

**Università degli Studi di Messina**

---

DIPARTIMENTO DI SCIENZE MATEMATICHE ED INFORMATICHE, SCIENZE FISICHE E  
SCIENZE DELLA TERRA

Corso di Dottorato di Ricerca in Fisica

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

**Teoria dello scattering elettromagnetico e applicazioni alle  
pinzette ottiche e ai sistemi nanostrutturati**

Candidato:

**Francesco Patti**

Relatore:

**Chiar.ma Prof.ssa Rosalba Saija**

Correlatore:

**Chiar.mo Prof. Onofrio M. Maragò**

---

**Anno Accademico 2019/2020**

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Teoria dello Scattering Elettromagnetico</b>	<b>6</b>
2.1	Introduzione . . . . .	6
2.2	Regimi di scattering . . . . .	6
2.3	Scattering di Mie . . . . .	7
2.3.1	Teoria Analitica . . . . .	9
2.4	Soluzioni generali dell'equazione di Helmholtz scalare . . . . .	12
2.5	Il problema dello Scattering . . . . .	14
2.6	Espansione multipolare . . . . .	15
2.7	Matrice di transizione . . . . .	18
2.8	Modellizzazione dello scattering da un agglomerato di sfere . .	19
<b>3</b>	<b>Teoria delle forze ottiche</b>	<b>24</b>
3.1	Introduzione . . . . .	24
3.2	Forze ottiche in approssimazione geometrica . . . . .	24
3.3	Forze ottiche in approssimazione di Rayleigh . . . . .	29
3.4	Leggi di conservazione . . . . .	32
3.5	Modellizzazione di un campo EM focalizzato . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Pinzette ottiche chirali nel formalismo della matrice-T</b>	<b>39</b>
4.1	Introduzione . . . . .	39
4.2	Teoria Analitica . . . . .	40

4.3	Interazione con un'onda piana . . . . .	49
4.4	Pinzette ottiche chirali . . . . .	52
4.4.1	Risultati . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Misure di forza vicino a superfici con pinzette ottiche basate su fasci vettoriali cilindrici</b>	<b>57</b>
5.1	Introduzione . . . . .	57
5.2	Setup sperimentale . . . . .	60
5.3	Risultati . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Raffreddamento laser attivo di nanoparticelle levitate otticamente</b>	<b>72</b>
6.1	Introduzione . . . . .	72
6.2	Raffreddamento laser attivo su una sfera . . . . .	72
6.2.1	Step temporale della simulazione e tempo caratteristico . . . . .	75
6.2.2	Forze nel formalismo della matrice-T . . . . .	76
6.3	Risultati . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Modellizzazione dello scattering da sistemi di nanofibre polimeriche</b>	<b>82</b>
7.1	Introduzione . . . . .	82
7.2	Risultati . . . . .	83
7.3	Libero cammino medio di scattering e lunghezza di trasporto.	85



# 1 Introduzione

L'obiettivo principale di questo lavoro è quello di discutere un modello teorico idoneo a descrivere alcuni fenomeni che caratterizzano l'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia nanostrutturata, con particolare riferimento agli effetti meccanici che possono scaturire in questo sistema. Nella seconda parte della tesi si mostra come sia possibile applicare questi risultati a sistemi di interesse tecnologico quali le pinzette ottiche (*Optical Tweezers*), il raffreddamento laser di nanoparticelle e la comprensione dello scattering di luce da sistemi di nanofibre polimeriche elettrofilate.

Nell'ambito dello studio del campo elettromagnetico e di come questo si comporta in presenza di materia, un concetto fondamentale è certamente quello di scattering. In generale, per scattering si intende un processo fisico in cui la traiettoria di una particella o di un'onda viene deflessa a causa di una o più disomogeneità nel mezzo in cui si propaga. Anche l'onda elettromagnetica può subire questa fenomeno di diffusione, in questo caso si parla di scattering elettromagnetico (EM).

La tesi è strutturata come segue. Il capitolo 2 e 3 fanno da introduzione a tutti gli strumenti teorici necessari allo studio dello scattering EM e delle forze ottiche nelle diverse situazioni sviluppate nei capitoli successivi [1, 2]. In particolare, nel capitolo 2 è introdotto, a partire dalle equazioni di Maxwell, il metodo della matrice di transizione, un metodo generale e potente per risolvere il problema di scattering. Nel capitolo 3 approfondiamo lo studio

degli effetti meccanici dell'interazione luce-materia sia attraverso lo studio di alcuni casi limite, nei quali saranno utilizzate appropriate approssimazioni, che attraverso una trattazione generale basata sui principi di conservazione del momento lineare e angolare della radiazione. L'ultima parte è dedicata alla descrizione teorica del campo EM focalizzato ed introduce la modellizzazione delle pinzette ottiche, uno dei sistemi sperimentali che consente di manipolare la materia alla dimensione micro e nanometrica. Nel capitolo 4 è presentato un nuovo approccio teorico idoneo a descrivere la manipolazione di sostanze chirali con pinzetta ottica e nel capitolo 5 si analizza il comportamento di una particella intrappolata otticamente in vicinanza di una superficie, variando la configurazione della radiazione incidente e utilizzando una nuova classe di fasci laser chiamati fasci vettoriali cilindrici (*Cylindrical Vector Beams*). Nel capitolo 6 si approfondisce la possibilità di utilizzare la pinzetta ottica come strumento di raffreddamento laser attivo per nanoparticelle intrappolate in vuoto. Infine, nel capitolo 7 si discute una interessante applicazione del formalismo della matrice di transizione per la modellizzare di un sensore termico basato su sistemi di nanofibre polimeriche elettrofilate.

