato di  $N$  particelle, ognuna caratterizzata da un singolo momento di dipolo nel suo volume. Possiamo scrivere il campo elettrico agente sulla particella  $i$  come:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}^0(i) + \sum_{j=1}^N \mathbf{E}^s(i, j), \quad (3.15)$$

dove  $\mathbf{E}^0$  è il campo elettrico incidente e  $\mathbf{E}^s(i, j)$  è il campo elettrico diffuso dalla particella  $j$  che interagisce con la particella  $i$ . La componente  $\mu$  di quest'ultimo può essere espressa, ricordando l'equazione (2.33) come:

$$E_\mu^s(i, j) = V\alpha \left[ k^2(\delta_\mu - n_{\mu\nu}(i, j)n_\nu(i, j)) \frac{e^{ikR(i, j)}}{R(i, j)} + (3n_\mu(i, j)n_\nu(i, j) - \delta_{\mu\nu}) \left( \frac{1}{R(i, j)^3} - \frac{ik}{R(i, j)^2} \right) e^{ikR(i, j)} \right] E_\nu(j), \quad (3.16)$$

dove  $\delta_{\mu\nu}$  è il simbolo di Kronecker,  $\nu = 1, 2, 3$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ , e si è sottintesa la somma sugli indici ripetuti per le componenti. Oppure, in forma più compatta:

$$E_\mu^s(i, j) = \sum_\nu P_{\mu\nu}(i, j) E_\nu(j). \quad (3.17)$$

dove  $P_{\mu\nu}(i, j)$  è il tensore propagatore definito nell'equazione (2.33) espresso in componenti.

Possiamo quindi riscrivere l'equazione (3.15):

$$E_\mu(i) - \sum_{j \neq i} \sum_\nu P_{\mu\nu}(i, j) E_\nu(j) = E_\mu^0(i). \quad (3.18)$$

L'ultima espressione rappresenta un sistema lineare di  $3N$  equazioni non omogenee di incognite  $\{E_\mu(i)\}$  e termini noti  $\{E_\mu^0(i)\}$ .

Per poter esprimere il sistema in modo più semplice in forma matriciale introduciamo il tensore  $\tilde{P}_{\mu\nu}(i, j)$ :

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

Possiamo quindi scrivere:

$$\sum_j \sum_i \tilde{P}_{\mu\nu}(i, j) E_\nu(j) = E_\mu^0(i). \quad (3.19)$$

Operiamo inoltre delle contrazioni sugli indici, per portarci da quattro a due:

$$\begin{aligned} \{\mu, i\} &\rightarrow s = \mu + 3(i - 1), & s = 1, \dots, 3N \\ \{\nu, j\} &\rightarrow r = \nu + 3(j - 1), & r = 1, \dots, 3N \end{aligned} \quad (3.20)$$

Otteniamo così:

- la matrice  $3N \times 3N$  dei coefficienti del sistema:  $\tilde{P}_{\mu\nu}(i, j) \rightarrow A_{rs}$ ;
- il vettore dei termini noti:  $E_\mu^0(i) \rightarrow b_r$ ;
- e il vettore delle incognite:  $E_\nu(i) \rightarrow \tilde{E}_s$ .

In questo modo il sistema (3.18) può essere riscritto come:

$$\sum_{s=1}^{3N} A_{rs} \tilde{E}_s = b_r \quad r = 1, \dots, 3N. \quad (3.21)$$

Siamo quindi arrivati alla determinazione dei campi efficaci, e quindi dei dipoli eccitati, nello stato finale, autoconsistente, in tutte le particelle.

É quindi possibile affrontare il problema semplicemente risolvendo un sistema lineare di  $3N$  equazioni lineari disomogenee, accoppiate attraverso gli elementi del tensore propagatore, in cui il campo eccitante svolge il ruolo di termine noto, o forzante.

Per la risoluzione di questo sistema si sono tentati diversi approcci numerici contenuti in MATLAB, ottenendo tempi notevolmente ridotti rispetto all'algoritmo iterativo, in particolare, utilizzando il metodo dei gradienti coniugati, per aggregati fino a qualche migliaio di particelle. Il problema principale è risultato essere l'occupazione di memoria che richiede la costruzione della matrice dei coefficienti. Si è cercato di superare questo ostacolo impostando il calcolo attraverso degli *handle* di funzione, e quindi senza far memorizzare al sistema l'intera matrice, ma questo aveva come risultato un incremento notevole dei tempi di calcolo. Inoltre, con questo sistema, si è potuto verificare che per aggregati sufficientemente grandi, la convergenza risultava estremamente difficoltosa, esacerbando ancora di più il problema della durata delle simulazioni.

Sempre ragioni legate alla disponibilità di memoria del calcolatore hanno reso anche impossibile tentare di preconditionare la matrice dei coefficienti. Per farlo infatti sarebbe stato necessario comunque calcolarla, occupando quindi lo spazio in memoria, e memorizzare poi anche le matrici per il preconditionamento, che avrebbero avuto circa le stesse dimensioni.

In ultima analisi quindi, questo approccio, per quanto promettente, non è adatto ai nostri scopi. Infatti, se l'obiettivo è studiare sistemi che si avvicinino per dimensioni a quelli reali, sarebbe necessario lavorare con numeri di particelle enormemente superiori a quelli con a cui si è arrivati in questo studio, che già avrebbero richiesto una quantità di memoria fisica irraggiungibile.



## Capitolo 4

# Modelli per la simulazione di crescita di nanostrutture

### 4.1 Introduzione

Negli ultimi anni è cresciuto di molto l'interesse, all'interno della comunità scientifica, verso la realizzazione e lo studio di materiali caratterizzati da una nanostruttura controllabile con le condizioni di preparazione. In particolare questa attenzione nasce dalla possibilità di utilizzare materiali già noti per tutta una serie di nuove applicazioni, sfruttando le nuove proprietà che nascono dalla presenza di particolari nanostrutture. Gran parte degli sforzi sono quindi diretti a cercare la struttura che ottimizza le prestazioni del materiale in un determinato ambito, ed il modo per ottenerla.

Un esempio di questi sforzi sono le nanostrutture di ossidi semiconduttori ad organizzazione gerarchica citate precedentemente. Queste sono caratterizzate da un'elevata porosità e da un'organizzazione strutturale su molteplici scale spaziali, che le rendono promettenti per applicazioni in cui è fondamentale un'elevata superficie specifica, come il fotovoltaico avanzato o la fotocatalisi [4].

Abbiamo già accennato come le caratteristiche morfologiche di queste strutture siano controllabili attraverso i parametri di deposizione. Le strutture sono prodotte attraverso ablazione laser pulsata o *PLD* di un target del materiale di interesse (ad esempio Ti) in condizioni di atmosfera controllata. In seguito all'interazione tra il laser e il target si origina un plasma al cui interno, in presenza di un gas reattivo a pressione imposta, si ha la formazione di *cluster* atomici di dimensioni nanometriche. Queste saranno le nanoparticelle la cui deposizione intendiamo studiare. I *cluster* così prodotti migrano poi verso il substrato scelto per sostenerle, e lì si depositano, dando origine alle strutture di cui abbiamo parlato. Alcuni esempi reali sono riportati in figura 4.1.

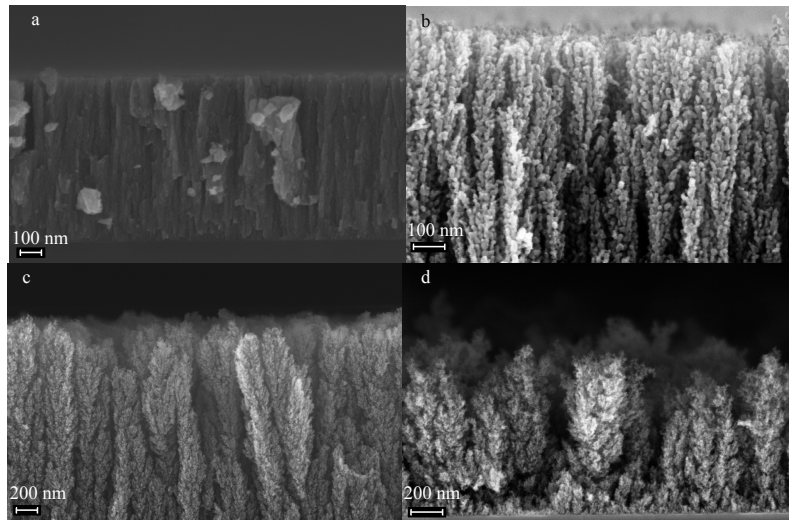


Figura 4.1: Immagini SEM di alcuni substrati ottenuti con la tecnica a cui siamo interessati, a differenti condizioni di pressione di ossigeno. *a)* 5 Pa; *b)* 15 Pa; *c)* 30 Pa; *d)* 60 Pa.

In alcune condizioni sperimentali, in particolare a pressioni di deposizione relativamente alte, l'energia cinetica delle particelle al momento dell'impatto con il substrato è sufficientemente bassa da impedire fenomeni di diffusione o rilassamento della struttura, permettendoci di assumere che il *cluster* aderisca rigidamente nel punto in cui avviene il primo contatto con la superficie solida. Lo stesso varrà per le successive particelle che andranno a comporre l'aggregato adagiandosi su quelle cadute precedentemente. Questo regime di deposizione viene detto *balistico*.

In questo capitolo introdurremo gli algoritmi utilizzati per simulare questo tipo di crescita e per le strutture di confronto.

Quando ricavato fino ad adesso, è stato sviluppato per poter studiare, attraverso l'algoritmo descritto al paragrafo 3.1, la diffusione della luce in materiali nanostrutturati progettati per l'utilizzo, come fotoanodi, in celle fotovoltaiche di nuova generazione, note come *DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells)* o *Celle di Graetzel* [5].

In questi sistemi, la superficie libera delle nanoparticelle che compongono l'aggregato, è funzionalizzata con uno strato di molecole di *colorante* in grado di assorbire la luce in alcune determinate frequenze nel visibile: in questo modo gli elettroni così eccitati hanno la possibilità di essere trasferiti nelle bande di conduzione del semiconduttore sottostante, attraverso cui possono venire trasportati fino al fotoanodo. Questo, nel nostro modello, viene tenuto in conto modificando la polarizzabilità delle particelle come abbiamo introdotto nel



paragrafo 2.4.

Le particelle sottostanti, non hanno quindi nessun ruolo nell'assorbimento della luce, ma devono promuovere la diffusione dell'onda nella struttura, per massimizzarne l'assorbimento. Sono solitamente preparate in un ossido semiconduttore ad ampio *band-gap*, trasparente alla radiazione visibile come ad esempio l'ossido di titanio, TiO<sub>2</sub>. Il semiconduttore ha anche il ruolo di mezzo attraverso cui le cariche sono trasportate dal punto di interazione tra il colorante e la luce, dove gli elettroni passano dall'orbitale molecolare della molecola organica alla banda di conduzione dell'ossido, al collettore posto alla base del fotoanodo.

In nanostrutture gerarchiche come quelle descritte precedentemente, il trasporto di carica avviene preferenzialmente lungo la direzione individuata dall'asse dell'albero, limitando di molto la ricombinazione delle cariche o la perdita di elettroni durante il trasporto.

Questo è infatti riconosciuto essere il fattore limitante per i fotoanodi che attualmente costituiscono lo standard. Al momento le strutture che danno i migliori risultati sono le stesse originariamente pensate da Graetzel nel progettare le DSSC: queste sono costituite da un insieme disordinato di particelle di ossido, fabbricate attraverso un processo *sol-gel*, che ha il principale vantaggio di essere molto semplice ed economico, ma che è caratterizzato da un'intrinseca inefficienza nel trasporto della carica [12].

Nelle nostre simulazioni supporremo che la parte centrale della particella sia omogenea, isotropa e formata da ossido di titanio, assegnando alla costante dielettrica il valore di  $\epsilon$  dell'anatasio *bulk*, relativa alla lunghezza d'onda scelta per la radiazione<sup>1</sup>. Al rivestimento è stata invece assegnata una costante dielettrica con parte reale unitaria e parte immaginaria pari a qualche unità, per rappresentare la localizzazione spaziale dell'assorbimento della radiazione. Il valore numerico della costante dielettrica, in un caso reale, dipenderebbe dalla specifica molecola di colorante che viene utilizzata per funzionalizzare la struttura.

## 4.2 Modelli di crescita in regime balistico

Sono numerosi gli ambiti della fisica in cui è utile avere un modello per descrivere la costruzione di un sistema come combinazione di unità elementari. Di solito però i fattori che vanno ad influenzare la struttura finale dei sistemi sono molto numerosi, e difficili da modellizzare. Pertanto è fondamentale determinare con

---

<sup>1</sup>Come già accennato questa sarà scelta nel visibile. In particolare useremo il valore di 500 nm

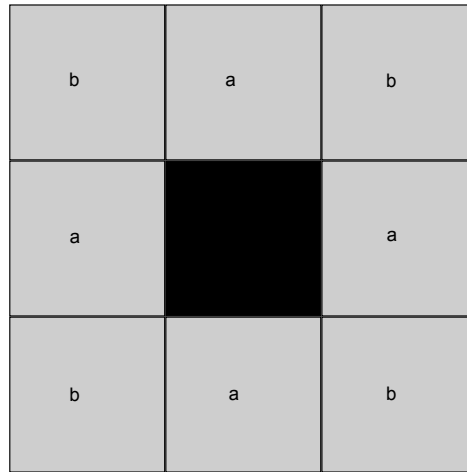


Figura 4.2: Rappresentazione degli otto casi possibili di contatto tra la particella depositata e quella a cui aderirà (in nero al centro). I tre casi possibili sono:  $a$ ,  $b$  oppure la sovrapposizione perfetta sul piano.

chiarezza le caratteristiche principali del processo da descrivere, e approssimare tutto il resto il più possibile per rendere trattabile il problema.

Questo ha portato alla nascita di numerose varianti per i modelli di crescita balistica, ognuno sviluppato per descrivere un particolare fenomeno modellizzabile in questo modo, ma lo scopo è generalmente svolgere studi numerici per collegare le proprietà morfologiche dei sistemi risultanti con le condizioni di deposizione che vengono fissate.

Nel corso di questo lavoro noi ci limiteremo a lavorare su un modello molto semplificato, che descriva l'aggregarsi di particelle sferiche su di un piano, per simulare la crescita delle strutture nanostrutturate ad organizzazione gerarchica introdotte prima.

In particolare il modello utilizzato sarà una piccola variazione rispetto a quello sviluppato da Gerosa in [2].

Il modello sviluppato in quel caso prevede la creazione di una griglia tridimensionale in cui ogni cella è un cubo, di lato  $d = 2a/\sqrt{3}$ , dove  $a$  è il raggio delle sfere da depositare. In questo modo, le superfici sferiche intersecano le celle nei vertici del cubo. Nelle celle che costituiscono la base di questo sistema, vengono casualmente distribuite alcune particelle che avranno il ruolo di semi. Per scegliere la posizione delle particelle successive si generano casualmente due coordinate sulla griglia nel piano e, se alla posizione così ottenuta corrisponde, per una quota qualsiasi, una cella adiacente ad una di quelle che già contengono una sfera, allora si valuta come avviene il contatto.

Se la particella è “caduta” esattamente al di sopra di una di quelle preceden-

ti, allora la si considera automaticamente fissata e si passa a quella successiva. Nel caso invece in cui le coordinate estratte siano quelle di uno degli otto *slot* adiacenti a quello della particella con cui è a contatto, viene considerata la possibilità che le due sfere non aderiscano e, quindi, il processo ricomincia.

In ognuno dei due casi, se la posizione della particella sul piano viene confermata, allora la sua quota si ricava a partire dall'altezza di quella con cui si trova in contatto e dalla sua posizione relativamente ad essa.

In particolare i parametri di input sono:

- Il numero di particelle totale,  $N$ , da depositare;
- il numero di semi da cui far partire la crescita,  $N_i$ ;
- il fattore di *sticking* laterale  $p_{side}$ , che dà la probabilità che una particella si fissi con una particella adiacente ma non sottostante;
- il lato del campo (quadrato) in cui verranno costruite le strutture,  $L$ .

Lo scopo principale delle modifiche apportate al precedente modello, è stato eliminare la griglia che guidava la deposizione per raggiungere una distribuzione completamente *random* delle particelle anche sul singolo piano. Affronteremo ora una spiegazione più dettagliata del modello sviluppato e dell'algoritmo che lo mette in pratica.

#### 4.2.1 Costruzione di nanostrutture gerarchiche con modello di crescita balistico

Consideriamo uno spazio definito da una base quadrata di lato  $L$  e di altezza indefinita: questa sarà la regione dove avverrà la deposizione delle particelle sferiche, di raggio  $a$ , e quindi la costruzione della struttura. Per evitare effetti tipo di bordo, dobbiamo evitare che la crescita porti alcune particelle troppo vicine, o, al limite, a contatto con i confini che abbiamo stabilito. Definiamo quindi un altro quadrato di lato  $L/2$ , centrato rispetto al precedente: questa sarà l'area dove verranno depositate le  $N_i$  particelle *seme*, sopra cui appoggeranno tutte le altre.

Il processo di deposizione prevede l'estrazione di una coppia di coordinate casuali  $(x, y)$  comprese tra 0 e  $L$ , che definiranno le componenti del vettore che collega l'origine al centro della particella  $n$  da depositare:  $\mathbf{r}^{(n)} = (x, y, a)$  Si noti che le particelle seme hanno per definizione quota  $a$ , in quanto si appoggiano al substrato.

Dal punto di vista dell'algoritmo, è necessario controllare di non avere fissato una particella in una posizione tale da risultare parzialmente sovrapposta ad

un'altra specialmente per le strutture caratterizzate da un maggiore numero di semi. Per cui si verifica che:

$$|\mathbf{r}^{(n)} - \mathbf{r}^{(t)}| > 2a \quad \text{per } t = 1, \dots, n-1 \quad (4.1)$$

Se la condizione risulta soddisfatta allora si procede con la particella successiva ( $n+1$ ) altrimenti estraggo delle nuove componenti casuali e ripeto i passaggi.

Questo processo viene ripetuto  $Ni$  volte, fino ad aver depositato il numero di semi scelto. A questo punto restano da depositare  $N - Ni$  particelle, questa volta al di sopra dei semi.

Per queste sfere si estraggono le due coordinate sul piano, come in precedenza,  $r^{(n)} = (x_n, y_n)$ , la quota sarà definita in un passaggio successivo, dopo aver valutato se, per le coordinate estratte, esiste una particella su cui questa si può appoggiare. Ovvero è necessario che almeno una delle particelle già depositate si trovi a meno di un diametro di distanza, sul piano, dalla posizione in cui il centro della nuova particella sta "cadendo".

Per tutte le  $t$  particelle depositate prima si va quindi a controllare:

$$|\mathbf{r}_{xy}^{(n)} - \mathbf{r}_{xy}^{(t)}| < 2a, \quad \text{per } t = 1, \dots, n-1, \quad (4.2)$$

dove con  $\mathbf{r}_{xy}$  si intende il vettore nel piano composto dalle componenti x e y del vettore tridimensionale  $\mathbf{r}$ .

Di ogni particella che rispetta questa condizione, si memorizzano la quota e il numero identificativo  $t$ ; se almeno una sfera si trova in una posizione tale da poter fungere da base per quella che sta venendo depositata, allora si procede, altrimenti vengono estratte nuove coordinate  $x_n$  e  $y_n$  e si ripete la verifica fino a che non si ha un risultato.

Individuate le particelle che potrebbero avere un contatto con quella che stiamo depositando, selezioniamo tra queste quella che presenta una quota maggiore (che chiameremo  $m$ ) come quella che effettivamente vedrà l'interazione con la particella in discesa.