## 2 Teoria dello Scattering Elettromagnetico

### 2.1 Introduzione

Nell'ambito dello scattering EM possiamo distinguere tra scattering elastico, se nel processo non sono coinvolti trasferimenti di energia, e anelastico, nel caso contrario. Nel primo caso si parla per esempio di *scattering Rayleigh* o di *scattering di Mie*, mentre un esempio tipico di scattering anelastico è lo *scattering Raman*. In questo lavoro analizzeremo esclusivamente il caso di diffusione elastica poichè il nostro interesse si concentra sulla interazione radiazione materia con dimensioni alla nanoscala. Uno studio formalmente completo di questo problema prevede che sia la radiazione che la materia siano trattate nell'ambito della elettrodinamica quantistica (QED). Tuttavia nel range di lunghezze d'onda della radiazione comprese fra l'ultravioletto e il visibile, che ad esempio corrisponde alla regione di funzionamento di una pinzetta ottica, è possibile sfruttare approssimazioni appropriate per trattare l'interazione radiazione-materia in termini classici, cioè attraverso la teoria elettrodinamica classica.

### 2.2 Regimi di scattering

Le evidenze sperimentali ci mostrano che, benchè il fenomeno fisico che sta alla base dell'interazione sia uguale, al variare del rapporto fra la lunghezza d'onda della radiazione incidente e la dimensione complessiva dell'oggetto illuminato il risultato finale ha caratteristiche differenti. Il parametro

utilizzato per discriminare le differenti situazioni è il *size parameter*  $x$ :

$$x = \frac{2\pi}{\lambda}a$$

Dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione,  $a$  la dimensione dell'oggetto colpito. Per  $x \gg 1$  si è nel regime dell'ottica geometrica. Al contrario, se valgono le condizioni  $x \ll 1$  e  $x(n_p - 1) \ll 1$ , con  $n_p$  indice di rifrazione della particella, si è nel regime di scattering Rayleigh. Nel caso in cui le dimensioni dell'onda e del corpo siano dello stesso ordine di grandezza, si cade in un regime intermedio, risolvibile con un approccio teorico più generale, come per esempio quello di Mie.

### 2.3 Scattering di Mie

Vedremo nel capitolo successivo che nei casi estremi in cui valgono o le condizioni di ottica geometrica o quelle di scattering Rayleigh, ricorrendo ad approssimazioni consistenti, si sono trovati dei modelli teorici semplici ma funzionali in grado di predire il comportamento del sistema. Ma cosa succede nella ampia regione intermedia?

Un esempio particolarmente illuminante di quanto possa essere drastico l'utilizzo di un'approssimazione piuttosto che un'altra quando il size parameter ha valori che appartengono a questa regione intermedia, ci viene dato dal comportamento di un sistema fisico che sarà protagonista nei prossimi capitoli. Senza scendere al momento nel dettaglio, possiamo introdurlo qui

dicendo solamente che è possibile utilizzare un fascio laser focalizzato da una lente con alta apertura numerica per imprimere su un oggetto delle giuste dimensioni una forza tale da poterlo manovrare come se fossimo armati di una pinzetta. Il sistema infatti è detto pinzetta ottica, *optical tweezers* [3], e di solito la forza del laser può essere approssimata, per piccoli spostamenti dalla posizione di equilibrio, come una forza elastica su tutti e tre i gradi di libertà spaziali. Potremo dunque definire tre costanti elastiche, ognuna delle quali dipende fortemente dal size parameter in gioco.

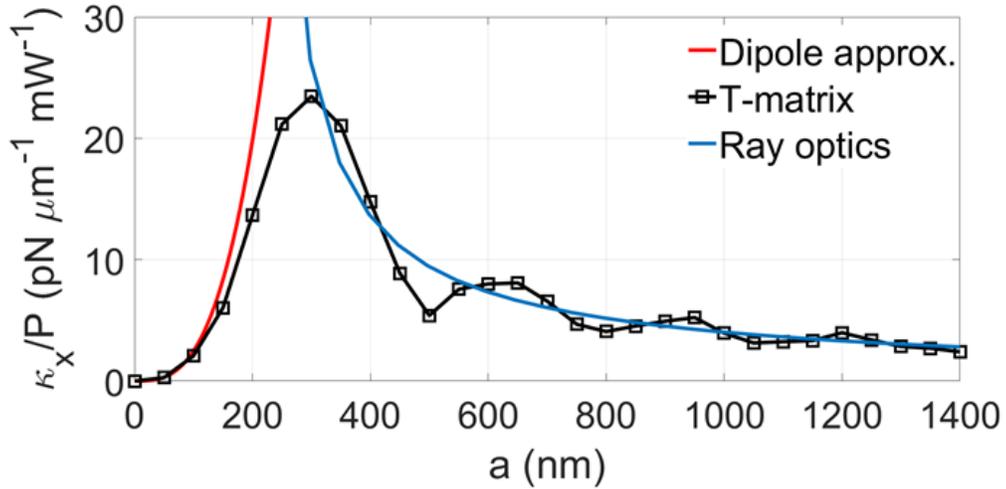


Figura 1: Tipico andamento della costante elastica di una pinzetta ottica lungo la direzione x, normalizzata per la potenza del laser incidente P, in funzione del raggio della particella intrappolata, calcolato utilizzando: approssimazione di Rayleigh (linea rossa) quella dell'ottica geometrica (linea blu) e teoria elettromagnetica (quadrati neri) [4]

Nella figura 1 è riportato l'andamento della costante elastica della forza che tende ad intrappolare la particella lungo l'asse z in funzione del raggio a. Il risultato in approssimazione di Rayleigh (linea rossa), in approssimazione

di ottica geometrica (linea blu) è confrontato con il calcolo esatto effettuato con la teoria elettromagnetica (quadrati neri). Il caso in esame si riferisce all'intrappolamento dovuto ad un sistema ottico costituito da una radiazione laser di 10 mW con lunghezza d'onda di 632 nm, focalizzato da una lente con un'apertura numerica di 1.2 su una sfera con indice di rifrazione 1.5 immersa in acqua ( $n_{ex}=1.33$ ). Si nota come le due approssimazioni siano in accordo con il risultato esatto, basato sulla risoluzione analitica delle equazioni di Maxwell, solo in una zona molto ristretta della curva, e non rendono conto del fatto che esiste una efficienza massima di intrappolamento che in questo caso è per dimensioni attorno a 300 nm.

### 2.3.1 Teoria Analitica

Nonostante altri già si fossero occupati del problema (Debye, Lorenz, Clebsch,..), il primo lavoro fondamentale sull'argomento fu scritto da Gustav Mie e pubblicato nel 1908, applicato al caso di una soluzione colloidale di particelle sferiche d'oro. Il punto di partenza sono naturalmente le equazioni di Maxwell:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= \vec{J} \\ \nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0\end{aligned}$$

Le equazioni costitutive nel caso di un mezzo lineare, isotropo e non magnetico sono:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

Dove  $\epsilon, \sigma$  e  $\mu$ , che generalmente sono tensori, che nel caso considerato si riducono a scalari. Considerando  $\mu = 1$ , per una componente monocromatica di frequenza  $\omega$ , con variazione temporale del tipo  $E(r) = e^{-i\omega t}$ , in assenza di cariche e correnti libere, i campi soddisferanno le equazioni:

$$(\nabla^2 + k_m^2) \vec{E} = 0$$

$$(\nabla^2 + k_m^2) \vec{B} = 0$$

dette equazioni vettoriali di Helmholtz.  $k_m$  è il vettore d'onda nel mezzo, ossia:

$$k_m = n_m \frac{\omega}{c}$$

e  $n_m$  è l'indice di rifrazione complesso del mezzo, funzione delle tre quantità  $\epsilon, \sigma$  e  $\mu$  secondo la:

$$n_m^2 = \mu \left( \epsilon + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right)$$

Per risolvere queste equazioni differenziali vettoriali sarebbe sicuramente più maneggevole utilizzare coordinate rettangolari, ma il vantaggio di questa scelta si ha solo quando le superfici di separazione fra i mezzi che compongono il sistema attraverso cui si propaga il campo, sono piane. Infatti se la superficie di separazione è piana allora ciascuna delle equazioni che compongono il sistema agisce su una singola componente del campo elettromagnetico e, dal punto di vista matematico, il sistema di equazioni differenziali risulta essere disaccoppiato. In ogni altro caso, per ottenere questo vantaggioso disaccoppiamento, è necessario trovare un altro sistema di coordinate che rispetti la simmetria del sistema. Indipendentemente dalla geometria del sistema, le soluzioni fisicamente significative delle equazioni di Helmholtz devono comunque soddisfare le condizioni al contorno:

$$\vec{n} \times (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) = 0$$

$$\vec{n} \times (\vec{B}_1 - \vec{B}_2) = 0$$

dove  $\vec{n}$  è il versore normale alla superficie di separazione.

## 2.4 Soluzioni generali dell'equazione di Helmholtz scalare

Consideriamo l'equazione di Helmholtz nella sua forma scalare:

$$(\nabla^2 + k_v^2)F(\vec{r}) = 0$$

Dove  $F(\vec{r}) = F(r, \theta, \phi)$ . Assumiamo inoltre che la simmetria del problema sia sferica. L'equazione differenziale può essere agevolmente risolta scrivendola in coordinate sferiche e tenendo conto che la funzione scalare  $F(\vec{r})$  può essere fattorizzata come  $F(\vec{r}) = F(r)\Phi(\psi)\Theta(\theta)$ . Si può dimostrare che le due componenti angolari, che soddisfano l'equazione, sono della forma:

$$\Phi(\psi) = e^{im\psi}$$

con  $m$  intero positivo, tale da soddisfare la condizione  $\Phi(\psi + 2\pi) = \Phi(\psi)$  e:

$$\Theta(\theta) = P_{lm}(\cos \theta)$$

In quest'ultima equazione  $P_{lm}$  è il polinomio di Legendre, di grado  $l$  ed  $m$ , dove  $l = 0, 1, 2, \dots$  e  $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$ . Spesso la soluzione angolare dell'equazione di Helmholtz scalare è data in termini delle armoniche sferiche  $Y_{lm}$  [5, 1]:

$$Y_{lm}(\hat{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\psi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\psi}$$

Dove  $\hat{r}$  è il versore radiale ed il prefattore sotto radice quadra è scelto in modo tale da far sì che le  $Y_{lm}$  formino una base ortonormale di funzioni scalari, sulla sfera unitaria:

$$\oint_{\Omega} Y_{lm}(\hat{r})Y_{l'm'}^*(\hat{r})d\Omega = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

Per quanto riguarda invece la parte radiale della  $F(r)$ , si può dimostrare che esistono due soluzioni linearmente indipendenti che soddisfano l'equazione, ossia le cosiddette funzioni sferiche di Bessel e di Neumann [5, 1]:

$$j_l(z) = (-z)^l \left( \frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \frac{\sin z}{z}$$

$$y_l(z) = (-z)^l \left( \frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \frac{\cos z}{z}$$