Una volta appurato che la nuova particella entrerebbe in contatto con una di quelle già deposte, dobbiamo però chiederci come trattare la probabilità che questa si fissi fisicamente in quella posizione, ovvero dobbiamo considerare le probabilità di *sticking*. Volendo ottenere risultati simili a quelli già ottenuti da Gerosa con la costruzione basata su griglia, dividiamo tutte le possibili posizioni relative tra la particella in caduta e quella che la deve sostenere in 2 casi:

- La particella cade quasi sulla verticale della sfera sottostante. In questo caso consideriamo che la sfera aderisca sempre, come avveniva nel modello

di Gerosa per particelle cadute esattamente sulla stessa cella della griglia di quella sottostante.

- La particella cade un po' più lontana da quella che la deve supportare. Inseriamo in questo caso la possibilità che la particella non aderisca alla struttura e quindi vada perduta. Questo caso è analogo a quello che succedeva nel modello di Gerosa nel caso la particella da depositare fosse in uno degli otto quadranti adiacenti a quello della particella di contatto. La probabilità che la particella rimanga nella posizione così individuata è pesata dal fattore di *sticking* laterale  $p_{side}$  compreso tra 0 e 1.

Per distinguere i due casi si è definito un parametro chiamato  $r_{top}$  in modo che  $2ar_{top}$  sia la distanza limite sul piano tra la particella che si deposita e quella che la sostiene, tale per cui considero che avvenga sempre *sticking*. In particolare per ottenere risultati simili a quelli che si ottenevano con il modello precedente, si è scelto  $r_{top}$  in modo che il rapporto tra le probabilità di cadere in una posizione in cui lo *sticking* fosse assicurato e quella di dover invece valutare  $p_{side}$  fosse di 1/9, come per il caso precedente basato su griglia. Questo ha portato a fissare  $r_{top} = 2/3$ . Riassumendo:

- Se  $|\mathbf{r}^n - \mathbf{r}_{xy}^m| < 2ar_{top}$  lo *sticking* avviene sempre;
- Se  $2ar_{top} < |\mathbf{r}_{xy}^n - \mathbf{r}_{xy}^m| < 2a$ , allora lo *sticking* avverrà con una probabilità  $p_{side}$ . Se lo *sticking* non avviene, allora considero la particella come persa ed estraggo nuove coordinate da cui ripartire.

Una volta considerato se la particella si sia fissata o meno, la quota finale del suo centro ( $r_z^{(n)}$ ) viene calcolata a partire dalla quota della particella sottostante ( $Z$ ) e dalla distanza nel piano tra i due centri, come rappresentato in figura 4.3:

$$r_z^{(n)} = Z + \sqrt{(2a)^2 - (|\mathbf{r}_{xy}^{(n)} - \mathbf{r}_{xy}^{(m)}|)^2}. \quad (4.3)$$

Il programma contiene a questo punto un ultimo *step* che consiste nel valutare che la particella depositata non sia parzialmente sovrapposta a nessuna delle particelle già depositate, come abbiamo già fatto precedentemente per la deposizione dei semi. Nel caso si abbia compenetrazione la particella viene considerata persa e si procede a ripetere il processo.

Questi passaggi vengono ripetuti fino a che non si arriva ad  $N$  particelle depositate. In particolare l'output del programma sono le coordinate di tutti i centri delle particelle da cui si potrà partire per effettuare i calcoli per ricavare le proprietà ottiche descritti nel paragrafo 3.1. Dalle coordinate qui calcolate si

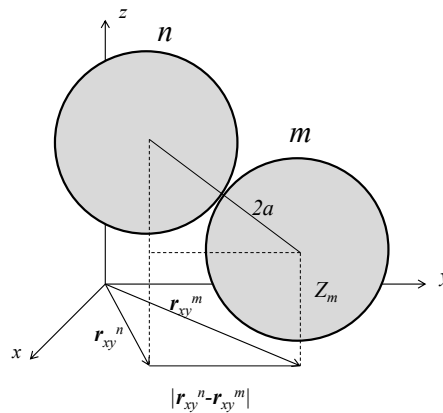


Figura 4.3: Rappresentazione dello *sticking* della particella  $n$  sulla particella  $m$ . Utilizzando il teorema di Pitagora, si ricava la quota della nuova particella.

ricaveranno anche le caratteristiche strutturali con cui vogliamo caratterizzare i diversi film, e che verranno descritte in un paragrafo successivo.

Nel paragrafo seguente andremo a descrivere modelli per la costruzione di altri tipi di struttura di cui siamo interessati a calcolare le proprietà ottiche, nell'ottica di un confronto con le strutture gerarchiche al centro del nostro interesse.

### 4.3 Modelli di costruzione per strutture di confronto

Dopo aver sviluppato un algoritmo di calcolo per le proprietà ottiche di strutture riconducibili ad aggregati di *cluster* sferici, isotropi e omogenei di cui siano note le coordinate dei centri, è sembrato interessante poter estendere l'analisi a strutture anche diverse dai sistemi *forest-like* descritti nel paragrafo precedente.

In particolare, l'idea di analizzare le proprietà di alcuni tipi di strutture, considerate al momento alternative a quelle gerarchiche fin qui trattate in alcune specifiche applicazioni, sembra opportuno in quanto permette un confronto interessante.

L'attenzione si è concentrata su strutture del tipo utilizzato direttamente da Graetzel nei suoi esperimenti, ma si è anche sperimentato con altre conformazioni, come *nanorod* o *nanotubi*.

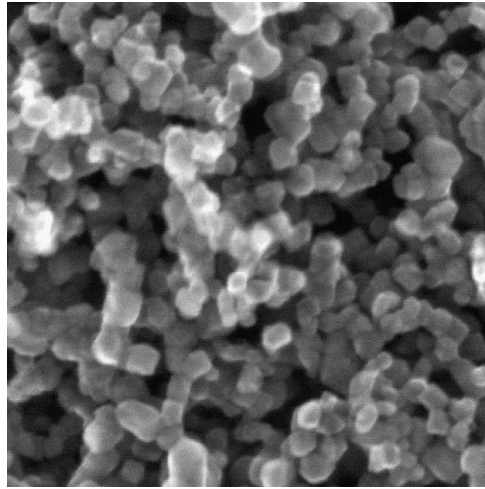


Figura 4.4: Immagine *SEM* di un film di titania mesoporoso preparato per applicazioni fotovoltaiche.

### 4.3.1 Aggregati mesoporosi isotropi

Nei primi esperimenti effettuati da Graetzel, il problema della fabbricazione dei fotoanodi era stato affrontato con film mesoporosi composti da nanoparticelle di ossido di titanio, e ancora oggi queste strutture sembrano le più convenienti, dal punto di vista della superficie specifica disponibile all'interazione con la luce, nonché della semplicità e dell'economicità della preparazione.

Le nanoparticelle vengono ricavate attraverso processi sol-gel, deposte meccanicamente sul substrato di interesse e poi sinterizzate per garantire la conduzione elettronica all'interno della struttura. Una volta asciugate, si ottengono aggregati che presentano elevate porosità, comprese tra il 50% e il 65%, rendendo molto efficace il trasferimento di energia tra la radiazione solare e il semiconduttore. I substrati utilizzati all'interno delle *DSSC* sono normalmente spessi  $5 - 20\mu m$  e sono caratterizzati da valori di massa specifica di  $1.4mg/cm^2$  [5].

Lo svantaggio principale di una morfologia così disordinata ed isotropa, intrinseca alla procedura di fabbricazione, è la scarsa direzionalità del trasporto che porta alla perdita di molte delle coppie elettrone-buca formatesi, per fenomeni di ricombinazione, legati al tempo di residenza degli elettroni nel fotoanodo prima di raggiungere il collettore. [12].

Nonostante le differenze rispetto alle strutture gerarchiche trattate nei paragrafi precedenti, è evidente, osservando immagini come quella in figura 4.4, che anche questi aggregati possono essere pensati come composti da un insieme di particelle omogenee ed isotrope, che supporremo, per semplicità, sferiche e di raggio  $a$  fissato.

A partire da queste approssimazioni, sarà allora ragionevole andare a studiare le proprietà ottiche di sistemi di questo tipo andando a sfruttare l'algoritmo già sviluppato al paragrafo 3.1.

Quello che deve cambiare è il modello di costruzione della struttura, che non sarà più assimilabile ad una deposizione di tipo balistico. Per ottenere una dispersione perfettamente isotropa, si è deciso di partire da una particella iniziale fissata nell'origine, attorno a cui costruire un aggregato di forma approssimativamente sferica.

Ad ogni particella viene assegnata una terna di coordinate sferiche  $(\rho, \theta, \phi)$  di tentativo, legata all'estrazione di valori casuali. L'idea è di accettare una di queste terne ogni volta che identifichi una particella che si trova a contatto con almeno un'altra particella già depositata, e non si trovi, però, parzialmente sovrapposta ad alcuna altra.

Dobbiamo tenere in conto che l'estrazione casuale non porterà mai ad avere due posizioni distanti *esattamente*  $2a$ . Per evitare questo problema si è introdotto un parametro chiamato  $r_{pen}$  (solitamente preso uguale a 0.01); viene quindi considerata accettabile una compenetrazione fino a  $2ar_{pen}$ .

Definito  $\mathbf{r}^{(n)}$  il vettore posizione del centro della particella  $n$  che si sta depositando, devono quindi valere queste due condizioni:

- $2a(1 - r_{pen}) < |\mathbf{r}^{(n)} - \mathbf{r}^{(m)}| < 2a$  per almeno un  $m = 1, \dots, n - 1$
- $|\mathbf{r}^{(n)} - \mathbf{r}^{(m)}| > 2ar_{pen} \quad \forall m \text{ con } m = 1, \dots, n - 1$

Nel caso una di queste due condizioni non sia rispettata allora la terna di coordinate viene scartata e se ne estrae una nuova.

Il processo di generazione delle variabili prevede l'estrazione dei valori di  $\rho$ ,  $\phi$  e  $\sin \theta$  da una distribuzione uniforme. Per limitare il numero di campionamenti da effettuare prima di trovare sfere che rispettino le condizioni espote qui sopra, si sono inseriti dei limiti inferiore e superiore di campionamento per  $\rho$ .

Il limite superiore si definisce facilmente pensando che nessuna particella potrà mai essere accettata se la sua distanza dal centro fosse maggiore della distanza della particella più lontana depositata fino ad ora, aumentata di un ulteriore diametro:  $\rho_{max} = \max(|\mathbf{r}^m|) + 2a \quad m = 1, \dots, n - 1$

Definire un limite minore, invece, è più complicato. Mentre è chiaro che in principio il campionamento può cominciare da  $\rho_{min} = 2ar_{pen}$ , con il crescere della struttura, valori troppo piccoli potrebbero diventare sostanzialmente inutili in quanto lo spazio corrispondente sarebbe occupato dalle particelle già depositate. D'altro canto, nel fissare un valore minimo al campionamento è fondamentale non escludere valori di  $\rho$  che corrisponderebbero a regioni che



avrebbero ancora spazio per ospitare particelle. In questo modo infatti resterebbero dei vuoti dove altre particelle non potrebbero fissarsi, compromettendo l'isotropia e l'omogeneità della struttura totale.

Per trovare un compromesso tra queste due necessità, si è pensato di considerare la crescita della struttura come formata da *shell* sferiche concentriche attorno alla particella depositata all'origine. Immaginare il completamento successivo delle *shell* dà un'indicazione su quando è ragionevole aumentare  $\rho_{min}$  senza escludere dei volumi ancora utili per la deposizione. Se la deposizione avvenisse in modo perfettamente regolare, un guscio per volta, ogni *shell* completata permetterebbe di aumentare la distanza minima di  $2a$  senza rischiare di escludere spazi ancora disponibili alla deposizione.

Per calcolare il numero di particelle che compongono la *shell*  $n$ -esima, si è prima calcolato il volume del guscio corrispondente come differenza tra i volumi delle sfere di raggio  $2a(n-1)$  e  $2an$ :

$$V_{shell}^n = \frac{4}{3}\pi\{(2an)^3 - [2a(n-1)]^3\}. \quad (4.4)$$

In un solido, un impaccamento perfetto di sfere, può al massimo raggiungere una frazione di volume occupato di 0.74. Volendo mantenere un certo margine di sicurezza nell'impostare un limite minimo per  $\rho$ , per evitare di aumentarlo troppo rapidamente ed escludere quindi dei volumi che ancora possono ospitare particelle, si è considerato proprio questo impaccamento ottimale per calcolare il numero di particelle in ogni *shell*. Questo risulta quindi:

$$N_{shell}^{(n)} = 0.74 \frac{V_{shell}^{(n)}}{\frac{4}{3}\pi a^3} \quad (4.5)$$

Per aumentare ulteriormente il margine di sicurezza, l'algoritmo considera sempre un valore di  $\rho_{min}$  più basso di un diametro  $2a$  rispetto alla *shell* completata.

In conclusione, riassumiamo i limiti considerati per il campionamento delle tre variabili:

- $\rho_{min} < \rho < \max(|\mathbf{r}^m|) + 2a$
- $0 < \phi < 2\pi$ ,
- $-1 < \sin \theta < 1$ .

In questo modo si producono dei sistemi che sarà possibile analizzare con l'algoritmo sviluppato al paragrafo 3.1 per ricavarne le proprietà ottiche, for-

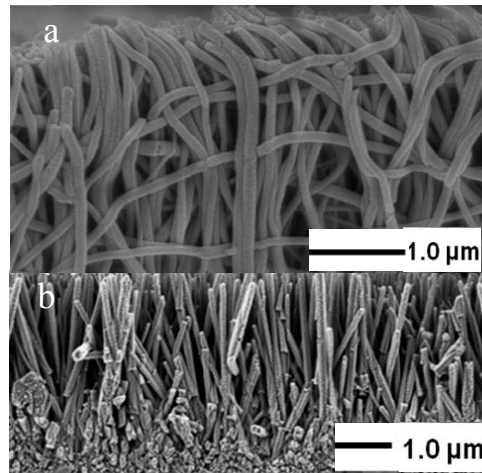


Figura 4.5: Immagini SEM di *array* di nanobacchette ottenute attraverso *electrospinning* (a) oppure cresciuti direttamente sul substrato di vetro conduttivo (b).

nendo un sistema con cui confrontare le strutture gerarchiche a deposizione balistica introdotte precedentemente.

### 4.3.2 *Nanorod* e nanotubi

Ricercando un'alternativa per la costruzione dei fotoanodi, nell'ottica di favorire il più possibile la direzionalità del trasporto di carica, anche a scapito della superficie funzionalizzabile con il colorante, numerosi tentativi sono stati diretti a sviluppare strutture molto più ordinate, in cui la verticalità fosse massima.

In particolare questo ha portato a concentrarsi su due tipi particolari di strutture, film composti da *nanorod* oppure nanotubi.

I *nanorod*, o nanobacchette, possono essere preparati, sempre a partire da soluzioni sol-gel, attraverso processi idrotermi direttamente sul substrato di vetro conduttivo che avrà la funzione di collettore nella *DSSC* [13], mediante *template*, oppure anche attraverso processi di *electrospinning* [14]. Alcuni esempi sono mostrati in figura 4.5.

*Array* di nanotubi verticali come quelli mostrati in figura 4.6, invece, si possono costruire ancora con metodi basati su *template* [15], oppure mediante un processo *top-down* di anodizzazione di elettrodi di Ti che vengono poi ricotti in aria [16].

Si scelto di prendere in considerazione queste strutture perché potrebbero risultare un utile termine di paragone nello studio della variazione delle proprietà ottiche di questo tipo di film. In particolare, se le paste rappresentano il caso di massimo disordine strutturale con cui si possono costruire fotoanodi, nanotubi

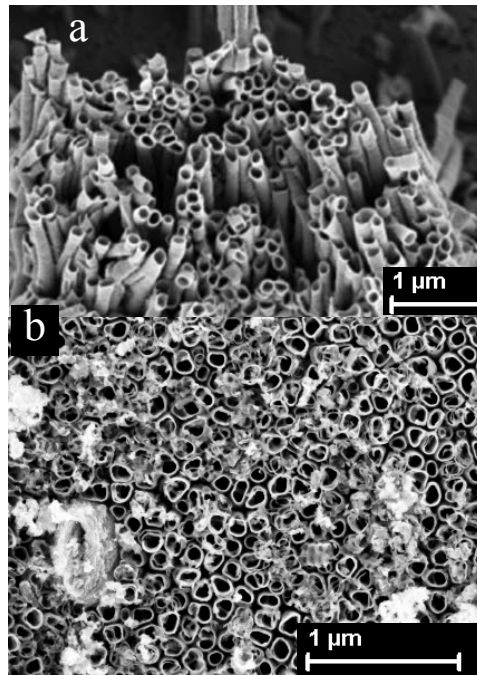


Figura 4.6: Immagini SEM di *array* di nanotubi ottenute mediante un processo guidato da un *template* (a), e Prodotti mediante anodizzazione e successiva ricottura di un substrato di titanio (b).

e nanobacchette rappresenterebbero invece il caso caratterizzato dalla struttura più ordinata possibile. Le paste massimizzano quindi la superficie specifica a disposizione dell'interazione con la luce per la creazione di cariche libere, mentre le strutture verticali ottimizzano il trasporto delle stesse al collettore.

Il problema è che l'algoritmo sviluppato per il calcolo del campo elettrico è stato pensato per aggregati modellizzabili come composti da sfere identiche, ed è perciò inadatto a trattare strutture continue quali sono i nanotubi o i nanofili.

Consapevoli di queste limitazioni, si sono comunque sviluppati dei semplici algoritmi per la costruzione di film di cilindri o tubi, come aggregati di sfere identiche, usati poi come base per il calcolo delle proprietà ottiche.

I cilindri sono stati modellizzati a partire da delle basi formate da sette particelle disposte in un *pattern* esagonale. A partire da queste basi, le strutture sono state fatte crescere semplicemente allineando particelle in verticale sopra di esse. Per i nanotubi il procedimento è identico, a meno della colonna centrale di particelle, che viene rimossa. Un esempio della costruzione modellizzata su MATLAB è riportata in figura 4.7.

Fissato il numero  $N$  di particelle da depositare e un'altezza minima che tutti i tubi devono raggiungere, l'algoritmo calcola il numero di particelle necessarie per ogni cilindro o tubo, e quindi il numero massimo che se ne possono costru-

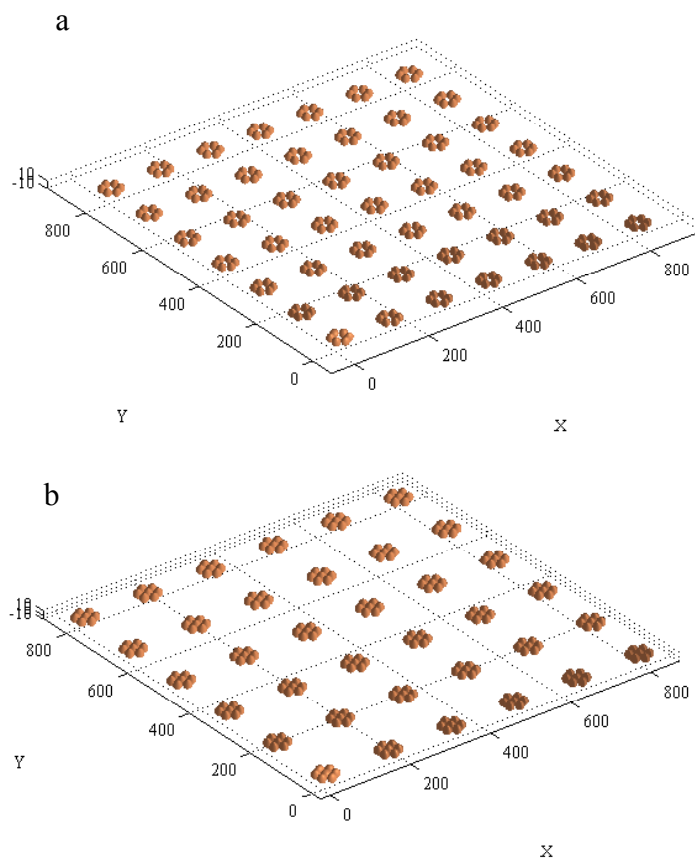


Figura 4.7: Basi per la costruzione di nanotubi (a) o *nanorod* (b), ottenute con l'algoritmo sviluppato su MATLAB.

re. A questo punto le basi (di sei o sette particelle, a seconda che si stiano costruendo cilindri o tubi) vengono disposte in modo uniforme in un campo quadrato di lato  $L$ , dopo aver ridotto il numero di strutture da far crescere ad un numero compatibile con un reticolo quadrato.