La combinazione di queste due soluzioni è ancora una soluzione dell'equazione:

$$h_l(z) = h_l^{(1)}(z) = j_l(z) + y_l(z)$$

$$h_l^{(2)}(z) = j_l(z) - iy_l(z)$$

e costituiscono le funzioni sferiche di Hankel del primo e secondo tipo. Nella figura 2 sono riportati i profili tipici delle funzioni di Bessel e di Neumann, si nota che mentre le  $j(z)$  sono caratterizzate da una regolarità all'origine, le  $y(z)$  (e quindi anche le  $h(z)$ ) divergono per piccoli  $z$ . Questo è il motivo per cui la soluzione radiale dell'equazione scalare di Helmholtz è espressa tramite una  $j(z)$  se è richiesta una regolarità all'origine oppure tramite una  $h(z)$  se

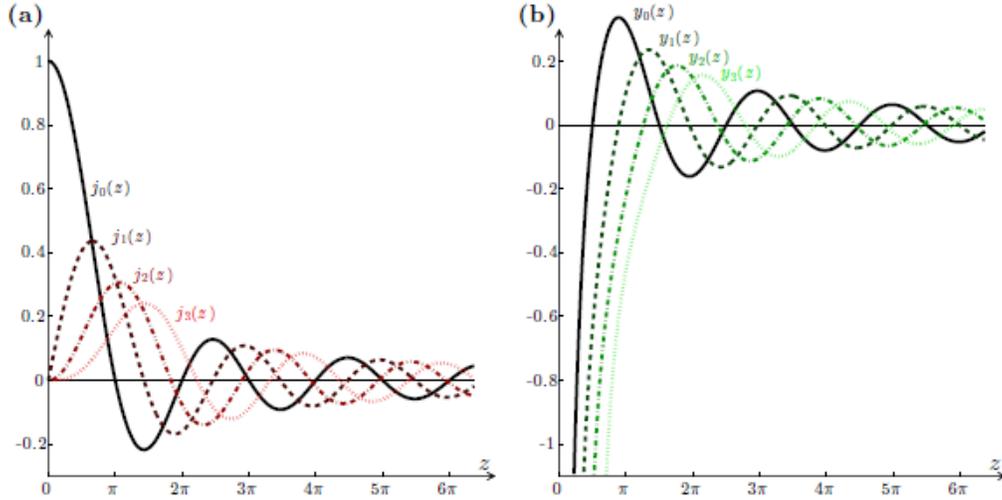


Figura 2: Profilo tipico di alcune funzioni (a)  $j(z)$  e (b)  $y(z)$  [2]

occorre rispettare la condizione di radiazione all'infinito.

## 2.5 Il problema dello Scattering

La soluzione dell'equazione scalare discussa nel paragrafo precedente è di basilare importanza poiché tutti i campi vettoriali coinvolti in un processo di scattering soddisfano l'equazione di Helmholtz, e qualora la simmetria del sistema lo consenta, può essere risolta per ogni loro componente scalare. I campi interessati al problema di scattering sono: all'interno della particella il campo  $\vec{E}_p$ , all'esterno il campo  $\vec{E}_T = \vec{E}_S + \vec{E}_I$ , dove con  $\vec{E}_S$  è stato indicato il campo diffuso e con  $\vec{E}_I$  il campo incidente. I corrispondenti campi magnetici sono legati a questi dalle equazioni di Maxwell. Vediamo in dettaglio che forma prendono queste soluzioni. Per esempio, la componente  $x$  del campo elettrico scatterato, che soddisfa l'equazione di Helmholtz ed è regolare

all'infinito, è del tipo:

$$E_{s,x}(\vec{r}) = E_{s,x}(r, \hat{k}_S) = \sum_{l=0}^{+\infty} h_l(k_m r) \sum_{m=-l}^{+l} C_{lm,x}(\hat{k}_I) Y_{lm}(\hat{k}_S)$$

E' possibile ottenere anche la sua forma asintotica utile a descrivere il comportamento del campo in far-field:

$$E_{s,x}(\vec{r}) = E_i \frac{e^{ik_m r}}{r} f_x(\hat{k}_I, \hat{k}_S)$$

dove:

$$f_x(\hat{k}_I, \hat{k}_S) = k_m^{-1} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} (-i)^{l+1} C_{lm,x}(\hat{k}_I) Y_{lm}(\hat{k}_S)$$

è la *ampiezza di scattering normalizzata*, in termini della quale è possibile definire una delle quantità fisiche misurabili quale la sezione d'urto differenziale di scattering:

$$\frac{d\sigma_{scat}}{d\Omega} = |\vec{f}(\hat{k}_I, \hat{k}_S)|^2$$

## 2.6 Espansione multipolare

L'approccio teorico descritto in precedenza che consente di risolvere l'equazione di Helmholtz scalare non è comunque soddisfacente nella teoria elettromagnetica. Il campo EM è un campo vettoriale e questa sua qualità deve essere mantenuta anche nelle soluzioni delle equazioni per descrivere correttamente tutti i fenomeni legati alla polarizzazione, caratteristica fisica cruciale nella corretta descrizione della propagazione del campo. Per questo moti-

vo occorre utilizzare le armoniche sferiche vettoriali. Ogni set di armoniche radiali  $\vec{Y}_{lm}$  e trasverse  $\vec{Z}_{lm}$  è definito come segue:

$$\vec{Y}_{lm}(\hat{r}) = Y_{lm}(\hat{r})\hat{r}$$

$$\vec{Z}_{lm}^{(1)}(\hat{r}) = -\frac{i}{\sqrt{l(l+1)}}\hat{r} \times \nabla Y_{lm}(\hat{r})$$

$$\vec{Z}_{lm}^{(2)}(\hat{r}) = \vec{Z}_{lm}^{(1)} \times \hat{r}$$

Questi vettori costituiscono una base ortonormale e sono i costituenti dei multipoli vettoriali sferici sulla base dei quali noi decidiamo di sviluppare i campi elettromagnetici. In particolare definiamo multipoli-J, i vettori utilizzati per la costruzione dei campi regolari all'origine:

$$\vec{J}_{lm}^{(1)}(kr, \hat{r}) = j_l(kr)\vec{Z}_{lm}^{(1)}(\hat{r})$$

$$\vec{J}_{lm}^{(2)}(kr, \hat{r}) = \frac{i}{kr}\sqrt{l(l+1)}j_l(kr)\vec{Y}_{lm}(\hat{r}) - \frac{1}{kr}\left[j_l(kr) + r\frac{dj_l(kr)}{dr}\right]\vec{Z}_{lm}^{(2)}(\hat{r})$$

e multipoli-H:

$$\vec{H}_{lm}^{(1)}(kr, \hat{r}) = h_l(kr)\vec{Z}_{lm}^{(1)}(\hat{r})$$

$$\vec{H}_{lm}^{(2)}(kr, \hat{r}) = \frac{i}{kr}\sqrt{l(l+1)}h_l(kr)\vec{Y}_{lm}(\hat{r}) - \frac{1}{kr}\left[h_l(kr) + r\frac{dh_l(kr)}{dr}\right]\vec{Z}_{lm}^{(2)}(\hat{r})$$

i vettori che si annullano quando  $r$  tende a  $\infty$ . Dunque le soluzioni generali delle equazioni di Maxwell nel vuoto, si possono scrivere come sovrapposizio-

ne di campi multipolari vettoriali:

$$\vec{E}(r, \hat{r}) = E \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} W_{lm}^{(1)} \vec{J}_{lm}^{(1)}(kr, \hat{r}) + W_{lm}^{(2)} \vec{J}_{lm}^{(2)}(kr, \hat{r}) \quad (1)$$

$$\vec{E}(r, \hat{r}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm}^{(1)} \vec{H}_{lm}^{(1)}(kr, \hat{r}) + A_{lm}^{(2)} \vec{H}_{lm}^{(2)}(kr, \hat{r}) \quad (2)$$

Tenendo conto del problema di scattering, il campo incidente è sicuramente della forma dell'equazione 1. Il campo scatterato, al contrario, necessita di un multipolo di tipo H, come nell'equazione 2. Per ogni coppia  $(l, m)$ ,  $W^{(1)}$  e  $W^{(2)}$  sono le ampiezze note della radiazione incidente. Nel caso di onda piana  $E_0 e^{ikr}$ , queste ampiezze hanno la forma:

$$W_{i,lm}^{(1)} = 4\pi i^l \hat{e}_i \cdot \vec{Z}_{lm}^{(1)*}(\hat{k}_i)$$

$$W_{i,lm}^{(2)} = 4\pi i^l \hat{e}_i \cdot \vec{Z}_{lm}^{(2)*}(\hat{k}_i)$$

E' interessante far notare che gli apici (1) e (2), indicano la natura dei multipoli coinvolti: l'apice (1) sta per multipolo di tipo magnetico magnetico, essendo questo a divergenza nulla, mentre l'apice (2) indica un multipolo di tipo elettrico. Le serie come quelle presenti nelle equazioni 1-2 hanno tutte infiniti termini, esiste però un valore ottimale di  $l$  a cui poter troncare la serie ed essere sicuri che converga. Si è dimostrato che, per un sistema con size parameter  $x$  e indice di rifrazione tipico di un materiale dielettrico, basta includere nella serie termini con  $l$  di poco superiore ad  $x$  [1].

## 2.7 Matrice di transizione

Vista la linearità di tutte le equazioni che coinvolgono i campi, il processo di scattering si può immaginare come l'azione di un operatore lineare che agendo sul campo incidente restituisce il campo diffuso. Se il processo di diffusione è descritto sulla base costituita dalle armoniche sferiche vettoriali, questo operatore è indicato in letteratura come *operatore di transizione* [6, 7]. L'equazione che definisce questo operatore è:

$$\vec{E}_S = \mathbb{T} \vec{E}_i$$

La sua rappresentazione sulla base dei campi multipolari sferici fornisce la matrice di transizione, definita attraverso la seguente relazione[8]:

$$A_{s,l'm'}^{(p')} = \sum_{plm} T_{l'm'lm}^{(p')} W_{i,lm}^{(p)}$$

Cioè quando per  $\mathbb{T}$  si sceglie questa rappresentazione, l'operatore permette di collegare i coefficienti dello sviluppo del campo incidente, con quelli del campo scatterato. Una delle caratteristiche peculiari di questo approccio è che la matrice di transizione, per una data lunghezza d'onda incidente, dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche della particella e dalle condizioni al contorno e non dalla geometria di scattering, costituendo il *fattore ottico di struttura* del sistema. Per esempio, calcolando la matrice di transizione di una sfera omogenea troveremo una matrice diagonale, indipendente da  $m$  e relata ai

coefficienti di Mie  $a_l$  e  $b_l$ :

$$T_{l'm'lm}^{(p'p)} = \begin{cases} -b_l & p = p' = 1 \quad e \quad l = l' \quad e \quad m = m' \\ -a_l & p = p' = 2 \quad e \quad l = l' \quad e \quad m = m' \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