Tutte le particelle che non sono state utilizzate come basi vengono poi depositate al di sopra delle altre in piani successivi, fino a esaurimento. Si formano così film di tubi o cilindri identici, con diametro esterno di 60 nm e, per i tubi, diametro interno di 20 nm, disposti in un reticolo quadrato.

Nonostante i risultati che si ottengono da queste strutture non siano considerabili allo stesso modo di quelli ottenuti per le strutture più propriamente composte da nanoparticelle, essi forniscono comunque informazioni interessanti allo scopo di un confronto.

Il problema principale è che l'algoritmo considera tutta la superficie, di tutte le particelle depositate, come funzionalizzata con molecole in grado di assorbire la radiazione, e disponibile quindi per lo scambio di energia con la luce incidente. In un *array* reale di nanotubi o *nanorods* ovviamente, solo parte della superficie totale sarebbe veramente in grado di interagire con la luce. I calcoli effettuati su queste strutture restituiscono quindi, probabilmente, valori di sezioni d'urto molto maggiori di quanto è realistico aspettarsi, a causa di questa superficie aggiuntiva che contribuisce al calcolo, ma non è realmente presente.

Abbiamo fino a qui sviluppato diversi modelli per la costruzione di tipi diversi di film da cui estrarre le proprietà ottiche introdotte al paragrafo 3.4, ma, per collegarle alla morfologia dei sistemi, è necessario individuare anche alcune proprietà strutturali facilmente calcolabili che possano essere utilizzate per effettuare delle correlazioni.

Nel prossimo paragrafo ci occuperemo di introdurre le grandezze strutturali scelte per descrivere la morfologia sei campioni costruiti con i modelli appena ricavati.

## 4.4 Proprietà morfologiche e strutturali

### 4.4.1 Introduzione

Uno dei nostri obiettivi è la ricerca di una correlazione tra la morfologia dei campioni a “foresta” e le corrispondenti proprietà ottiche. Per farlo è necessario individuare quali proprietà strutturali utilizzare per descrivere adeguatamente gli aggregati.

Nel precedente lavoro di Gerosa [2], la caratterizzazione strutturale dei singoli alberi era stata condensata nel parametro  $D$ , la dimensione frattale. In

quel caso si erano studiate strutture cresciute da un singolo seme al variare delle condizioni di deposizione, e si era riscontrato che questi singoli alberi, presentano caratteristiche di autosimilarità che permettono di trattarli come frattali casuali. Un oggetto si dice autosimile se le sue proprietà geometriche risultano invarianti al riscaldamento delle lunghezze. Al contrario dei frattali matematici, che possono ad esempio venire generati con una legge ricorsiva, quelli generati da un fenomeno fisico reale sono caratterizzati dal fatto che presentano autosimilarità solo in senso statistico e che questa, inoltre, non è presente per tutte le scale. Esisteranno infatti due lunghezze di *cutoff*, una superiore ed una inferiore: la prima rappresenta quanto posso ingrandire la struttura prima di perdere l'invarianza delle proprietà geometriche, la seconda, invece, corrisponde alla dimensione tipica delle particelle che costituiscono l'aggregato. Nel nostro caso, è semplice intuire come la lunghezza di *cutoff* inferiore corrisponda alla dimensione dei singoli *cluster*.

La definizione di  $D$  si ricava direttamente a partire dalle proprietà dei frattali. Per essi, fissata  $d$  la dimensione dello spazio euclideo a cui appartiene il sistema, è sempre possibile definire un parametro  $D$ , non intero, tale che  $0 < D < d$ . Possiamo dire che un sistema isotropo, caratterizzabile come un frattale casuale, come il nostro, presenta autosimilarità se il valore della funzione di correlazione a coppie  $c(r)^2$  resta invariato, a meno di una costante, nel riscaldamento delle lunghezze di un fattore arbitrario  $b$  secondo la relazione:

$$c(br) \simeq b^{-\alpha} c(r), \quad (4.6)$$

dove l'uguaglianza è intesa in senso statistico e vale  $0 < \alpha < d$ . Si definisce quindi la dimensione frattale:

$$D \equiv d - \alpha, \quad (4.7)$$

che in generale è un numero non intero.

La dimensione frattale può essere calcolata, una volta note le posizioni delle particelle che costituiscono la struttura, fornendo così un utile parametro per descrivere la morfologia dell'aggregato.

Individuato il centro di massa dell'aggregato  $r_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \mathbf{r}(n)$ , calcoliamo il cosiddetto *raggio di girazione*  $R_s$  come la media delle distanze da esso di ogni particella.

---

<sup>2</sup>La funzione di correlazione a coppie restituisce la probabilità che due punti distanti  $r$ , appartengano alla struttura. Se non considerassimo l'aggregato come isotropo dovremmo parlare di  $c(\mathbf{r})$

Definita la dimensione dell'aggregato  $R_c = \sqrt{2}R_s$  la relazione da cui si ricava la dimensione frattale  $D$  è:

$$R_c = aN^{1/D}, \quad (4.8)$$

dove  $a$  è il raggio delle sfere che compongono il film.

Nel lavoro di Gerosa, la dimensione frattale è stata, insieme al numero di particelle che costituivano i singoli alberi, la grandezza in funzione di cui si sono andate a studiare variazioni nelle proprietà ottiche. In particolare era stato rilevato come gli le sezioni d'urto dei sistemi analizzati dipendessero fortemente dalla dimensione frattale degli stessi.

Questo suggerisce che  $D$  sia descrittivo della morfologia alla scala mesoscopica dei campioni e permetta quindi di individuare le conformazioni più favorevoli per ottimizzare il fenomeno di *scattering* a cui siamo interessati.

Quando però andiamo a considerare aggregati cresciuti da più semi<sup>3</sup>, le strutture che si ottengono non risultano più autosimili. Sebbene la dimensione frattale possa ancora essere calcolata applicando la definizione riportata sopra, ogni significato fisico viene perso.

Si sono perciò dovuti individuare dei parametri alternativi, che in qualche modo dessero informazioni integrali sulla struttura, permettendo di distinguere morfologie differenti.

## Fattore di struttura

Volendo costruire una strada che teoricamente potesse portare alla simulazione di sistemi sempre più grandi, fino ad arrivare ad un vero e proprio confronto con i dati sperimentali, si è guardato a grandezze effettivamente misurabili anche sui campioni reali.

Un'interessante possibilità è il fattore di struttura: questa grandezza è normalmente ricavata da misure di diffrazione di raggi X, comunemente utilizzate nell'ambito dello studio dei cristalli, ma anche nell'analisi di campioni più o meno amorfi.

Nonostante esistano numerose configurazioni possibili per questo tipo di esperimenti, questo prevede, in generale, l'irraggiamento del campione in esame con un raggio collimato e monocromatico di radiazione elettromagnetica. L'obiettivo è sfruttare gli effetti di diffrazione che si generano nell'interazione con il mezzo, per ricavare informazioni sulla struttura fondamentale del campione. Essendo una tecnica di solito utilizzata per studiare la struttura di un mezzo alla scala atomica, normalmente si usano i raggi x, caratterizzati da una

<sup>3</sup>che, proseguendo l'analogia, possiamo considerare foreste

lunghezza d'onda di alcuni Å<sup>4</sup>, confrontabile quindi con le normali distanze interatomiche.

Nel nostro caso le particelle che costituiscono l'aggregato sono molto più grandi, per cui non ci aspettiamo di avere fenomeni di diffrazione allo stesso modo con cui li avremmo da una struttura reale. In quel caso infatti, si ricaverrebbero informazioni relative alla disposizione degli atomi all'interno del sistema. Nonostante non sarà quindi possibile osservare nessun picco relativo alla struttura cristallina dei *cluster*, si potranno ottenere informazioni relative all'organizzazione mesoscopica dei campioni.

Quello che viene misurato nell'esperimento è l'intensità del raggio in uscita dal campione, dopo che è avvenuto il fenomeno di scattering, facendo variare l'angolo di incidenza, l'angolo di raccolta, oppure entrambi. L'intensità dei raggi diffusi è proporzionale al modulo quadrato del fattore di struttura, ed in esso sono contenute informazioni che possono aiutarci a individuare e descrivere le diverse morfologie che possono assumere i nostri campioni.

In particolare le sue caratteristiche sono legate all'interferenza tra i raggi diffusi dalle diverse particelle che compongono l'aggregato, e può dare quindi informazioni sulla presenza di periodicità spaziale nella distribuzione delle particelle. [17]

Nel nostro caso abbiamo immaginato un esperimento di diffrazione di tipo *GISAXS: Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*. La letteratura è ricca di esempi di applicazioni di questo tipo di tecnica, si vedano ad esempio [18] [19]

La configurazione *Grazing Angle* è normalmente impiegata quando si vanno a trattare film sottili, in cui il segnale della struttura in esame potrebbe venire sommerso da quello del substrato in un esperimento di diffrazione convenzionale. In questa configurazione l'angolo di incidenza dei raggi-x è tenuto costante, a valori molto bassi <sup>5</sup>, mentre viene fatto variare l'angolo di raccolta dei raggi diffusi [20]. I substrati da noi studiati difficilmente raggiungono il  $\mu\text{m}$  di spessore, per cui mettersi in questa configurazione rappresenta una scelta ragionevole.

La scelta di limitarsi ad analizzare la diffusione ad angoli piccoli, (*Small Angle Scattering*), è legata allo scopo di analizzare strutture composte da particelle di scala estremamente più grande di quella atomica, che invece è di solito l'obiettivo per studi cristallografici. Noi abbiamo infatti modellizzato i componenti elementari dei sistemi che ci interessavano come sfere di diametro di 20nm, per cui siamo naturalmente più interessati a un'indagine sulla scala me-

---

<sup>4</sup>corrispondenti ad energia di alcuni keV

<sup>5</sup>L'angolo deve essere comunque maggiore dell'angolo critico che darebbe riflessione totale



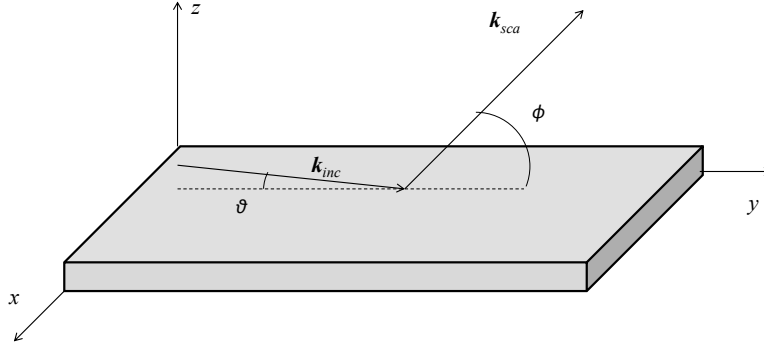


Figura 4.8: Rappresentazione dell'esperimento di diffrazione simulato. L'angolo  $\phi$  è stato fatto variare da 0 a  $\frac{\pi}{32}$ , quello di incidenza è stato tenuto radente al campione.

soscopica, che si ottiene proprio raccogliendo la radiazione diffusa agli angoli più piccoli, corrispondenti alle frequenze spaziali più basse.

L'esperimento di diffrazione che vogliamo simulare sui film costruiti con i procedimenti introdotti al capitolo 4 è rappresentato in figura 4.8. Il campione è posto sul piano ed è irraggiato con una radiazione x collimata e monoenergetica, con inclinazione  $\theta$  rispetto al piano orizzontale. La radiazione incidente è caratterizzata da un vettore d'onda  $\mathbf{k}_{inc}$ . In seguito ai fenomeni di *scattering* nella struttura, si avrà l'emissione di radiazione diffusa dal campione. Questa verrà raccolta da un rivelatore in grado di muoversi facendo variare la sua inclinazione rispetto al piano orizzontale, chiamata  $\phi$ . La radiazione che rileva è identificata dal vettore d'onda  $\mathbf{k}_{diff}$ .

Considerando soltanto fenomeni di *scattering* elastico, supponiamo che valga sempre  $|\mathbf{k}_{diff}| = |\mathbf{k}_{sca}|$ , e immaginiamo di far scorrere il rivelatore registrando l'intensità della radiazione diffusa per un determinato *range* di  $\phi$ , anche se rimanendo sempre su angoli piccoli. Per ogni  $\phi$  è possibile definire un vettore d'onda trasferito, come:  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_{diff} - \mathbf{k}_{inc}$ , il cui modulo chiameremo  $K$ . Sarà in funzione di questa grandezza che andremo a rappresentare il fattore di struttura.

Se chiamiamo  $\mathbf{r}_n$ , con  $n = 1, \dots, N$  i vettori posizione dei centri delle  $N$  particelle che costituiscono l'aggregato, possiamo definire il modulo quadrato del fattore di struttura:

$$|S(\mathbf{K})|^2 = P(K) \left| \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2, \quad (4.9)$$

Dove  $P(K)$  è il fattore di forma. Normalmente applicato agli atomi, questo rappresenta l'effetto della geometria reale dei corpi che stanno dando diffrazione, nel nostro caso le particelle sferiche, che sono altrimenti considerati puntiformi. Per una sfera omogenea che diffonde radiazione, il fattore di forma è:

$$P(K) = \rho^2 a^3 \left[ \frac{3}{(Ka)^3} (\sin(Ka) - Ka \cos(Ka)) \right]^2; \quad (4.10)$$

dove  $\rho$  è la densità elettronica delle particelle, e  $a$  il loro raggio. La dimostrazione della formula 4.10 si può trovare in [21].

Fissati l'angolo di incidenza e gli angoli tra cui viene fatto scorrere il rilevatore, è stato scritto un algoritmo che ricava, a partire della distribuzione di particelle ottenuta dai programmi di costruzione introdotti in 4, l'andamento del fattore di struttura per il sistema in questione.

## Funzioni di distribuzione

Nonostante il fattore di struttura sia un parametro interessante pensando al confronto con dati sperimentali, la sua interpretazione è complicata ed estrapolare da esso informazioni sulla morfologia del film risulta difficoltoso.

Per questo si è scelto di studiare anche la funzione di distribuzione radiale o *RDF: Radial Distribution Function* dei sistemi in esame. Per una distribuzione di  $N$  particelle, definiamo la funzione di distribuzione radiale nel punto  $\mathbf{r}$  dello spazio,  $G(\mathbf{r})$ , come:

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta((\mathbf{r}_i + \mathbf{r}) - \mathbf{r}_j) \quad (4.11)$$

Nell'ipotesi di considerare una struttura isotropa possiamo valutare una dipendenza dal solo modulo del vettore  $\mathbf{r}$ :  $G(\mathbf{r}) \rightarrow G(r)$ . Sebbene questo possa essere ragionevole per i sistemi trattati al paragrafo 4.3.1, è chiaro che trattare come isotrope le strutture gerarchiche descritte in 4.2 non è del tutto corretto e potrebbe portare ad una descrizione incompleta. Per approfondire ulteriormente le informazioni che abbiamo su questo tipo di struttura introdurremo anche delle varianti di questa grandezza.

Dal punto di vista dell'algoritmo, il calcolo della *RDF* è stato eseguito in questo modo:

- per ogni particella  $n$  si calcola la distanza da tutte le altre:  $R(n, m)$  per  $m = 1, \dots, N - 1$ ;
- diviso lo spazio in gusci sferici di spessore  $dr$ , centrati attorno alla particella in esame si va a vedere in quale guscio rientrano tutte le altre, valutando  $R(n, m)/dr$ .
- per ognuno di questi gusci, si effettua la media tra i valori trovati per le  $N$  particelle.
- i valori così ottenuti sono poi stati normalizzati sul volume di ogni guscio:  $4\pi r^2 dr$

Per come avviene il processo di deposizione balistica che costruisce i film, è ragionevole pensare che l'anisotropia del sistema porti a strutture diverse se guardate lungo la direzione parallela all'asse  $z$  o a quelle ad esso perpendicolari. Andiamo quindi a definire una funzione di distribuzione *planare*  $G_z$ , e una funzione di distribuzione *colonnare*  $G_{xy}$ .

$$G_z(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(|r_i^z - r_j^z| + r) \quad (4.12)$$

$$G_{xy}(r) = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(|\mathbf{r}_i^{xy} - \mathbf{r}_j^{xy}| + r)}{2\pi r z_{max}} \quad (4.13)$$

Da questa definizione abbiamo che  $G_z(r)$  rappresenta il numero di componenti, in media, che ogni particella vede a una distanza  $r$  da sé lungo l'asse  $z$ . Dà perciò informazioni sulla distribuzione delle particelle alle diverse quote: in particolare dal primo picco noi potremmo ricavare informazioni sulla quantità di particelle media che ognuna vede sul piano a cui essa stessa appartiene. Al limite, avremmo un unico picco per  $z = 0$  se le sfere del sistema fossero disposte come su un unico piano.

Al contrario  $G_{xy}(r)$  considera il numero di particelle a una distanza  $r$  dalla verticale che passa per una sfera, parallelamente all'asse  $z$ . In pratica il risultato è il numero di particelle, in media, sulla superficie laterale di un cilindro con l'asse parallelo a  $z$  e passante per il centro della sfera. Il termine  $2\pi r z_{max}$  è aggiunto per normalizzare il risultato sulla superficie in questione.

Il sistema di deposizione sviluppato al paragrafo 4.2.1 porta ad un valore relativamente basso per  $r \rightarrow 0$  in quanto è poco probabile che la generazione casuale delle coordinate  $(x, y)$  per una qualsiasi particella risultino identiche a quelle di un'altra. Possiamo però interpretare i picchi concentrati a bassi  $r$  come

legati alla verticalità della struttura. Sempre per fare un esempio al limite, se avessimo una singola colonna di particelle una sopra l'altra, il grafico di  $G_{xy}$  avrebbe soltanto un picco, per  $r = 0$ .

I grafici che si ottengono per queste grandezze sono molto più intuitivi di quelli ricavati per il fattore di struttura. In questo caso infatti i picchi corrispondono alla densità media di centri ad una certa distanza (rispettivamente in quota per  $G_z$  e dalla verticale per  $G_{xy}$ ) da ogni particella.

Oltre a queste grandezze, per caratterizzare meglio la morfologia di ogni campione, si è sviluppato un metodo di calcolo per la densità locale degli aggregati al variare della quota, descritto nel prossimo paragrafo.

#### 4.4.2 Densità locale

Nel tentativo di trovare un parametro che portasse a ad una caratterizzazione più dettagliata delle strutture analizzate, si è cercato un modo per dare una descrizione dei sistemi che restituisse informazioni di carattere locale.

In particolare si è scelto di studiare sezioni successive degli aggregati in esame, operate da piani perpendicolari all'asse  $z$ , a quote crescenti. In questo modo è possibile osservare in modo semplice la struttura della foresta a quote variabili. Un'altra possibilità è quella di riassumere queste informazioni in un grafico in cui si consideri la densità infinitesima di particelle ad ogni quota.