In far field, è possibile scrivere la relazione tra l'ampiezza di scattering e la matrice  $\mathbb{T}$ . Nel caso in cui il campo incidente sia un'onda piana polarizzata linearmente, questa relazione assume la seguente forma:

$$f(\hat{k}_S) = \frac{1}{k_m} \sum_{plm} \sum_{p'l'm'} (-i)^{l+p} \vec{Z}_{lm}^{(p)}(\hat{k}_s) T_{l'm'lm}^{(p'p)} W_{i,l'm'}$$

Questa espressione rappresenta una delle equazioni più importanti della teoria dello scattering, in quanto riesce a far da ponte tra quantità misurabili, quali le sezioni d'urto proporzionali a  $\vec{f}(\hat{k}_S)$ , e gli elementi di matrice, calcolabili dal modello teorico, che contengono le proprietà del sistema fisico.

## 2.8 Modellizzazione dello scattering da un agglomerato di sfere

Il formalismo della matrice-T ci permette di estendere quanto detto finora per una singola sfera al caso di un cluster di sfere, senza ricorrere ad alcuna approssimazione. Consideriamo un gruppo di sfere numerate dall'indice  $\alpha$ , dal raggio  $\rho_\alpha$  e dall'indice di rifrazione  $n_\alpha$ , i cui centri si trovano alla di-

stanza  $R_\alpha$ . Il campo diffuso da tutto l'aggregato può essere scritto come la sovrapposizione dei campi diffusi dalle singole sfere:

$$E_{S\eta} = E_0 \sum_{\alpha} \sum_{plm} H_{lm}^{(p)}(r_\alpha, k) A_{\eta\alpha lm}^{(p)}$$

dove  $r_\alpha = r - R_\alpha$ . Il campo all'interno di ogni sfera è del tipo:

$$E_{T\eta\alpha} = E_0 \sum_{plm} J_{lm}^{(p)}(r_\alpha, k) C_{\eta\alpha lm}^{(p)}$$

con  $k_\alpha = n_\alpha k_v$  in modo che sia regolare ovunque all'interno della sfera. Le ampiezze  $C_{\eta\alpha lm}^{(p)}$  e  $A_{\eta\alpha lm}^{(p)}$  sono determinate applicando le condizioni al contorno ai campi sulla superficie di ogni sfera. Pertanto, il campo scatterato è dato da una combinazione lineare di campi multipolari con origini diverse, mentre il campo incidente è dato da una combinazione di campi multipolari centrati sull'origine delle coordinate. Per scrivere l'intero campo in termini di campi multipolari centrati in  $R_\alpha$  usiamo il teorema di addizione. In questo modo il campo diffuso sulla superficie della  $\alpha$ -esima sfera risulta essere:

$$E_{S\eta} = E_0 \left[ \sum_{plm} H_{lm}^{(p)}(r_\alpha, k) A_{\eta\alpha lm}^{(p)} + \sum_{\alpha'} \sum_{p'l'm'} J_{lm}^{(p)}(r_\alpha, k) H_{\alpha lm\alpha' l' m'}^{(pp')} A_{\eta\alpha' l' m'}^{(p)} \right]$$

dove l'operatore  $H$  è una matrice di trasferimento. Analogamente, il campo

incidente sulla superficie della  $\alpha$ -esima sfera è:

$$E_{I\eta} = E_0 \sum_{p^l m} \sum_{p' l' m'} J_{lm}^{(p)}(r_\alpha, k) J_{\alpha l m 0 l' m'}^{(pp')} W_{I\eta l' m'}^{(p')}$$

dove  $R_0 = 0$  è la distanza vettoriale dall'origine. Applicando le condizioni al contorno, otteniamo per ciascuna  $\alpha$  quattro equazioni che ci permettono di eliminare le ampiezze del campo interno, ottenendo un sistema di equazioni disomogenee lineari:

$$\sum_{\alpha'} \sum_{p' l' m'} M_{\alpha l m \alpha' l' m'}^{(pp')} A_{\eta \alpha l m}^{(p)} = -W_{I\eta \alpha l m}^{(p)}$$

dove è stato definito:

$$W_{I\eta \alpha l m}^{(p)} = \sum_{p' l' m'} J_{\alpha l m 0 l' m'}^{(pp')} W_{I\eta \alpha l m}^{(p')}$$

e:

$$M_{\alpha l m \alpha' l' m'}^{(pp')} = (R_{\alpha l}^{(p)})^{-1} \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{pp'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} + H_{\alpha l m \alpha' l' m'}^{(pp')}$$

Le quantità  $R_{\alpha l}^{(p)}$  sono i coefficienti di Mie per la  $\alpha$ -esima sfera. Le quantità  $H_{\alpha l m \alpha' l' m'}^{(pp')}$  risultanti dal teorema di addizione descrivono i molteplici processi di scattering che si verificano tra le sfere nell'aggregato. Il verificarsi di questi processi è indicativo dell'accoppiamento tra sfere. Gli elementi  $H_{\alpha l m \alpha' l' m'}^{(pp')}$  della matrice di trasferimento tengono conto dell'accoppiamento dei campi multipolari sia della stessa che di diversa parità, con origine su sfere diverse.