Fissata la quota  $z_m$  a cui si vuole valutare la sezione, si pratica un controllo su ogni particella per verificare la presenza di intersezioni con il piano parallelo agli assi  $xy$  e passante per  $z_m$ .

Individuate le  $m$  particelle coinvolte, l'intersezione della sfera  $n$ -esima risulta essere una traccia circolare di raggio  $a_n$

$$a_n = \sqrt{a^2 - |r_n^{(z)} - z_m|^2} \quad n = 1, \dots, m \quad (4.14)$$

A questo punto la sezione può essere rappresentata semplicemente con una serie di  $m$  cerchi, centrati in  $r_n^{(xy)}$  e di raggio  $a_n$ , come rappresentato in figura 4.9.

Per calcolare la densità su ogni sezione è sufficiente valutare la somma delle aree di questi cerchi e poi normalizzare i valori ottenuti rispetto ad un'area efficace per la sezione. Questa è stata calcolata a partire dal raggio di girazione già definito in 4.4.1, valutato solo sul piano che stiamo considerando, a partire dalle coordinate  $r_n^{(xy)}$  di tutte le particelle da esso intersecate.

Il risultato, al di fuori di inevitabili oscillazioni per la base e la parte superiore dell'aggregato, mostra il raggiungimento di una densità media abbastanza

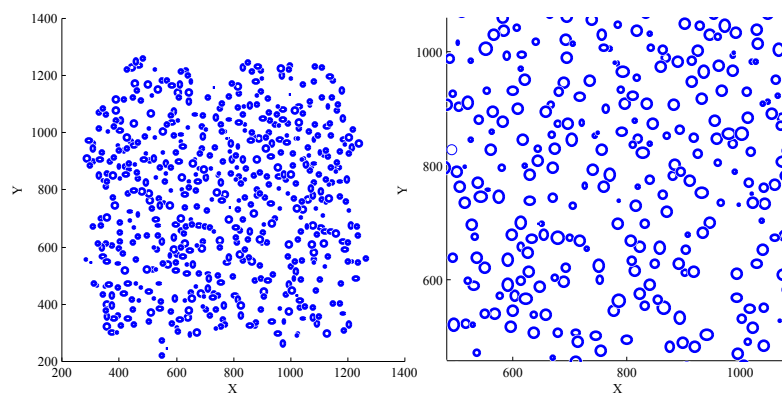


Figura 4.9: Sezione di un aggregato a foresta presa a 400 nm, a due diversi livelli di ingrandimento.

costante nel *bulk* della struttura. Valutando i valori normalizzati, potremo anche stimare la porosità della struttura, come vedremo più avanti.



# Capitolo 5

## Risultati

### 5.1 Introduzione

In questo capitolo discuteremo i principali risultati ottenuti in questo lavoro, sia dal punto di vista dello studio delle caratteristiche morfologiche dei sistemi modellizzati nel capitolo 4, sia da quello delle proprietà di *scattering*.

Per quanto riguarda le strutture “a foresta”, si è riusciti ad arrivare fino a 16000 particelle senza eccessivi problemi dal punto di vista computazionale, mentre strutture più grandi portano inevitabilmente tempi di calcolo difficilmente gestibili, lavorando su normali PC. Grazie alla disponibilità di alcune macchine del Dipartimento di Energia si è arrivati a trattare aggregati composti da 25000 particelle. In generale si sono simulati volumi approssimativamente di  $1 \times 1 \times 1\mu m$ .

Lo scopo delle prove effettuate è trovare delle correlazioni tra le caratteristiche morfologiche e le proprietà ottiche delle strutture.

Con l’obiettivo di cercare correlazioni tra le proprietà morfologiche dei film e le loro proprietà ottiche, si è andata ad individuare una conformazione realistica per la deposizione dei semi sul substrato. Dall’analisi di immagini ricavate da misure *SEM* in *cross-section* su alcuni campioni reali, si è scelto di fissare a un seme ogni  $2500nm^2$  la densità di particelle durante la deposizione. Valutati i risultati che si ottengono con l’algoritmo di costruzione sviluppato, si è deciso di svolgere le prove partendo da una superficie di deposizione quadrata, di lato  $L = 750nm$  su cui vengono fissate  $N_i = 225$  particelle-seme.

Il parametro di *sticking*, che regola il processo di costruzione degli alberi, è stato fissato a 0.1, in quanto è stato considerato essere un valore adatto ad ottenere film sufficientemente simili a quelli reali.

Le simulazioni dei processi di *scattering* si sono svolte considerando l’interazione del film con un’onda di luce piana, diretta lungo l’asse  $z$  e polarizzata

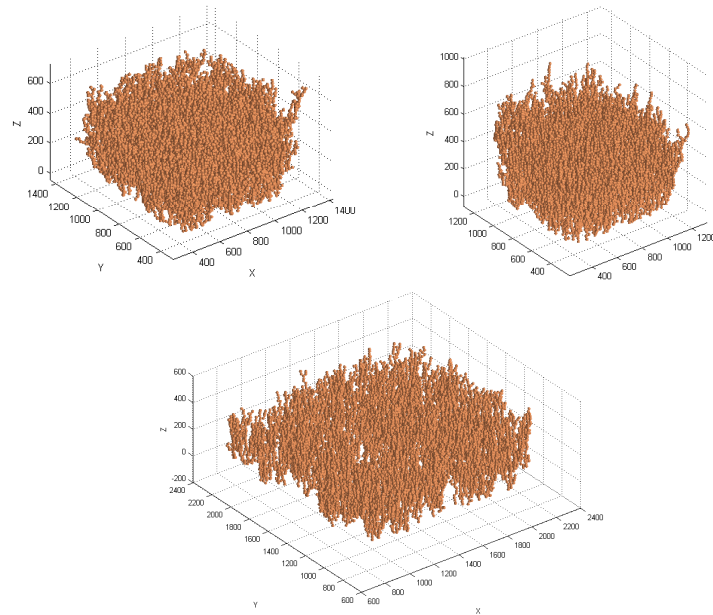


Figura 5.1: Immagini delle strutture che si sono ottenute con l'algoritmo per la costruzione di strutture gerarchiche nanostrutturate al variare di alcuni parametri di deposizione

lungo  $x$ . In questo modo l'interazione avviene con la struttura nella sua totalità, permettendo di osservare meglio le relazioni tra le sezioni d'urto e la morfologia. Si è considerata un'onda monocromatica, con lunghezza d'onda  $\lambda = 500nm$ .

Le particelle componenti le strutture sono state considerate essere costituite di ossido di titanio in fase anatasio, come risulta nel caso reale. L'andamento della costante dielettrica per questa fase, nel *range* di frequenze che abbiamo considerato, in figura 5.2, mostra che l'ossido di tianio è puramente diffondente per la radiazione elettromagnetica, fino a che non ci si avvicina alla regione dell'ultravioletto, intorno ai 300 nm. I valori di costante dielettrica per le sfere sono stati ricavati dai dati relativi all'anatasio, per lunghezze d'onda  $\lambda = 500nm$ , mentre il guscio esterno che simula lo strato di colorante viene modellizzato come un assorbitore puro con  $\epsilon_s = 1 + i\epsilon_s''$ .

Nel seguito si effettueranno diversi tipi di analisi. Dapprima si andranno a studiare i grafici ricavati per i fattori di struttura e le funzioni di distribuzione, cercando di estrarne informazioni sulla morfologia degli aggregati *forest-like*. Questi risultati saranno poi confrontati con quelli ottenuti per altre possibili strutture. Successivamente saranno riportate alcune considerazioni sui risultati ottenuti attraverso il procedimento di studio della densità locale introdotto al paragrafo 4.4.2. Verranno poi analizzate le proprietà, geometriche e ottiche, di film a foresta cresciuti con parametri fissati, al variare del numero di particelle



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

Figura 5.2: Parti reale ed immaginaria della costante dielettrica per l'ossido di titanio in fase anatasio, in funzione della lunghezza d'onda.

depositate. Infine verrà effettuato un confronto tra le proprietà di *scattering* e assorbimento degli aggregati a foresta rispetto alle alternative introdotte nel paragrafo 4.3.

## 5.2 Analisi strutturali

### Fattore di struttura

I grafici per i fattori di struttura sono stati ricavati fissando, nel nostro algoritmo, l'angolo di incidenza del fascio  $x$  incidente a  $0^\circ$  e facendo variare l'angolo del rivelatore tra pochi decimi di grado ( $\pi/1440$ ) e  $5^\circ$ .

Dai grafici ricavati per i film ad organizzazione gerarchica, riportati in figura 5.3, notiamo subito la conseguenza di considerare come costituenti elementari i *cluster*, caratterizzati da dimensioni molto maggiori di quelle atomiche. Si osserva infatti, in figura 5.4, quanto brusco sia lo smorzamento causato dal fattore di forma relativo alle sfere, che abbatte quasi completamente il grafico anche per angoli molto piccoli.

Per quanto riguarda il grafico agli angoli più bassi, osserviamo la presenza di un picco quando l'angolo tende a 0, ma possiamo attribuirne l'origine più alla modulazione del fattore di forma  $P(K)$  che alla presenza di vere e proprie periodicità a lungo raggio. Infatti, se andiamo a vedere l'andamento del fattore di struttura senza lo smorzamento dato dal fattore di forma, riportato in figura 5.5, notiamo che, al di là di un fondo disordinato, l'unica struttura significativa è una banda compresa circa tra 0.2 e 0.4  $nm^{-1}$ . Andando a convertire i numeri d'onda corrispondenti ai massimi di questa banda, in distanze nello spazio reale, vediamo che corrispondono, approssimativamente, a 20 nm, ovvero a  $2a$ , la distanza minima tra due sfere.

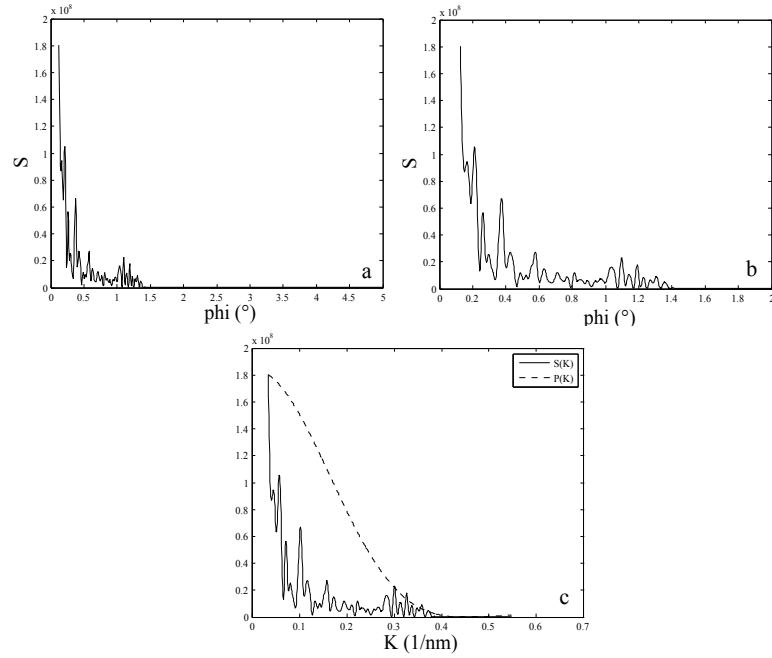


Figura 5.3: Grafici per il fattore di struttura degli aggregati *forest-like*, in funzione dell'angolo  $\phi$  (a e b) e del modulo del vettore d'onda trasferito  $K$  (c)

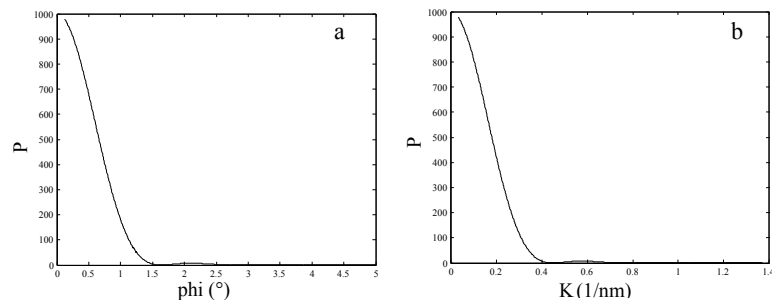


Figura 5.4: Fattore di forma per le particelle che abbiamo considerato, in funzione dell'angolo  $\phi$  (a) e del modulo del vettore d'onda trasferito (b).

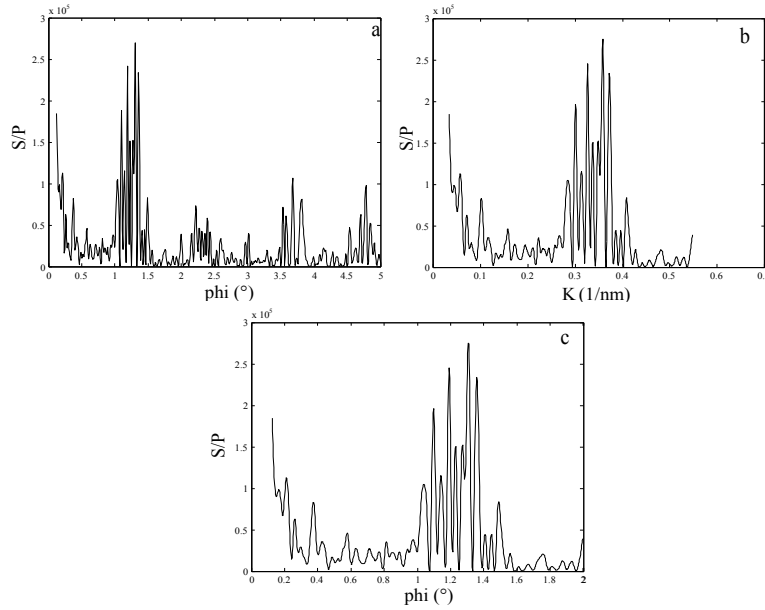


Figura 5.5: Fattore di struttura per aggregati *forest-like* senza lo smorzamento operato da  $P$ , in funzione di  $\phi$  ( $a$  e  $b$ ) e modulo del vettore d'onda trasferito ( $c$ )

Possiamo interpretare questo risultato come la prova dell'esistenza, all'interno di queste strutture, di un livello disordine che non permette di individuare periodicità diverse da quella data dall'impaccamento rigido di sfere di raggio fissato.

Notiamo inoltre che, nel grafico riportato in figura 5.5a, sono poi presenti altri picchi e bande per numeri d'onda più alti. Seguendo il ragionamento fatto poco fa, questi dovrebbero corrispondere a periodicità caratterizzate da maggiori frequenze spaziali, ma questo significherebbe avere distanze tra i centri minori della distanza minima tra le particelle. Non essendo questo possibile, all'interno delle strutture che siamo andati a costruire, dobbiamo considerare tutto quello che viene dopo circa  $0.4 \text{ nm}^{-1}$  come non significativo. Questo è un altro motivo per cui riconosciamo come ragionevole la scelta di limitarci ad indagare lo scattering per gli angoli più piccoli, in quanto è da questi che si possono ricavare informazioni sulla scala mesoscopica, di particolare interesse per noi, visto come abbiamo scelto di modellizzare le strutture.

Un confronto interessante è quello tra i fattori di struttura ricavati per le strutture *forest-like* e quelle generate invece in modo random con l'algoritmo introdotto al paragrafo 4.3.1.

Per una struttura disordinata ed isotropa generata con lo stesso numero di particelle, notiamo subito, che il fattore di struttura completo (5.6a) risulta simile a quello che avevamo visto per le strutture ad organizzazione gerarchica.

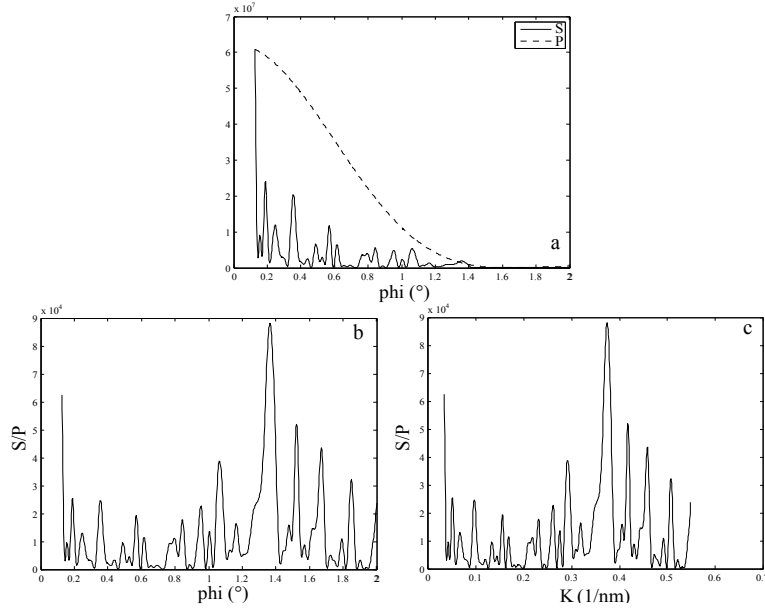


Figura 5.6: Grafico per il fattore di struttura degli aggregati *random* isotropi, in funzione dell'angolo  $\phi$  (a) e per il fattore di struttura non smorzato da  $P$  in funzione di  $\phi$  (b) e del modulo del vettore d'onda trasferito  $K$  (c)

Se però andiamo a rimuovere lo smorzamento causato dal fattore di forma, come abbiamo fatto prima, ci troviamo in una situazione (5.6b e 5.6c) in cui, anche se è ancora riconoscibile un picco nella posizione che avevamo associato alla periodicità dei primi vicini, le differenze strutturali tra i due grafici sono notevoli.

Il grafico per la distribuzione sferica *random* sembra essere meno strutturato in bande come avveniva invece per la struttura generata con deposizione balistica, ma presenta picchi più netti, che teoricamente non ci aspetteremmo in una struttura intrinsecamente più casuale. Quella che prima era una banda che abbiamo ipotizzato riferirsi alle distanze tra primi vicini, ora è un picco più netto e leggermente spostato a destra. Mantenendo i ragionamenti precedenti, possiamo interpretare questo *shift* come un effetto della necessità di avere una minima compenetrazione tra le sfere per far procedere l'algoritmo introdotto in 4.3.1, rappresentata dal parametro  $r_{pen}$ , che riduce leggermente la distanza minima tra i primi vicini.

Come discusso prima, tutta la parte di grafico che si riferirebbe a frequenze più alte di quella relativa alle particelle prime vicine, viene ignorata perché priva di significato fisico.

Possiamo concludere quindi che, per quanto le strutture siano generate attraverso un processo casuale di deposizione di particelle, il risultato è comun-

que diverso da un aggregato completamente disordinato. Nel prossimo paragrafo cercheremo di ricavare informazioni più specifiche sulla morfologia delle strutture, attraverso le funzioni di distribuzione.

### Funzioni di distribuzione

Passiamo ora ad un'analisi delle funzioni di distribuzione che abbiamo definito al paragrafo 4.4.1.

Come già accennato, per le strutture *forest-like* si sono ricavate tre funzioni:

- $G(r)$  è la funzione di distribuzione radiale per la struttura, calcolata come se questa fosse isotropa;
- $G_z(r)$  dà il numero medio di particelle alla quota  $r$  da ogni particella;
- $G_{xy}(r)$  dà la densità media di particelle distanti  $r$  dalla verticale passante per il centro di ogni particella, normalizzate sul volume del guscio cilindrico corrispondente.

Le ultime due sono state introdotte per tenere conto dell'anisotropia intrinseca al processo di costruzione che abbiamo utilizzato. Infatti il processo di costruzione si svolge, come è evidente dalla descrizione effettuata in 4.2.1, in modo molto diverso a seconda che si vada a studiare la crescita in verticale delle strutture, piuttosto che quella sul piano. Per questo motivo utilizzare soltanto la normale funzione di distribuzione radiale non fornirebbe informazioni complete.