La soluzione formale al sistema:

$$A_{\eta\alpha lm}^{(p)} = - \sum_{p'l'm'} [M^{-1}]_{\alpha lm\alpha'l'm'}^{(pp')} W_{I\eta\alpha'l'm'}^{(p')}$$

mette in relazione le ampiezze multipolari del campo incidente con quelle del campo scatterato dall'intero oggetto. Per definire la matrice T dell'intero aggregato è necessario esprimere il campo scatterato in termini di campi multipolari con la stessa origine. Grazie al teorema di addizione, questo può essere scritto come:

$$E_{S\eta} = \left[ \sum_{plm} \sum_{\alpha'} \sum_{p'l'm'} H_{lm}^{(p)}(r_\alpha, k) J_{0lm\alpha'l'm'}^{(pp')} A_{\eta\alpha'l'm'}^{(p')} \right] = \sum_{plm} H_{lm}^{(p)}(r, k) A_{\eta\alpha lm}^{(p)}$$

che è valido nella regione esterna alla sfera più piccola che contiene l'intero aggregato. L'equazione precedente mostra che il campo diffuso dall'intero cluster può essere espanso come una serie di campi multipolari vettoriali con una sola origine (espansione monocentrica) a condizione che le ampiezze siano:

$$A_{\eta\alpha lm}^{(p)} = \sum_{\alpha'p'l'm'} J_{0lm\alpha'l'm'}^{(pp')} A_{\eta\alpha'l'm'}^{(p')}$$

Sostituendo alle ampiezze la loro espressione estesa, possiamo definire la matrice T dell'aggregato:

$$S_{lm'l'm'}^{(pp')} = - \sum_{\alpha\alpha'qq'll'mm'} J_{0lm\alpha LM}^{(pq)} [M^{-1}]_{\alpha LM\alpha'L'M'}^{(qq')} J_{\alpha L'M'0l'm'}^{(q'p')}$$

Queste sono le quantità necessarie per definire la matrice di ampiezza di scattering normalizzata dell'aggregato che comprende tutte le grandezze osservabili del processo di scattering, in quanto è correlato al flusso di energia elettromagnetica che la particella disperde all'interno dell'angolo solido unitario attorno alla direzione di osservazione. Per calcolare la matrice  $T$  di un cluster dobbiamo risolvere il sistema appena scritto che ha, in linea di principio, un ordine infinito. Naturalmente, il sistema deve essere troncato a un certo ordine finito includendo termini di espansioni multipolari fino all'ordine  $l_M$ , scelto per garantire la convergenza dei calcoli. Per un gruppo di  $N$  sfere questo implica la risoluzione di un sistema di ordine  $d_M = 2Nl_M(l_M + 2)$  che può diventare piuttosto grande. Ad esempio vedremo che nei nostri calcoli sul sistema di nanofibre elettrofilate discussi nel Cap. 7 abbiamo usato  $l_M = 4$  che per il cluster più grande, con 360 subunità, porta a  $d_M = 17280$ . L'inversione della matrice  $M$  è il passaggio che richiede più tempo alla CPU durante il calcolo e ha una dipendenza del tipo  $d_M^3$ , ossia aumenta con il cubo del numero di sfere.

## 3 Teoria delle forze ottiche

### 3.1 Introduzione

Un aspetto fondamentale dell'interazione tra radiazione EM e materia è quello che riguarda le leggi di conservazione di energia, momento lineare e angolare. Come conseguenza della conservazione del momento lineare, per esempio, la luce ha la capacità di esercitare una forza sulla materia. Il primo ad accorgersi di tali effetti meccanici fu Keplero, nel 1619, notando che la direzione della coda delle comete lungo il loro tragitto attorno al Sole è dovuta alla pressione della radiazione solare esercitata sulle particelle che la compongono. Fu Maxwell, nel 1873, a dedurre teoricamente questo effetto ottico. In seguito furono Lebedev, Nichols e Hull a effettuarne le prime misure sperimentali nel 1901.

### 3.2 Forze ottiche in approssimazione geometrica

Nel limite concettuale di lunghezza d'onda tendente allo zero un'onda EM si propaga in un mezzo omogeneo con una traiettoria rettilinea. In questo limite, i fenomeni ottici possono essere interpretati considerando la radiazione non come un'onda, ma più semplicemente come un *raggio luminoso*. Geometricamente, un raggio luminoso è una linea, perpendicolare al fronte d'onda, che può curvare quando variano le proprietà ottiche del mezzo di propagazione. Il principio di Fermat fornisce una delle caratteristiche principali del raggio: la sua traiettoria tra due punti è quella che può essere percorsa in mi-

nor tempo. Questo è il campo dell'ottica geometrica, detta così perché tutte le deduzioni si fanno con costruzioni geometriche che obbediscono alle leggi della riflessione e della trasmissione. Un raggio luminoso, quando attraversa la superficie di separazione tra due mezzi diversi, viene in parte riflesso ed in parte trasmesso, mantenendosi sullo stesso piano individuato dal raggio incidente e dalla normale al piano. I due vincoli geometrici suddetti sono le leggi di Cartesio. La parte riflessa obbedisce alla condizione:

$$\theta_i = \theta_r$$

Dove  $\theta_i$  è l'angolo di incidenza e  $\theta_r$  l'angolo di riflessione, misurati rispetto alla normale alla superficie. La parte trasmessa ha invece il vincolo (anche legge di Snell):