Per quanto riguarda il grafico di  $G$ , in figura 5.7a notiamo subito la totale assenza di segnali per distanze inferiori a 20 nm, ovvero il diametro delle particelle. Questo è una conseguenza di trattare come sfere rigide i *cluster* che vengono depositati. In generale il diametro della particella agisce in questo caso come la distanza minima di legame che in un sistema atomico caratterizzerebbe le interazioni tra primi vicini.

Proprio quella tra i primi vicini sembra essere la relazione strutturale più importante all'interno dell'aggregato, rappresentata dal picco centrato proprio su 20 nm. Più avanti è possibile osservare anche un picco più basso e largo in corrispondenza di 40 nm e, sempre meno intenso, anche per 60 nm.

Per estrapolare da questo grafico un parametro scalare che ci possa aiutare a descrivere la struttura si è scelto di valutare l'integrale del primo picco, moltiplicato per il volume della *shell* sferica corrispondente a 20 nm, ricavando il numero medio di primi vicini per ogni particella. Ci aspettiamo che il valore così ricavato sia caratteristico dell'algoritmo di costruzione utilizzato.

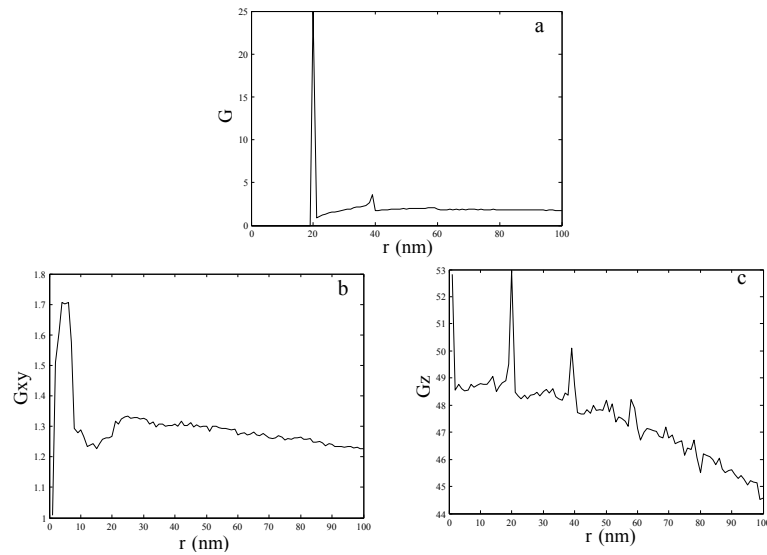


Figura 5.7: Funzioni di distribuzione  $G$  (a),  $G_{xy}$  (b) e  $G_z$  (c) per gli aggregati *forest-like*.

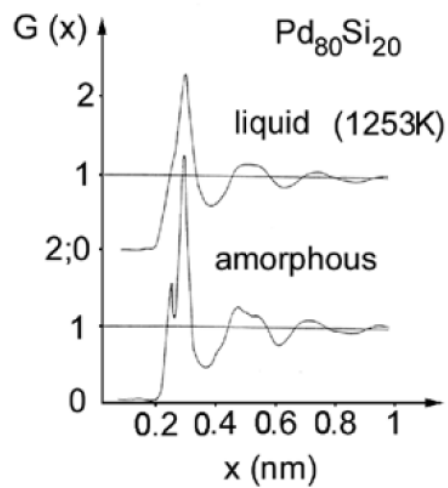


Figura 5.8: Funzioni di distribuzione per una lega metallica allo stato liquido o amorfo [1].

Se andassimo ad osservare la funzione di distribuzione radiale sperimentale per un aggregato completamente amorfo, mostrata in figura 5.8, noteremmo un andamento simile a quello osservato per le strutture *forest-like*, con picchi progressivamente smorzati a distanze multiple della lunghezza di legame. Questo ci spinge a concludere che la funzione di distribuzione radiale non è uno strumento sufficientemente accurato da poter descrivere in che modo le strutture a foresta si differenzino da un sistema completamente amorfo. In generale tutti i risultati evidenziati fino ad ora mostrano che il ruolo più importante è svolto dalle interazioni a corto raggio tra primi vicini, con il diametro delle particelle che assume il ruolo che, in un solido composto da atomi, sarebbe la distanza di legame.

Analizzando il grafico di  $G_{xy}$  in figura 5.7b, e quindi la distribuzione nelle direzioni perpendicolari all'asse  $z$ , per le strutture *forest-like*, notiamo come questa volta il picco sia decisamente più largo, e si estenda circa tra 0 e 10 nm. La relazione più significativa, anche questa volta, è a corto raggio, in particolare per distanze minori del raggio delle particelle, mentre le distanze più grandi non mostrano strutture significative.

Per estrarre un parametro scalare indicativo della morfologia dell'aggregato da questo parametro, si è considerato l'integrale pesato sui gusci cilindrici di  $G_{xy}$  da 0 fino a 10 nm, per ottenere in pratica il numero medio di particelle che ogni particella vede a meno di un raggio dalla sua verticale. Quest'informazione si può collegare alla verticalità della struttura, dove valori più grandi corrispondono a strutture più alte.

Per quanto riguarda  $G_z$ , il grafico mostrato in figura 5.7c, presenta due picchi molto netti e quasi equivalenti a 0 e  $2a$ , e poi, per i multipli successivi di  $2a$ , ogni volta più smorzati. Da questo risultato possiamo immaginare che la struttura lungo l'asse  $z$ , vista da una generica particella al suo interno, sia descrivibile, almeno per una distanza di alcuni diametri, come una serie di piani sovrapposti, ognuno a distanza  $2a$  dagli altri, con lo spazio rimanente riempito in modo più disordinato.

La grandezza scelta per raccogliere le informazioni contenute in questo grafico, è semplicemente il numero medio di particelle visto da ogni particella sul suo piano. Questa cresce al crescere dell'apertura della struttura. In combinazione con la grandezza ricavata da  $G_{xy}$ , l'andamento di questa grandezza può essere interessante per studiare la variazione nella morfologia complessiva della struttura.

Osservando i grafici delle funzioni di distribuzione per distanze più grandi, riportati in figura 5.9, notiamo una differenza con l'andamento che si riscon-

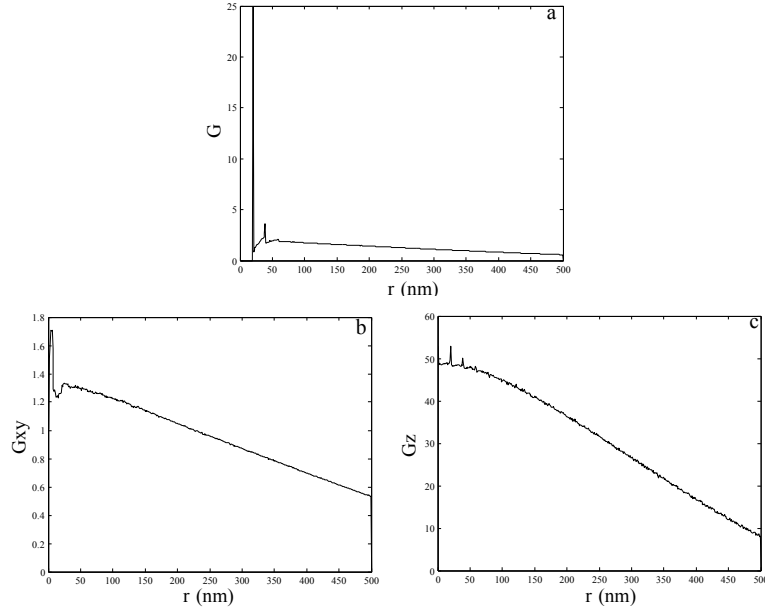


Figura 5.9: Funzioni di distribuzione  $G$  (a),  $G_{xy}$  (b) e  $G_z$  (c) per gli aggregati *forest-like*, fino a 500 nm. Si nota l'andamento decrescente legato alle piccole dimensioni del campione.

tra normalmente per analisi effettuate in casi reali. Normalmente, infatti, il valore asintotico per la funzione di distribuzione tende ad un valore costante, che corrisponde alla densità di particelle nel volume; qui invece si ha sempre un andamento decrescente, fino al raggiungimento dello 0 per le distanze più grandi. Questo è dovuto alle dimensioni finite, e relativamente molto piccole, del nostro campione.

Anche per queste grandezze andiamo a fare un confronto con i risultati ottenuti per le strutture isotrope.

Al contrario delle strutture *forest-like*, gli aggregati generati con l'algoritmo *random* sviluppato al capitolo 4.3.1, possono essere analizzati semplicemente attraverso la funzione di distribuzione radiale  $G(r)$ , essendo per loro natura isotropi.

In questi grafici notiamo che il picco legato all'impaccamento rigido tra i primi vicini è molto simile al caso precedente ma scompaiono quasi completamente le altre strutture, progressivamente smorzate, che si potevano osservare in corrispondenza dei multipli di  $2a$ .

Questi sistemi, idealmente caratterizzati da un totale disordine interno, presentano comprensibilmente una segnale minore al livello dei secondi o terzi vicini, rispetto ai casi *forest-like*. Nonostante queste ultime siano strutture intrinsecamente disordinate, notiamo quindi la presenza di differenze rispetto al



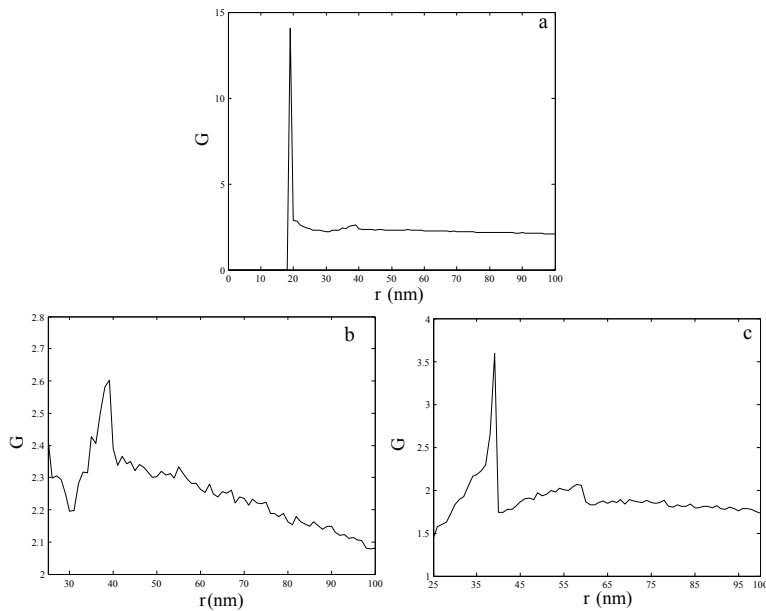


Figura 5.10: Funzione di distribuzione  $G$  per un aggregato sferico costruito con l'algoritmo presentato in 4.3.1(a); ingrandimento della zona tra 25 e 100 nm (b); stesso ingrandimento per la funzione di distribuzione calcolata invece per un aggregato *forest-like* (c). Dal confronto di b e c si vede come la struttura *forest-like* presenti picchi aggiuntivi, indici di un maggior ordine interno.

caso in cui il disordine è completo.

Dobbiamo comunque ricordare che, sin dall'inizio del lavoro, si è scelto di considerare le strutture analizzate come composte da componenti elementari di dimensioni molto maggiori degli atomi che in realtà le costituiscono. Questo, unito al fatto che i campioni che sono stati simulati risultano molto piccoli, porta a risultati molto differenti da quello che ci si potrebbe aspettare da campioni reali, rendendone più complessa anche l'interpretazione.

## Densità locali

Studiando gli andamenti per le densità locali a quote crescenti per queste strutture, ricavati come mostrato nel paragrafo 4.4.2, troviamo informazioni interessanti.

Oltre alle prevedibili e forti oscillazioni per la base e le quote maggiori del sistema, è possibile identificare una zona di relativa stabilità attorno ad un valore. Questo può essere interpretato come un valore di porosità caratteristico per il *bulk* dei sistemi in esame. Notiamo che il valore si attesta, per le strutture cresciute mediante deposizione balistica, tra il 75% e il 70%, sia per i sistemi *forest-like* che per i singoli alberi, contro il 90% dei campioni reali [10]. Si noti

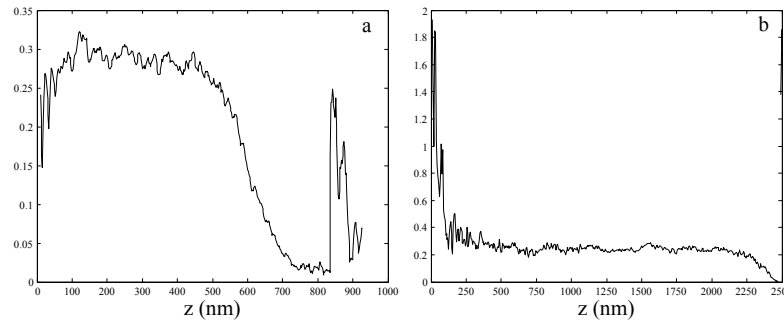


Figura 5.11: Andamento della densità locale degli aggregati costruiti con l'algoritmo di deposizione balistica, al variare della quota, calcolato per un aggregato a foresta in *a*, e per un singolo albero in *b*. Entrambi i sistemi sono composti da 16000 particelle.

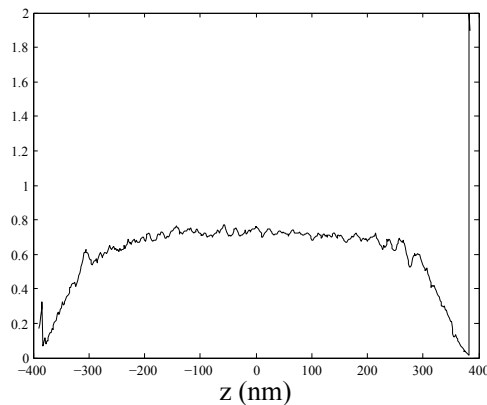


Figura 5.12: Andamento della densità locale per un aggregato isotropo, a simmetria sferica, composto da 16000 particelle. Si noti che le quote negative sono legate alla posizione del centro della sfera all'origine del sistema di riferimento.

che, a parità di particelle depositate, i singoli alberi presentano un andamento più regolare per una frazione molto maggiore della quota totale. Questo è probabilmente dovuto alle maggiori dimensioni verticali del sistema, che portano ad una regione identificabile come *bulk* più ampia che nel caso dei sistemi a foresta, molto più bassi.

Se andiamo a vedere invece i risultati per i sistemi costruiti con l'algoritmo *random*, introdotto al paragrafo 4.3.1, troviamo valori molto più bassi, tra il 40% e il 30%, mentre i valori sperimentali per i sistemi utilizzati nelle DSSC variano tra il 50% e il 65%. Questo è legato al migliore impaccamento conseguente al sistema di costruzione, unito alla parziale compenetrazione tra le particelle necessaria per la costruzione del sistema.

Nel prossimo paragrafo andremo ad analizzare gli andamenti delle proprietà dei film *forest-like* al variare del numero di particelle che li compongono, fissati gli altri parametri di costruzione.

### 5.3 Studio delle proprietà degli aggregati *forest-like* al variare del numero di particelle depositate

A partire dai parametri fissati al paragrafo 5.1, si è scelto di far variare il numero totale  $N$  di particelle depositate tra 9000 e 25000 e di registrare l'andamento di alcune proprietà geometriche ed ottiche, per cercare un collegamento tra la morfologia degli aggregati e le loro interazioni con la radiazione elettromagnetica.

Riassumiamo qui i parametri scelti per le deposizioni:

- Numero di semi depositati:  $N_i = 225$
- Lato dell'area di deposizione:  $L = 750nm$
- Probabilità di *sticking* laterale:  $p_{side} = 0.1$

A differenza delle strutture mono-albero, la morfologia degli aggregati *forest-like* non può venire caratterizzata da un singolo parametro, come avveniva in quel caso attraverso la dimensione frattale. Per evitare quindi di fare valutazioni che potessero dipendere eccessivamente dalla particolare nanostruttura de film analizzato, si è scelto di costruire, diverse strutture per ogni valore di  $N$  considerato. Ognuna di queste differisce dalle altre soltanto per ragioni collegate alla deposizione casuale delle particelle, presentando però proprietà strutturali diverse che potrebbero portare a differenze significative anche nelle proprietà ottiche. Si sono quindi calcolate, le medie dei valori ottenuti dalle diverse prove e, da queste, si sono poi costruiti i grafici riportati nel seguito.

#### 5.3.1 Caratteristiche strutturali

Andando ad osservare gli andamenti del numero medio di primi vicini per le strutture gerarchiche, in figura 5.13, troviamo che questo non è esattamente costante, ma cresce leggermente con il numero di particelle dell'aggregato, con un andamento che lascia intuire la presenza di un *plateau*. Nel paragrafo 4.4.1 avevamo supposto che il numero medio di primi vicini dipendesse soltanto dal processo di costruzione utilizzato; possiamo quindi interpretare questa variabilità come un effetto delle dimensioni piccole e finite dei campioni. In particolare, questo specifico andamento suggerisce che, per un numero di particelle crescente, si dovrebbe tendere ad un valore asintotico, caratteristico della particolare algoritmo utilizzato per la costruzione. Calcolando lo stesso valore per strutture costruite invece con l'algoritmo sviluppato per le strutture isotrope, che ci aspettiamo intuitivamente essere più dense, troviamo infatti valori diversi, superiori per circa il 12.5%.

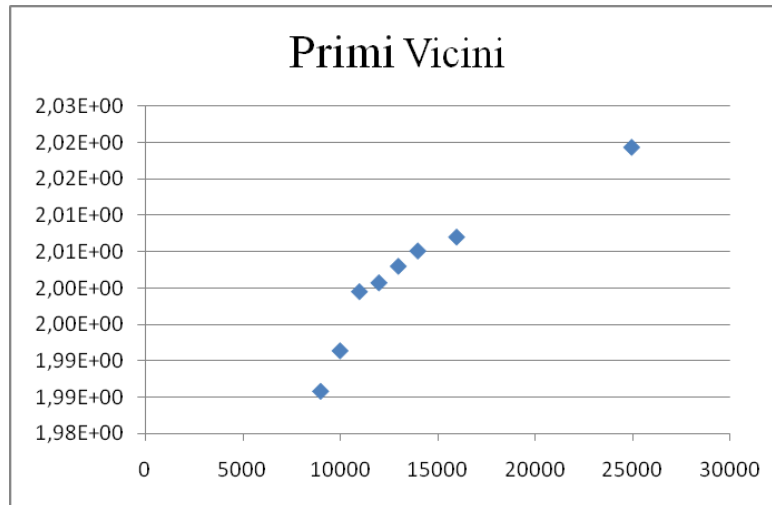


Figura 5.13: Andamento del numero medio di primi vicini per ogni particella, al variare del numero di sfere che compongono l'aggregato *forest-like*. Si intuisce la presenza di un valore asintotico caratteristico dell'algoritmo di costruzione.

Andiamo ora a valutare l'andamento dello spessore dei film, al crescere del numero di particelle depositate. Per farlo valutiamo l'andamento della quota massima tra le particelle che compongono l'aggregato e la quota media per ognuno, rappresentati in figura 5.14. I risultati mostrano andamenti quasi rettilinei, in accordo con la letteratura: negli studi sperimentali, infatti, si era misurata una variazione lineare dello spessore col tempo [4]. Questo è tipico di processi balistici, al contrario invece di processi *diffusion limited*. Nelle nostre simulazioni il tempo di deposizione è rappresentato mediante il crescere del numero di particelle che compongono l'aggregato, pertanto gli andamenti da noi trovati riproducono abbastanza fedelmente i risultati sperimentali, dando ulteriore conferma della bontà del modello di costruzione sviluppato.

### 5.3.2 Sezioni d'urto

#### Introduzione

Nell'analizzare i risultati ottenuti per le proprietà ottiche, uno dei nostri obiettivi è ottenere risultati confrontabili con quelli già ricavati da Gerosa. In quel caso, gli aggregati erano trattati come frattali casuali, come introdotto al paragrafo 4.4.1, e i risultati erano stati confrontati a loro volta con quelli ottenuti da Berry nello studio delle proprietà diffusive di aggregati frattali [22]. In quel lavoro si era ricavata una stima, nel limite della diffusione semplice, per l'andamento delle sezioni d'urto in funzione del numero di particelle componenti l'aggregato e della dimensione frattale dello stesso.

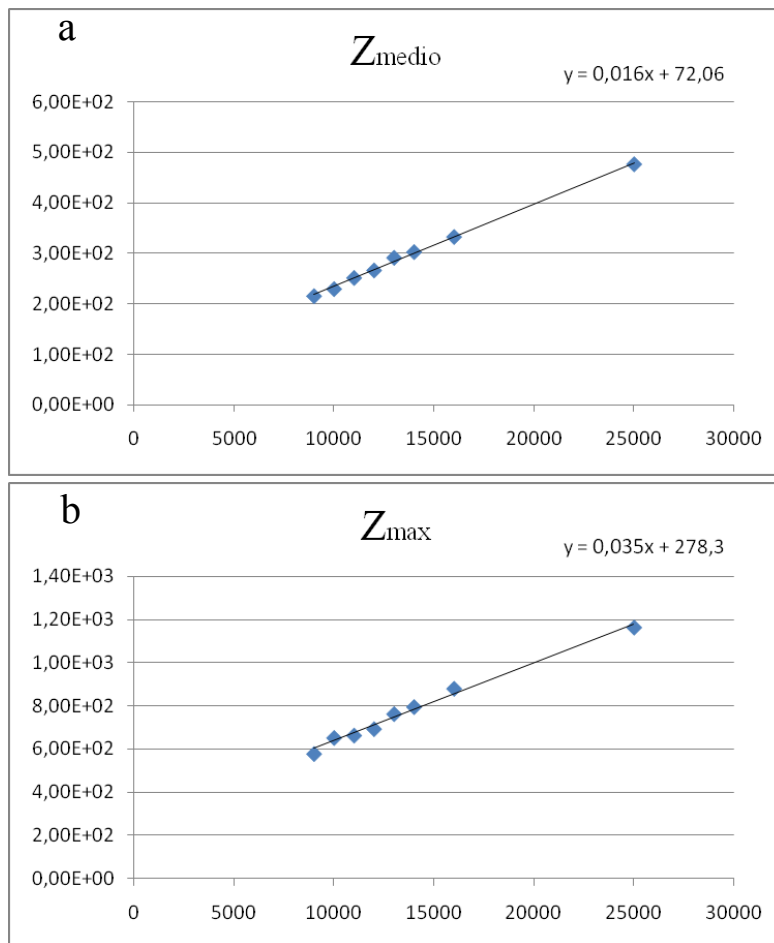


Figura 5.14: Andamenti dello spessore dei film al crescere del numero di particelle depositate, tenuti costanti gli altri parametri di crescita. In *a* si è valutata la quota media delle particelle costituenti l'aggregato, mentre in *b* è riportata la quota massima (mediata sulle diverse prove effettuate).

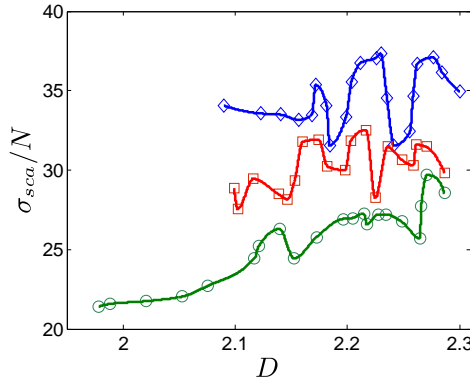


Figura 5.15: Andamento della sezione d'urto di diffusione al variare della dimensione frattale in aggregati mono-albero composti da diversi numeri di particelle come ricavati in [2].

In particolare per la sezione d'urto di *scattering* si individuavano due casi, a seconda del valore di  $D$ :

$$\sigma_{sca} \propto N^{2-2/D} \quad D > 2, \quad (5.1)$$

$$\sigma_{sca} \propto N \quad D < 2. \quad (5.2)$$

In pratica per sistemi molto simili ad una superficie ( $D \rightarrow 2$ ) la sezione d'urto si riduce alla sezione d'urto geometrica, e quindi aumenta proporzionalmente con il numero di particelle, mentre per strutture più estese si ha una legge di potenza con esponente compreso tra 1 e 2.

Per quanto riguarda la sezione d'urto di assorbimento, in regime di *scattering* semplice, la sezione d'urto integrale è la somma di quelle delle singole particelle e si ha quindi ancora una volta:

$$\sigma_{abs} \propto N. \quad (5.3)$$

Un confronto con questi risultati era già stato svolto da Gerosa in [2] trattando strutture composte da un numero di particelle minore di quelle che abbiamo considerato qui, e costruite a partire da un singolo seme. Si era supposto per le sezioni d'urto un andamento del tipo:

$$\sigma_{sca} \propto N^\alpha, \quad (5.4)$$

$$\sigma_{abs} \propto N^\beta, \quad (5.5)$$

ed i risultati ottenuti mostravano un accordo solo parziale con quelli di Berry.

I valori ricavati per  $\alpha$ , nello studio della sezione d'urto di *scattering*, misu-

rata per diversi valori di  $D$ , risultavano molto maggiori di quelli previsti dalla letteratura, e il loro andamento si discostava molto da quello stimato. Questo è stato interpretato come l'influenza dei fenomeni di *scattering* multiplo, che, come abbiamo già accennato, non sono assolutamente trascurabili per trattare in modo completo il processo in esame. In particolare, per  $D > 2$ , si osserva un andamento caratterizzato da forti risonanze per specifici valori di  $D$ , riprodotto qualitativamente invariato per diversi valori di  $N$ , come si vede in figura 5.15. Questo è una prova diretta di quanto la conformazione a livello nanometrico del campione, in questo caso riassunta nel parametro  $D$ , sia fondamentale nel regolare le proprietà ottiche finali dei sistemi in esame.

I risultati relativi alla sezione d'urto di assorbimento presentavano invece un andamento caratterizzato da esponenti  $\beta$  molto vicini all'unità, e quindi quasi lineare, compatibile questa volta con i risultati della teoria approssimata. Si era inoltre evidenziata una relazione di proporzionalità diretta tra i risultati ottenuti per l'esponente di assorbimento  $\beta$  e quello di scattering  $\alpha$  ai diversi valori di  $D$ , suggerendo, come già si poteva intuire, che strutture che favoriscono lo *scattering* migliorano anche l'assorbimento della radiazione.

Un ulteriore confronto tra  $\sigma_{abs}$  e  $\sigma_{sca}$  mostra invece ancora una relazione descrivibile come una legge di potenza, ma questa volta con esponente inferiore all'unità. Da questo si è ipotizzato che, nel caso queste relazioni continuassero ad essere valide, per un numero di costituenti molto più grandi si arriverebbe ad un punto in cui un ulteriore incremento di  $N$  porterebbe ad un aumento trascurabile della sezione d'urto di assorbimento.

### **Risultati per le strutture *forest-like***

Volendo ottenere risultati confrontabili con quelli di Gerosa, si sono assunti, per le sezioni d'urto di *scattering* e assorbimento, andamenti tipo leggi di potenza in funzione di  $N$ , caratterizzati, rispettivamente, dagli esponenti  $\alpha$  e  $\beta$ .

Nei dati da noi raccolti l'andamento della sezione d'urto di *scattering* mostra un andamento che è ben descritto da una legge di potenza. Questo suggerisce che le strutture *forest-like*, seguano un comportamento simile ai singoli alberi studiati da Gerosa. Anche qui infatti lo *scattering* multiplo è il fenomeno dominante nell'interazione della struttura con la radiazione elettromagnetica, e otteniamo quindi un esponente molto maggiore di quello che veniva stimato dalla teoria di Berry, che considerava soltanto effetti di *scattering* singolo. In particolare l'esponente da noi ricavato è maggiore anche di quelli ottenuti da Gerosa per i diversi valori di  $D$ . Proseguendo con il ragionamento, è possibile supporre che questo sia dovuto all'ulteriore crescita dell'importanza dei

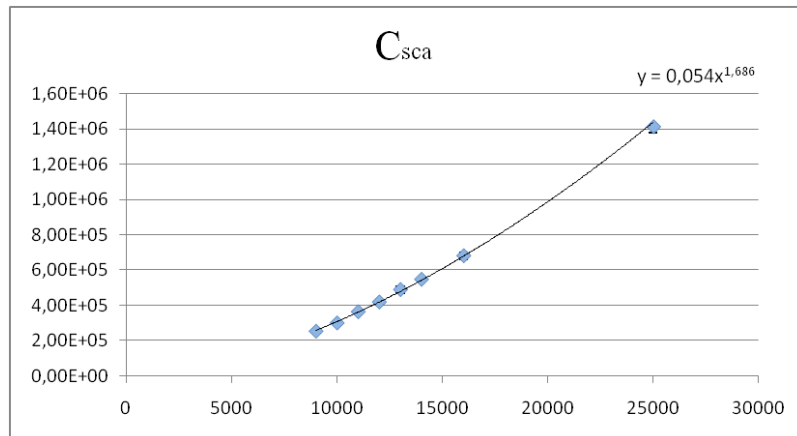


Figura 5.16: Andamento della sezione d'urto di *scattering* per le strutture a foresta al crescere del numero di particelle depositate. L'andamento è ben descritto da una legge di potenza  $C_{sca} = aN^\alpha$  con  $\alpha = 1.6869$ .

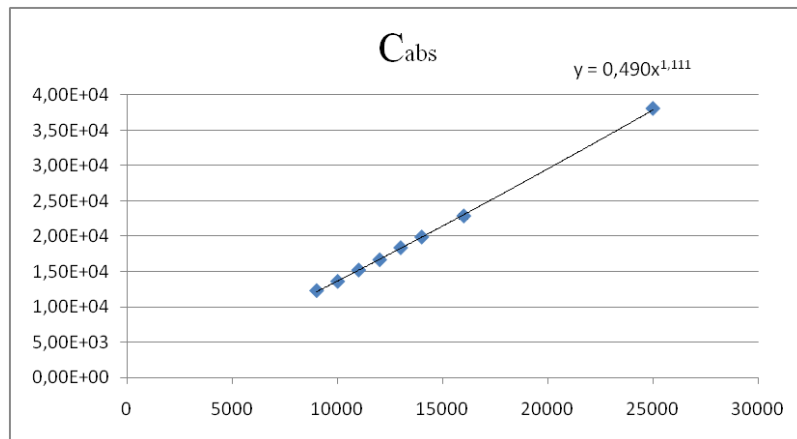


Figura 5.17: Andamento della sezione d'urto di assorbimento  $C_{abs}$  per i sistemi a foresta, al crescere del numero di particelle. L'andamento, è quasi rettilineo; descritto con una legge di potenza  $C_{abs} = bN^\beta$  risulta  $\beta \simeq 1$ .

fenomeno di *scattering* multiplo nel passaggio dai singoli alberi alle strutture a foresta.

Il grafico per la sezione d'urto di assorbimento, invece, viene descritto con valori di  $\beta$  molto vicini all'unità, come è previsto dalla teoria di Berry e come risulta anche dai risultati di Gerosa.

Osservando l'andamento di  $C_{abs}$  rispetto a  $C_{sca}$  troviamo un andamento tipo legge di potenza con esponente minore di uno, come avveniva nel caso già analizzato da Gerosa. Possiamo concludere che, anche per sistemi composti da un insieme di alberi, incrementare il numero di particelle costituenti l'aggregato non può essere considerata una strategia valida per incrementare il potere assorbente della struttura, quando il numero di particelle diventa molto grande.



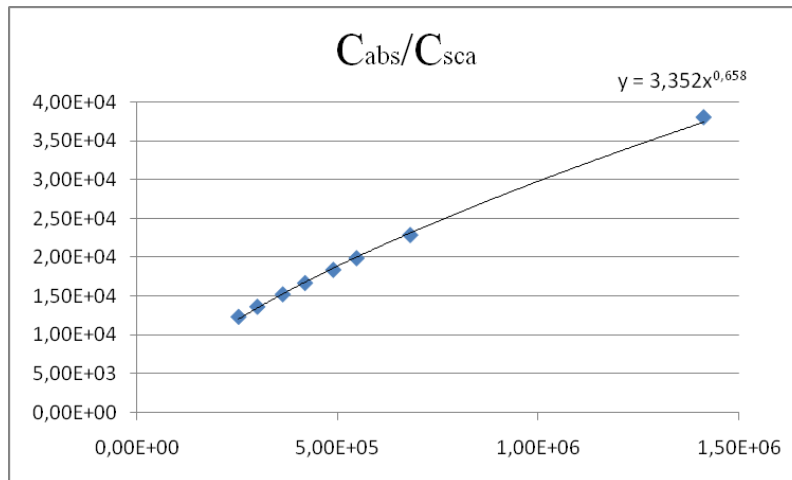


Figura 5.18: Andamento della sezione d'urto di assorbimento in funzione della sezione d'urto di scattering per i casi analizzati. Si nota che l'andamento è ben descritto da una legge di potenza  $cN^\gamma$  con esponente  $\gamma < 1$ .

In questo caso infatti, ci si troverebbe ad avere una crescita della sezione d'urto di *scattering* secondo la legge di potenza vista in figura 5.16, ma, arrivati ad un  $N$  sufficientemente grande, non si avrebbe più un incremento significativo della sezione d'urto di assorbimento.

Sarebbe quindi necessario, una volta raggiunto in questo limite, trovare un modo per aumentare in modo più netto la sezione d'urto di *scattering*, senza ricorrere ad un ulteriore aumento di  $N$ .

Una possibilità per migliorare le proprietà diffusive dei film, senza incrementare il numero  $N$  di costituenti, è suggerita dal precedente lavoro di Gerosa. Infatti, nel caso dei singoli alberi, esisteva la possibilità di selezionare strutture caratterizzate da un valore di  $D$  tale per cui ci si trovasse in una delle risonanze per la sezione d'urto di diffusione normalizzata sul numero delle particelle. In questo modo, a parità di sfere depositate, si aggiungerebbe il valore più alto possibile per  $\sigma_{abs}$ , migliorando le proprietà di assorbimento del sistema.

Nel caso dei sistemi *forest-like* però, come già accennato, non abbiamo un singolo parametro che descriva la struttura nanometrica dei sistemi in esame e sia collegato, dalla teoria, alle proprietà ottiche di nostro interesse, come avveniva per  $D$ . Possiamo però comunque immaginare che la conformazione alla nanoscala abbia comunque un ruolo nel determinare le proprietà finali del sistema; sarebbe pertanto necessario indagare se sia possibile definire un parametro che descriva sinteticamente le caratteristiche locali della nanostruttura e, allo stesso tempo, sia direttamente correlabile agli andamenti delle sezioni d'urto.

Anche nel caso in cui si fosse individuato un parametro che rispetti quanto

detto sopra, si incontrerebbe un ulteriore problema, legato ai tempi necessari per svolgere le simulazioni. Costruire una struttura caratterizzata da un valore specifico per questo parametro richiederebbe un certo numero di iterazioni dell'algoritmo descritto in 4.2.1. Ad ogni iterazione, nel caso il parametro non ricadesse nell'intervallo fissato, la struttura sarebbe scartata e la costruzione ricomincerebbe. Ma l'algoritmo di costruzione ha un tempo di esecuzione non trascurabile, a causa dei numerosi campionamenti casuali necessari per fissare la posizione delle particelle, e doverlo ripetere numerose volte porterebbe a tempi difficilmente gestibili.

Nel caso quindi, si individuasse un parametro rispetto a cui analizzare l'interazione tra morfologia e proprietà di *scattering*, sarebbe necessario anche andare a lavorare su un nuovo codice per la generazione delle strutture.

## 5.4 Confronto con le proprietà ottiche di altre strutture

In questa sezione andremo a confrontare i risultati ottenuti per le sezioni d'urto dei film *forest-like* con quelli ottenuti per le altre strutture di confronto che abbiamo introdotto al paragrafo 4.3. Si è lavorato con strutture composte da 16000 particelle, in quanto questo è il numero maggiore che si è riusciti a trattare senza dover ricorrere alle macchine messe a disposizione dal Dipartimento.

Il confronto più interessante è sicuramente quello effettuato con le strutture *random* generate con l'algoritmo descritto in 4.3.1. Come già accennato, questo era stato sviluppato con l'obiettivo di simulare proprio i film mesoporosi ed isotropi, attualmente utilizzati come fotoanodi per le DSSC.

Purtroppo il maggior numero di particelle che si sono riuscite a simulare non era sufficiente a ricreare un sistema realistico. Per avere un migliore confronto con i risultati ottenuti per i sistemi a foresta con un numero di particelle equivalente, si è scelto di utilizzare due differenti conformazioni, rappresentate in figura 5.19.

Nella prima si è cercato di ottenere una struttura quanto più simile ad un film reale, imponendo, per la struttura in costruzione dei confini tali da ottenere un parallelepipedo di base confrontabile con le dimensioni raggiunte dal sistema *forest-like* (circa un  $\mu\text{m}$  di lato), e di altezza approssimativamente 200 nm. L'altra conformazione, invece, mantiene la forma sferica prodotta naturalmente dall'algoritmo. L'obiettivo in quel caso è massimizzare il rapporto tra volume e superficie dell'aggregato nella speranza di ottenere risultati il più possibile

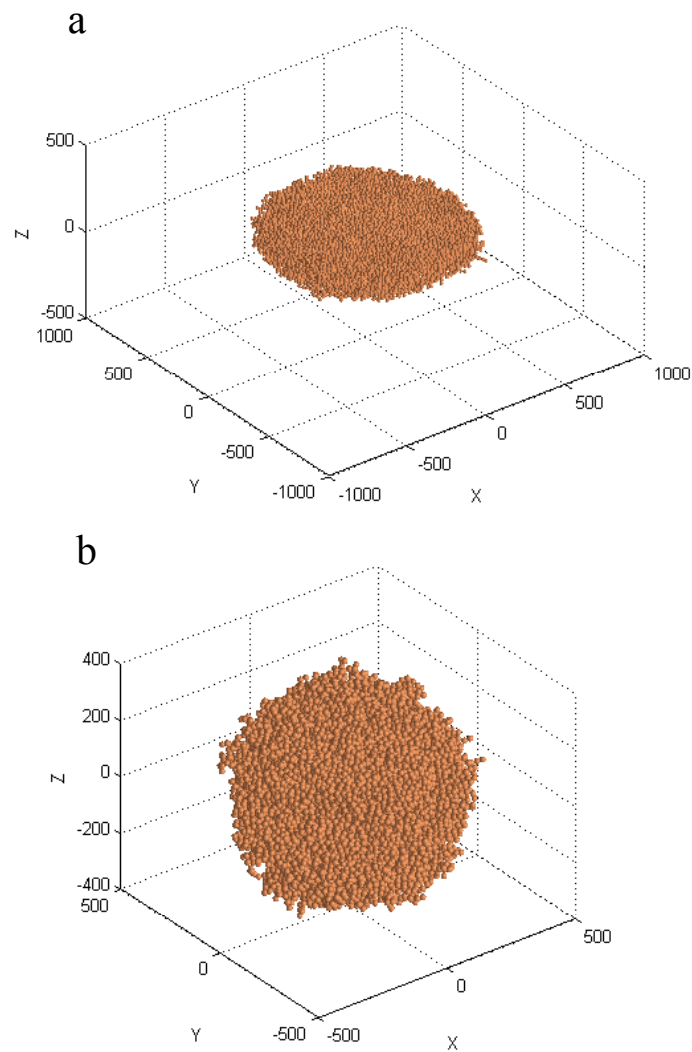


Figura 5.19: Rappresentazione degli aggregati generati con l'algoritmo di costruzione per strutture isotrpe e disordinate a partire da 16000 particelle. Nel caso *a* si è confinata la crescita in un parallelepipedo di lato 1000 nm alla base e alto 200 nm. Nel caso *b* si è mantenuta la configurazione sferica generata dall'algoritmo.

correlati con la sola struttura isotropa dell'aggregato, minimizzando gli effetti aggiuntivi legati alle sue piccole dimensioni.

Le strutture più ordinate sono invece rappresentate da due film ottenuti con gli algoritmi introdotti al paragrafo 4.3.2 per lo sviluppo di *nanorod* e nanotubi, sempre a partire da 16000 particelle.

Il confronto tra i diversi casi è mostrato in figura 5.21, in cui i risultati per le sezioni d'urto di assorbimento e diffusione per ognuna delle strutture alternative, sono mostrati come normalizzati rispetto a quelli relativi agli aggregati a foresta. I risultati ottenuti per il parallelepipedo mostrano risultati simili a quelli del sistema gerarchico per quanto riguarda la sezione d'urto di *scattering*, mentre la sezione d'urto di assorbimento presenta valori più alti, quasi doppi. Questo suggerisce che, nonostante la conformazione indagata sia molto lontana da un film realistico, ci troviamo comunque in una situazione in cui l'assorbimento è molto più intenso, a parità dell'efficacia di *trapping* della luce.

Passando alla struttura sferica, l'effetto sembra ancora più accentuato: infatti in questo caso la sezione d'urto di *scattering* praticamente raddoppia, suggerendo che la luce, in questo tipo di strutture, interagisca molto di più con la struttura. Anche la sezione d'urto d'assorbimento aumenta di molto: in particolare notiamo come rimanga circa costante il rapporto tra *scattering* e assorbimento rispetto al caso del parallelepipedo, portando quindi il valore finale a quasi quattro volte quello del caso *forest-like*.

Se andiamo a vedere i rapporti tra i risultati per le strutture gerarchiche e quelle completamente ordinate (*nanorods* e nanotubi) notiamo che questa volta sono gli aggregati *forest-like* a presentare le sezioni d'urto più alte. A variare, in particolare, è la sezione d'urto di *scattering*, mentre l'assorbimento risulta meno variabile.

In particolare, il film composto da *nanorod* è quello che presenta valori più vicini a quello gerarchico, come è ragionevole considerato il discorso fatto già al paragrafo 4.3.2. Infatti il costruire queste strutture come un aggregato di sferette porta al formarsi di superfici che non esistono nel caso reale, ma che, per l'algoritmo che stiamo usando, danno comunque un contributo all'assorbimento come se fossero funzionalizzate. Nel caso dei nanotubi questo effetto è minimizzato rimuovendo la colonna centrale di particelle, ma vediamo che i risultati calano soltanto per la sezione d'urto di *scattering*.

In quest'ultimo caso la sezione d'urto di assorbimento è solo di poco inferiore a quella degli aggregati *forest-like*, ma quella di *scattering* si attesta a poco più di un quarto.

I nostri esperimenti portano quindi a risultati in linea con quanto ci aspet-

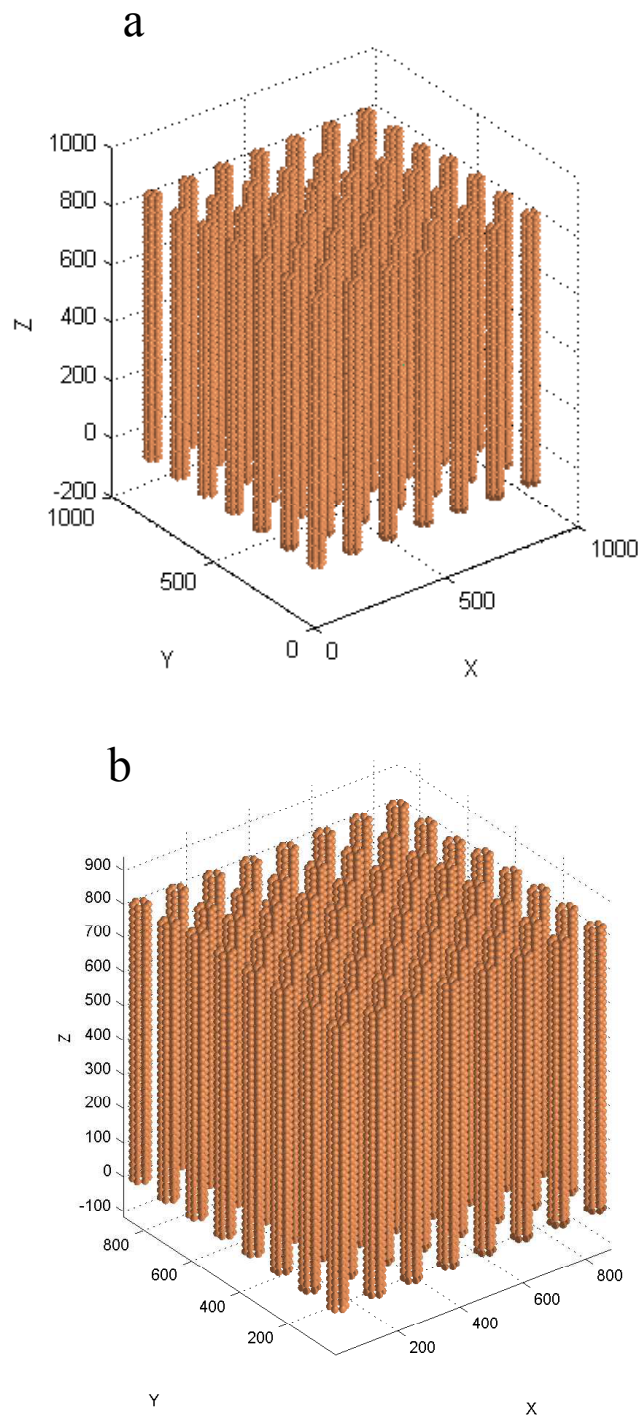


Figura 5.20: Film generati a partire da 16000 particelle composti da un *array* di *nanorod* (a) e nanotubi (b) attraverso gli algoritmi appositamente sviluppati.

	<b>Random</b>		<b>Ordinato</b>	
	Parallelepipedo	Sfera	Nanotubi	Nanorod
<b>Cabs</b>	1.82	3.63	0.89	0.97
<b>Csca</b>	1.00	1.87	0.26	0.82

Figura 5.21: Rapporto tra le sezioni d'urto delle strutture di confronto e dei sistemi *forest-like*, generati a parità di particelle costituenti (16000). Si nota come le strutture a foresta si caratterizzino come una via di mezzo tra le strutture generate in modo del tutto casuale e quelle invece più ordinate.

tavamo dalla letteratura e dall'esperienza. Le strutture gerarchiche, infatti, non sono state pensate per aumentare l'assorbimento della radiazione incidente, ma per cercare un compromesso tra questo ed il trasporto della carica al collettore, che nella nostra simulazione non viene considerato. Troviamo quindi le migliori proprietà di *scattering* e assorbimento nelle strutture *random*, che rappresentano le paste attualmente utilizzate nella costruzione di *DSSC*, mentre le strutture ordinate, come i nanotubi, mostrano valori più bassi per le sezioni d'urto.

Ancora una volta le strutture ad albero si mostrano essere una via di mezzo tra il caso completamente disordinato e le strutture invece più ordinate.

In conclusione, in questo capitolo abbiamo dato una descrizione delle strutture *forest-like* attraverso funzioni di distribuzione radiali e fattori di struttura, trovando risultati che le identificano come una via di mezzo tra aggregati completamente disordinati e sistemi caratterizzati da un elevato ordine. Si è poi studiato l'andamento in funzione del numero di particelle delle proprietà delle strutture. Le caratteristiche morfologiche sembrano seguire andamenti paragonabili ad alcuni risultati sperimentali, mentre le osservazioni fatte sulle sezioni d'urto di *scattering* e assorbimento, portano a considerazioni analoghe a quelle già sviluppate per le strutture a singolo albero. Anche in questo caso si riscontra una dipendenza importante dalle caratteristiche più macroscopiche, come ad esempio il numero di particelle depositate, ma si intuisce anche l'influenza della morfologia alla scala mesoscopica. Non è stato però possibile individuare un parametro che riassume questa influenza in modo tale da poterne studiare l'effetto in modo approfondito. I risultati ottenuti per le sezioni d'urto dei sistemi *forest-like* sono poi stati confrontati con quelli relativi a strutture diverse, in particolare *random* e isotrope oppure caratterizzate da un elevato ordine interno. Anche dal punto delle proprietà diffusive, i film multi-albero si comportano come vie di mezzo tra i casi più ordinati e quelli completamente disordinati, come ci si aspettava, a partire dai risultati di letteratura.

## Capitolo 6

# Conclusioni e prospettive future

Questo lavoro di tesi mirava a studiare la correlazione tra proprietà morfologiche, ad una scala sia meso che macroscopica, e proprietà diffusive per la luce visibile, di particolari film nanostrutturati caratterizzati da un'organizzazione gerarchica multiscala. L'interesse si concentrava in particolare sulla descrizione di aggregati *forest-like* ottenuti mediante *PLD*, in ambienti a pressione relativamente alta. L'obiettivo era cercare di giungere alla caratterizzazione di aggregati il più vicini possibile ai sistemi reali, per raccogliere risultati che potessero essere in qualche modo applicabili all'attività sperimentale.

Per raggiungerlo è stato necessario sviluppare un metodo di simulazione del processo di deposizione quanto più realistico possibile, e ricavare da questo le informazioni morfologiche necessarie a descriverlo. A partire dalle strutture così costruite, si è dovuto trovare un metodo di calcolo che permettesse di ricavare parametri ottici che permettessero di descrivere le proprietà diffusive del sistema.

Partendo dal precedente lavoro di Gerosa, che si era concentrato solo su strutture mono-albero, ne abbiamo mantenuto l'impianto principale, secondo cui le strutture vengono modellizzate come aggregati di sfere rigide, prodotte attraverso un algoritmo pensato per simulare un processo di deposizione balistica. Proprio a partire da quest'ultimo, si sono sviluppati nuovi algoritmi in grado di descrivere la crescita di questi aggregati e di altri sistemi, ritenuti interessanti nell'ottica di un confronto. Una volta operativi gli strumenti per costruire le strutture, abbiamo individuato un alcune grandezze adatte a descriverne la morfologia. A questo scopo si sono scelti il fattore di struttura e la funzione di distribuzione radiale. Inoltre, si sono definite alcune variazioni su quest'ultima grandezza, per meglio indagare l'anisotropia intrinseca delle

strutture *forest-like*.

Lo studio morfologico così svolto, ha portato a individuare un forte grado di disordine all'interno degli aggregati gerarchici, ma, allo stesso tempo, una struttura sostanzialmente diversa sia da quella di un sistema perfettamente ordinato, sia da quelle ottenute attraverso l'algoritmo *random*.

Per ricavare le proprietà diffusive dei sistemi, ci si è ancora basati sul lavoro di Gerosa. In esso era stato infatti sviluppato un modello che permette di calcolare iterativamente il valore del campo elettrico autoconsistente per un dato sistema modellizzato come sopra, investito da un'onda elettromagnetica.

In particolare, per avere parametri integrali che descrivano le proprietà ottiche del sistema, si è scelto di valutare le sezioni d'urto di assorbimento e *scattering* per le varie strutture. Per poterlo applicare ai sistemi a foresta più grandi, si sono dovuti risolvere alcuni problemi di natura computazionale, riguardanti la quantità di memoria fisica richiesta al calcolatore, e i tempi di calcolo necessari per arrivare alla convergenza del processo iterativo.

I valori delle sezioni d'urto ottenuti per i sistemi gerarchici sono stati studiati al variare del numero di particelle depositate, ottenendo risultati in accordo con quelli ricavati per i singoli alberi, suggerendo che, anche per questi aggregati più grandi, le proprietà diffusive dipendano sia da caratteristiche macroscopiche, come il numero di particelle depositate, che mesoscopiche, relative alla specifica morfologia degli aggregati.

Da ultimo, un confronto tra i risultati ottenuti per le diverse tipologie di strutture, in rappresentanza dei diversi gradi d'ordine possibili, ha dato risultati compatibili con i casi reali, in cui le strutture ad albero presentano proprietà diffusive intermedie tra quelle di sistemi perfettamente disordinati ed ordinati. Gli algoritmi di costruzione sviluppati, e il metodo di calcolo sembrano quindi fornire insieme risultati confrontabili con casi reali, pur nei limiti delle approssimazioni con cui vengono rappresentate le strutture più complicate. Alla stessa conclusione hanno portato ulteriori analisi effettuate invece sulle proprietà morfologiche delle strutture, in base al confronto con risultati sperimentali.

Per quanto riguarda le prospettive di un eventuale proseguimento di questo lavoro, diversi sono i temi che potrebbero venire affrontati.

Nell'ottica di migliorare ulteriormente i modelli, sarebbe interessante arrivare ad un confronto diretto con i dati sperimentali che si possono ottenere per questo tipo di strutture. In particolare, per farlo, sarebbe necessario arrivare a trattare strutture ancora più grandi, sia dal punto di vista della costruzione che, più complicato, dal punto di vista del calcolo delle proprietà diffusive, che risulta essere il collo di bottiglia nelle simulazioni.



Per poter trattare le strutture più grandi, una possibilità potrebbe essere riscrivere il programma in modo che possa essere fatto girare su super-computer multi-processore, sfruttando al massimo le capacità di parallelizzazione degli stessi per ridurre i tempi di calcolo necessari.

Un altro punto su cui lavorare per ottenere un risultato confrontabile con dati sperimentali potrebbe essere rendere il modello in grado di considerare non solamente il film sospeso nel vuoto (*free standing*) ma, similmente a come accade nel caso reale, appoggiato su uno strato di vetro conduttivo, o a contatto con un substrato metallico. Per farlo sarebbe necessario modificare la funzione di Green utilizzata all'interno del modello. Questa modifica non influenzerebbe in nessun modo l'algoritmo come è stato sviluppato fino ad ora, ma porterebbe a un incremento del peso computazionale, richiedendo l'utilizzo di calcolatori più potenti.

Inoltre anche gli algoritmi di costruzione delle strutture potrebbero venire modificati, per permettere di ridurre i tempi necessari alla costruzione delle strutture. Una soluzione potrebbe essere cercare un compromesso tra la casualità delle posizioni finali delle particelle e il tempo necessario a concludere le simulazioni. Questo potrebbe aprire la possibilità di uno studio più approfondito della morfologia e permettere la ricerca di un parametro equivalente alla dimensione frattale per sistemi a foresta.

Infine, uno degli scopi originali del lavoro era cercare di individuare le morfologie che ottimizzassero alcune delle proprietà dei substrati *forest-like*. Fissato quindi il particolare aspetto su cui si è interessati a lavorare, ad esempio l'assorbimento o lo *scattering*, si dovrebbe cercare la morfologia in grado di ottimizzarlo. Per poter avere però risultati utili dal punto di vista dell'attività sperimentale, però, sarebbe necessario anche trovare un metodo di descrizione delle morfologie ottenute che possa essere tradotto in vincoli sui parametri sperimentali da utilizzare durante la preparazione dei campioni.



# Appendice A

## Programmi MATLAB

In quest'appendice riportiamo gli *script* dei principali programmi MATLAB utilizzati nello svolgimento di questo lavoro.

### A.1 Calcolo della distribuzione dei dipoli e delle sezioni d'urto

Questo algoritmo è frutto dell'ottimizzazione dell'algoritmo sviluppato in [2]. La costruzione delle strutture da analizzare, è svolta attraverso *subroutines* riportate più avanti.

```
%% Campo elettrico
close all
clc;
clear all
clear avE avE1 avE2 avE0

N=16000; %Numero di particelle
Ni=225; %Numero di semi
p_side=0.1; %Probabilita' di sticking laterale
L=1500; %Lato base campo deposizione

% [rp ,a0]=Rods(N);           %Nanobacchette
% [rp ,a0]=Tubes(N);         %Nanotubi
[rp ,a0 ,sq ,SQ,G1,GX1,GZ,Primi_vicini ,Piano ,Colonna]
=CostruzFunz_Nuova(N,Ni,L,p_side); %Deposizione balistica

%%
% Parametri fisici

Parallelo=0;           %check per parallelizzazione
```

```

l=500;                %lunghezza d'onda campo incidente , mm(=10-9 m)
k0=2*pi/l;           %modulo vettore d'onda campo incidente , mm-1
a0=10;               %raggio nanoparticella
V=4/3*pi*a0^3;       %volume nanoparticella
eps=5.8;             %costante dielettrica (parte reale) TiO2 anatasio @500nm
alfa=(3/(4*pi))*(eps-1)/(eps+2);%polarizzabilita' dielettrica
eta=0.5;             %peso combinazione lineare per smorzamento
delta=0.1; eps1=1+3*i; f=a0^3/(a0+delta)^3;
alfa=(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*(a0+delta)^3;          %Cosa cambia con strato assorbente

p=zeros(3,N);
%Calcolo matrice dei vettori che collegano le particelle.

R=zeros(3,N,N);
for n=1:N
    for m=1:N
        R(:,n,m)=rp(:,n)-rp(:,m);
    end
end

epsilon=1e-2;
sph1=1; % bulk sphere

% Valutazione campo esterno eccitante all'interno delle sfere
k=[0;0;k0];          %vettore d'onda, propagazione lungo z
e0=[1;0;0];         %ampiezza, polarizzazione lungo x

% parametri per far funzionare fascio gaussiano e haze factor
% x0=(min(rp(1,:))+max(rp(1,:)))/2; 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;
% Afilm=lx*ly;
% Sbeam=Afilm/30;
% sigma=(Sbeam/(2*pi*log(2)))^(1/2); fwhm=2*(2*log(2))^(1/2)*sigma;

E0=zeros(3,N);
for np=1:N,
    E0(:,np)=e0*exp(1i*dot(k,rp(:,np)));          %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));
%         %gaussiana
end

%media del campo eccitante sul volume di ciascuna sfera

```

```

avE=E0;
clear E0
avE0=avE;
avE1=avE;
E sph1(:,1)=avE1(:, sph1);
d=1; ord=0;
%
%Processo iterativo
tic
while d>epsilon,
%   clc
    ord=ord+1,d
    % momento di dipolo elettrico eccitato dal campo medio
    clear p
    for np=1:N,
        p(:,np)=V*alfa*avE(:, np);
    end
    %campo diffuso dalla nanoparticella all'ordine n

    avE1=avE(:);
    avEs1=zeros(3,N);
    if Parallelo==1
        matlabpool open
        parfor n=1:N
            P=zeros(3,3,N);
            for m=1:N
                if n~=m
                    Rmod=norm(R(:, n,m));
                    Rr=R(:, n,m)/Rmod;
                    P(:, :, m)=V*alfa*(k0^2*(eye(3,3)-Rr*Rr')
                        +(3*(Rr*Rr')-eye(3,3))
                        *(1/(Rmod)^2-1i*k0/Rmod))
                        .* (exp(1i*k0*Rmod)/Rmod);
                end
            end
            P=P(:, :, :);
            avEs1(:, n)=P(:, :, :)*avE1;
        end
        matlabpool close
    else
        for n=1:N
            P=zeros(3,3,N);
            for m=1:N
                if n~=m
                    Rmod=norm(R(:, n,m));
                    Rr=R(:, n,m)/Rmod;
                    P(:, :, m)=V*alfa*(k0^2*(eye(3,3)-Rr*Rr')

```

```

+(3*(Rr*Rr')-eye(3,3))*(1/(Rmod)^2-1i*k0/Rmod))
.* (exp(1i*k0*Rmod)/Rmod);
    end
    end
    P=P(:, :);
    avEs1(:, n)=P(:, :)*avE1;
end
end

avE=zeros(3,N);
for np=1:N
    avE(:, np)=avE0(:, np)+avEs1(:, np);
end
avE2=avE;
d=norm(avE1(:, sph1)-avE2(:, sph1))/norm(avE1(:, sph1));
for np=1:N,
    avE(:, np)=eta*avE1(:, np)+(1-eta)*avE2(:, np);
end
EspH1(:, ord)=avE2(:, sph1);
clear avE1
avE1=avE2;
clear avE2
end
Stop=toc

%%Calcolo sezioni d'urto%%
E0=zeros(3,N);
for np=1:N,
    E0(:, np)=e0*exp(1i*dot(k, rp(:, np)));
%    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
Cext=zeros(1,N); Cabs=zeros(1,N);% Cext1=zeros(1,N); Cabs1=zeros(1,N);
for tt=1:N,
    Cext(tt)=(4*pi*k0/(norm(e0))^2
        *imag(sum(conj(E0(:, tt)).*p(:, tt))));
    Cabs(tt)=(4*pi*k0/(norm(e0))^2
        *imag(sum(p(:, tt).*conj(p(:, tt)))/conj(V*alfa)));
end
Cext=sum(Cext)
Cabs=sum(Cabs)
Csca=Cext-Cabs

```

## A.2 Costruzione delle strutture

Qui sono riportati gli algoritmi per la costruzione dei diversi tipi di strutture studiati nel corso della tesi.

### A.2.1 Costruzione balistica

```
function [rp, a0, sq, SQ, G1, GX1, GZ, Primi_vicini, Piano, Colonna]
    =CostruzFunz_Nuova(N, Ni, L, p_side)

p-up=1;
rtop=2/3;
a0=10;
rp=zeros(3,N);
tt=1;
tic
while tt<=Ni
    flag=1;
    r=rand(2,1);
    rp1=[(r(1)*L/2)+L/4;(r(2)*L/2)+L/4;a0];
    for qq=1:tt-1
        if norm(rp1-rp(:,qq))<=2*a0
            flag=0;
            break
        end
    end
    if flag==1
        rp(:,tt)=rp1;
        tt=tt+1;
        if mod(tt,100)==0
            tt
        end
    end
end
end
%%
while tt<=N
    r=rand(2,1);
    rp1=[r(1)*L;r(2)*L];
    flag=0;
    clear z
    z=zeros(2,tt-1);
    ll=1;
    for qq=1:tt-1
        if norm(rp1-rp(1:2,qq))<2*a0
            z(:,ll)=[rp(3,qq);qq];
            ll=ll+1;
            if flag~1;
                flag=1;
            end
        end
    end
end
```

```

        end
    end
end
if flag==1;
    [Z,zm1]=max(z(1,:));
    zm=z(2,zm1); %posizione del massimo in rp
    if norm(rp1-rp(1:2,zm))<rtop*a0
        if rand(1)<p-up
            rp(:,tt)=[rp1(1);rp1(2);Z+sqrt((2*a0)^2
                -(norm(rp1-rp(1:2,zm))^2));
        else flag=0;
        end
    elseif norm(rp1-rp(1:2,zm))>=rtop*a0 && norm(rp1-rp(1:2,zm))<2*a0
        if rand(1)<p-side
            rp(:,tt)=[rp1(1);rp1(2);Z+sqrt((2*a0)^2
                -(norm(rp1-rp(1:2,zm))^2));
        else flag=0;
        end
    end
    if flag~=0
        for n=(tt-1):-1:1
            if norm(rp(:,tt)-rp(:,n))<2*a0
                flag=0;
                break
            end
        end
    end
end
if flag==1
    tt=tt+1;
    if mod(tt,100)==0
        tt
    end
end
end
end
end

xlength=max(rp(1,:))-min(rp(1,:))
ylength=max(rp(2,:))-min(rp(2,:))
zmax=max(rp(3,:))
Atop=xlength*ylength
Abot=(max(rp(1,1:Ni))-min(rp(1,1:Ni)))*(max(rp(2,1:Ni))-min(rp(2,1:Ni)))
Ratio=Atop/Abot

[Df,density,density1,density2]=fractal2(a0,rp,N)

[sq,Q,SQ,Pq]=Structure3(a0,rp,N);

```



```
[G1,GX1,GZ, Primi_vicini , Piano , Colonna]=RadialDistr(N, rp , density2)

tic
[x,y,z]=sphere(20);
figure
for tt=1:N,
% for tt=[1,1299]
    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]);
toc
```

### A.2.2 Costruzione *random*

```
clear all

N=16000;
Ni=1;
pen=0.005;
LatoXY=1000;
LatoZ=1000;

rp=zeros(3,N);
RP=zeros(N,1);
DeltaV=zeros(50,1);

a0=10; %mm

for n=1:50
    DeltaV(n,1)=(4*pi/3)*(((2*n+1)*a0)^3-((2*(n-1)+1)*a0)^3);
end
SferexGuscio=0.74*DeltaV/((4*pi/3)*a0^3);
nlim=cumsum(SferexGuscio);
qq=1;
LimiteVicino=0;

rp(:,1)=[0;0;0];
RP(1)=norm(rp(:,1));
np=2;
%%
tic
while np<=N
% if np>cumsum(SferexGuscio(1:qq+1))
```

```

    if np>nlim(qq+1)
        LimiteVicino=qq*2*a0;
        qq=qq+1;
    end
    r=rand(3,1);
    rho=r(1)*(max(RP)+2*a0-LimiteVicino)+LimiteVicino;
%   rho=r(1)*(max(RP)+2*a0);
    phi=r(2)*2*pi;
    sinTheta=(r(3)*2)-1;
%   sinTheta=r(3);
    cosTheta=sqrt(1-sinTheta^2);
    x1=rho*cosTheta*cos(phi);
    y1=rho*cosTheta*sin(phi);
    z1=rho*sinTheta;
    if abs(x1)<LatoXY/2 && abs(y1)<LatoXY/2 && abs(z1)<LatoZ,
        rp1=[x1;y1;z1];
        flag=0;
        for t=np-1:-1:1
%           if RP(t)<LimiteVicino-4*a0
%               break
            if norm(rp(:,t)-rp1)<2*a0*(1-pen)
                if flag~=0
                    flag=0;
                end
                break
            elseif norm(rp(:,t)-rp1)<=2*a0 && norm(rp(:,t)-rp1)>=2*a0*(1-pen)
                flag=1;
            end
        end
        if flag==1
            rp(:,np)=rp1;
            RP(np)=norm(rp(:,np));
            np=np+1;
            if mod(np,100)==0
                np
            end
        end
    end
end
end
toc
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);

xlength=max(rp(1,:))-min(rp(1,:))
ylength=max(rp(2,:))-min(rp(2,:))
zmax=max(rp(3,:))-min(rp(3,:))

```

```

Atop=xlength*ylength
Abot=(max(rp(1,1:Ni))-min(rp(1,1:Ni)))*(max(rp(2,1:Ni))-min(rp(2,1:Ni)))
Ratio=Atop/Abot

[Df,density,density1,density2]=fractal2(a0,rp,N)

tic
[sq,Q,SQ,Pq]=Structure3(a0,rp,N);
%% [sq,Q,SQ,Pq,SQ1,Pq1,Q1,sq1]=Structure(a0,rp,N)
toc
tic
[G1,GX,GZ]=RadialDistr(N,rp,density2);
toc

```

### A.2.3 Costruzione nanotubi

```

function [rp,a0]=Tubes(N)
% N=3000;
a0=10; %mm
L=1000;
L0=3*a0; %distanza dai bordi a cui comincio a metter i semi
h0=200; %mm
NxRod0=(h0/(2*a0))*6;
Nrod0=N/NxRod0;
RodxSide=fix(sqrt(Nrod0));
Nrod=RodxSide^2;
d=(L-2*L0)/RodxSide;
NxRod=N/Nrod;
Piani=NxRod/7;

rp=zeros(3,N);

rp1=[L0;L0;0];
tt=1;
for theta=0:pi/3:2*pi
    rp(:,tt)=[L0+2*a0*sin(theta);L0+2*a0*cos(theta);0];
    tt=tt+1;
end

nn=1; mm=0;
for t=2:Nrod
    rp(:,6*(t-1)+1:6*(t-1)+6)=rp(:,1:6)+[nn*d,nn*d,nn*d,nn*d,nn*d,nn*d
        ;mm*d,mm*d,mm*d,mm*d,mm*d,mm*d
        ;0,0,0,0,0,0];
    if nn==RodxSide-1
        nn=-1; mm=mm+1;
    end
    nn=nn+1;
end

```

```

end

coord=rp(:,1:6*Nrod);

for t=6*Nrod+1:N
    rp(:,t)=coord(:,mod(t-6*Nrod-1,6*Nrod)+1)+[0;0;2*a0];
    coord(:,mod(t-6*Nrod-1,6*Nrod)+1)=rp(:,t);
end

h=max(rp(3,:));
density2=N/(h*L^2);

% tic
% [sq,Q,SQ,Pq]=Structure3(a0,rp,N);
% toc
% tic
% [G1,G2]=RadialDistr(N,rp,density2);
% toc

tic
[x,y,z]=sphere(25);
figure
for tt=1:N,
    surf(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]);
toc

```

### A.2.4 Costruzione *nanorod*

```

function [rp,a0]=Rods(N)
a0=10; %nm
L=1000;
L0=3*a0; %distanza dai bordi a cui comincio a metter i semi
h0=200; %nm
NxRod0=(h0/(2*a0))*7;
Nrod0=N/NxRod0;
RodsSide=fix(sqrt(Nrod0));
Nrod=RodsSide^2;
d=(L-2*L0)/RodsSide;
NxRod=N/Nrod;
Piani=NxRod/7;

rp=zeros(3,N);

```

```

rp(:,1)=[L0;L0;0];
tt=2;
for theta=0:pi/3:2*pi
    rp(:,tt)=[L0+2*a0*sin(theta);L0+2*a0*cos(theta);0];
    tt=tt+1;
end

nn=1; mm=0;
for t=2:Nrod
    rp(:,7*(t-1)+1:7*(t-1)+7)=rp(:,1:7)+[nn*d,nn*d,nn*d,nn*d,nn*d,nn*d,nn*d
;mm*d,mm*d,mm*d,mm*d,mm*d,mm*d,mm*d
;0,0,0,0,0,0,0];

    if nn==RodxSide-1
        nn=-1; mm=mm+1;
    end
    nn=nn+1;
end

coord=rp(:,1:7*Nrod);

for t=7*Nrod+1:N
    rp(:,t)=coord(:,mod(t-7*Nrod-1,7*Nrod)+1)+[0;0;2*a0];
    coord(:,mod(t-7*Nrod-1,7*Nrod)+1)=rp(:,t);
end

h=max(rp(3,:));
density2=N/(h*L^2);

% tic
% [sq,Q,SQ,Pq]=Structure3(a0,rp,N);
% toc
% tic
% [G1,G2]=RadialDistr(N,rp,density2);
% toc

tic
[x,y,z]=sphere(25);
figure
for tt=1:N,
    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]);

```

```
toc
```

### A.3 Calcolo proprietà morfologiche

In questa sezione riportiamo i listati scritti per ricavare le proprietà morfologiche dei campioni.

#### A.3.1 Fattore di struttura

```
function [sq,Q,SQ,Pq]=Structure3(a0,rp,N)

% Geometria di scattering:
% onda incidente lungo x da sinistra a destra
% Phi=pi e' backscattering

l=0.4; %am
k=2*pi/l; %modulo vettore d'onda incidente (assunto uguale a finale)
rho0=1; %densita' elettronica
nmax=720; %limite per il conteggio su n: numero di punti totali sulle ascisse

phimax=pi/90;
phimin=pi/(1440);
phiinc=0;
dphi=(phimax-phimin)/nmax;
n=1;

Q=zeros(1,nmax);
q=zeros(3,nmax);
Pq=zeros(1,nmax);
s=zeros(nmax,N);
sq=zeros(1,nmax);
SQ=zeros(1,nmax);

%faccio scorrere l'angolo e calcolo i fattori di forma e struttura
phil=linspace(phimin,phimax,nmax);
for phi=phil
    q(:,n)=[0;k*cos(phi)-k*cos(phiinc);k*sin(phi)+k*sin(phiinc)];
    %scattering sul piano y-z
%    q(:,n)=[-k*cos(phi)+k*cos(phiinc);0;k*sin(phi)+k*sin(phiinc)];
%    %scattering nel piano x-z
    Q(n)=norm(q(:,n)); %modulo di vettore trasferito
    if Q(n)~=0
        Pq(n)=(rho0^2)*(a0^3)*((3/((Q(n)*a0)^3))*(sin(Q(n)*a0)
            -Q(n)*a0*cos(Q(n)*a0))^2;
    else Pq(n)=0;
    end
end
```

```

    for t=1:N
        s(n,t)=exp(-1i*dot(q(:,n),rp(:,t)));
    end
    sq(n)=(abs(sum(s(n,:))))^2;
    SQ(n)=Pq(n)*sq(n);
    n=n+1;
end
phil=phi1*360/(2*pi);

figure,plot(phil,SQ,'k',phil,Pq*max(SQ)/max(Pq),'k--')
xlabel('phil')
ylabel('S')

figure,plot(phil,sq,'k')
xlabel('phi')
ylabel('S/P')

figure,plot(Q,sq,'k')
xlabel('K (1/nm)')
ylabel('S/P')

```

### A.3.2 Funzioni di distribuzione

```

function [G1,GX1,GZ,Primi_vicini,Piano,Colonna]=RadialDistr(N,rp,density2)

R=zeros(N,N);
RZ=zeros(N,N);
RX=zeros(N,N);
tic
for m=1:N
    for n=1:N
        R(m,n)=norm(rp(:,n)-rp(:,m));
        RZ(m,n)=norm(rp(3,n)-rp(3,m));
        RX(m,n)=norm(rp(1:2,n)-rp(1:2,m));
    end
end
toc

dr=1;
rmax=500;
PartxShell=zeros(N,rmax/dr);
PartxShellZ=zeros(N,rmax/dr);
PartxShellX=zeros(N,rmax/dr);
for m=1:N
    for n=1:N
        if m~=n
            if fix(R(m,n)/dr)<rmax/dr,
                PartxShell(m,fix(R(m,n)/dr))=PartxShell(m,fix(R(m,n)/dr))+1;
            end
        end
    end
end

```

```

end
if fix (RZ(m,n)/dr)+1<rmax/dr ,
    PartxShellZ (m, fix (RZ(m,n)/dr)+1)=PartxShellZ (m, fix (RZ(m,n)/dr)+1)+1;
end
if fix (RX(m,n)/dr)+1<rmax/dr ,
    PartxShellX (m, fix (RX(m,n)/dr)+1)=PartxShellX (m, fix (RX(m,n)/dr)+1)+1;
end
end
end
end

clear R RZ RX
G=mean ( PartxShell );
GZ=mean ( PartxShellZ );
GX=mean ( PartxShellX );

zmax=max ( rp ( 3 , : ) );
G1=zeros ( 1 , rmax );
GX1=zeros ( 1 , rmax );
for r = 1:dr:rmax
    G1(r)=G(r)/(4*pi*r^2*dr*density2);
    GX1(r)=GX(r)/(2*pi*r*zmax*dr*density2);
end

[GM,rM]=max(G)
Primi_vicini=max(G1)*(4*pi*density2*400)
Colonna=sum(GX(1:(20/dr)))
Piano=max(GZ)
Piano1=GZ(1)
zmax

figure , plot (GZ(1:100))
ylabel ( 'GZ' )
xlabel ( 'r ' )
figure , plot (GX1(1:100))
ylabel ( 'GX1' )
xlabel ( 'r ' )
figure , plot (G1(1:100))
xlabel ( 'r ' )
ylabel ( 'G1' )

```

### A.3.3 Studio densità locale

```

Nstep=500;
step=linspace (min(rp(3,:)),max(rp(3,:)),Nstep);
sup=zeros(1,length(step));
n=1;

```



```

for t=step
    [nz, az, Sez, Rs]=Sezioni1funz(rp, t, N, a0);
    cerchi=zeros(1, nz);
    for m=1:nz
        cerchi(m)=pi*Sez(m)^2;
    end
    sup(n)=sum(cerchi)/(pi*(Rs)^2);
    n=n+1;
end

```

```
figure, plot(step, sup)
```

### Sezioni perpendicolari ad asse z

```
function [nz, az, Sez, Rs]=Sezioni1funz(rp, zm, N, a0)
```

```

rpz=zeros(2, N);
az=zeros(1, N);
delta=zeros(1, N);
p=1;
nz=0;

for tt=1:N;
    delta(tt)=abs(rp(3, tt)-zm);
    if delta(tt)<=a0,
        rpz(:, p)=[rp(1, tt); rp(2, tt)];
        az(p)=abs(sqrt(a0^2-(delta(tt))^2));
        p=p+1;
    end
end

rcm=1/(p-1)*[sum(rpz(1, :)); sum(rpz(2, :))];
Sez=zeros(1, p-1);
R=zeros(1, p-1);

for tt=1:p-1
    Sez(tt)=az(tt);
    R(tt)=(norm(rpz(:, tt)-rcm))^2;
    nz=nz+1;
end
Rs=sqrt(1/(p-1)*sum(R));

```



# Bibliografia

- [1] P. Ossi. *Disordered Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [2] Matteo Gerosa. *Studio teorico-computazionale sulla propagazione di luce in un materiale gerarchico multiscala*. Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2011/2012.
- [3] Matteo Gerosa and Carlo Enrico Bottani. *Physical Review B*, 87:195312, 2013.
- [4] F Sauvage et al. *Nano letters*, 10(7):2562–2567, 2010.
- [5] Michael Grätzel. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2):145–153, 2003.
- [6] E.M. Purcell and C.R. Pennypacker. *Astrophys. Journ.*, 186:705–714, 1973.
- [7] B.T. Draine. *Astrophys. Journ.*, 333:848–872, 1988.
- [8] G. Mie. *Ann. Physik*, 25:377–445, 1908.
- [9] L.D. Landau and E.M. Lifshits. *Fisica Teorica II - Teoria dei Campi*. Editori Riuniti University Press, 2010.
- [10] F. Di Fonzo et al. *Nanotechnology*, 20:015604, 2009.
- [11] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1998.
- [12] Hurum et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:977–980, 2005.
- [13] Jung Tae Park et al. *Journal of Materials Chemistry*, 22:6131–6138, 2012.
- [14] Thirumal Krishnamoorthy et al. *Energy & Environmental Science*, 4:2807–2812, 2011.

- 
- [15] Yeon Heo Sung et al. *RCS advances*, 3:13681—13684, 2013.
- [16] Nada Atta et al. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 2011.
- [17] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1998.
- [18] M Schmidbauer et al. *Physical Review B*, 58:10523, 1998.
- [19] Detlef-M Smilgies et al. 2002.
- [20] Mirtat Bouroushian et al. *Crystal Structure Theory and Applications*, 1:35, 2012.
- [21] B. Ruzicka. *Scattering della luce*. 2006.
- [22] M.V. Berry and I.C. Percival. *Optica Acta*, 33(5):577–591, 1986.