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$$

Dove  $\theta_i$  e  $\theta_t$  sono gli angoli di incidenza e di trasmissione, mentre gli  $n$  sono detti indici di rifrazione, definiti dalla relazione:

$$n = \frac{c}{v}$$

Dove  $c$  è la velocità della luce nel vuoto e  $v$  la velocità della luce nel mezzo in cui si sta propagando.  $n_i$  ed  $n_t$  sono dunque gli indici di rifrazione del mezzo che sta prima della superficie a cui avviene la trasmissione e del mezzo in cui si trasmette. La conservazione dell'energia richiede che la potenza del raggio

incidente sia uguale alla somma delle potenze dei raggi trasmessi e riflessi. In che modo l'intensità venga ripartita tra questi raggi, può essere dedotto dalle equazioni di Maxwell. I risultati dipendono dalla polarizzazione incidente e sono detti equazioni di Fresnel:

$$R_s = \left( \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \right)^2$$

$$R_p = \left( \frac{n_i \cos \theta_t - n_t \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \right)^2$$

$$T_s = \frac{4n_i n_t \cos \theta_i \cos \theta_t}{(n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t)^2}$$

$$T_p = \frac{4n_i n_t \cos \theta_i \cos \theta_t}{(n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i)^2}$$

Dove si sono utilizzati i pedici  $s$  e  $p$ , per riferirsi ad una polarizzazione perpendicolare e parallela rispetto al piano di incidenza. Controllando la dipendenza angolare dei quattro coefficienti, ci si accorge che esiste un particolare angolo di incidenza per cui viene riflessa solo l'onda polarizzata  $s$ , questo è detto *angolo di Brewster*:

$$\theta_B = \arctan \left( \frac{n_t}{n_i} \right)$$

Un'altra peculiarità di questi sistemi è che facendo passare il raggio da un mezzo con indice di rifrazione più basso ad uno con un indice più alto questo è sempre trasmesso. Invece nel caso inverso esiste un angolo, detto critico,

per cui avviene solamente riflessione:

$$\theta_C = \arcsin\left(\frac{n_t}{n_i}\right)$$

Quello che accade quando una particella viene investita da una radiazione EM (nel caso le loro dimensioni ricadano nel regime di ottica geometrica) può essere spiegato tramite un semplice modello: si consideri un raggio  $r_i$ , di potenza  $P_i$ , che incide su una sfera dielettrica con un angolo  $\theta_i$ . Non appena il raggio colpisce la superficie della sfera, una sua parte verrà riflessa ed un'altra verrà trasmessa, in accordo con le leggi della riflessione e della trasmissione e della conservazione dell'energia. Il raggio trasmesso raggiungerà la superficie opposta della sfera e qui di nuovo verrà diviso tra raggio riflesso e raggio rifratto. Partono così una serie di fenomeni di riflessione-rifrazione, durante i quali la potenza del raggio va via via diminuendo. La forza totale agente sulla sfera è:

$$F_{ray} = \frac{n_i P_i}{c} \vec{r}_i - \frac{n_i P_r}{c} \vec{r}_{r,0} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n_i P_{t,n}}{c} \vec{r}_{t,n}$$

Dove le notazioni sono quelle utilizzate in figura 3.

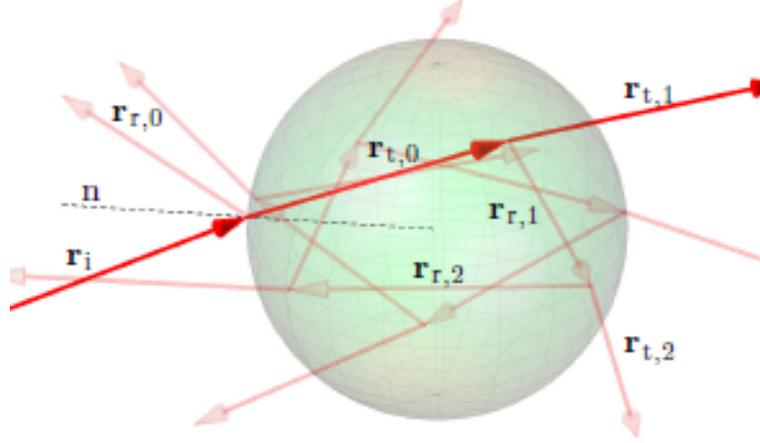


Figura 3: Geometria tipica di scattering da una particella sferica nel regime di ottica geometrica [2]

In generale, se più di un raggio interagisce con la particella, la forza totale è data dalla somma delle forze generate dalla riflessione e rifrazione di ogni singolo raggio. Per semplicità consideriamo un raggio laser altamente focalizzato che colpisce una particella sferica. Per calcolare la forza ottica del fascio focalizzato, lo modelliamo come un insieme di molti raggi che convergono da un angolo molto grande nel punto focale. Dobbiamo dunque tenere conto di tutti i contributi  $\mathbf{F}_{\text{ray}}^{(m)}$  associati alla riflessione e trasmissione di ogni  $m$ -esimo raggio con potenza  $P_i^{(m)}$  nella direzione  $\hat{\mathbf{r}}_i^{(m)}$  che forma il fascio. Pertanto, la forza totale che agisce sul centro di massa della sfera è  $\mathbf{F}_{\text{GO}} = \sum_m \mathbf{F}_{\text{ray}}^{(m)}$ , più esplicitamente [4]:

$$\mathbf{F}_{\text{GO}} = \sum_m \left[ \frac{n_m P_i^{(m)}}{c} \hat{\mathbf{r}}_i^{(m)} - \frac{n_m P_r^{(m)}}{c} \hat{\mathbf{r}}_{r,0}^{(m)} - \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{n_p P_{t,j}^{(m)}}{c} \hat{\mathbf{r}}_{t,j}^{(m)} \right]. \quad (3)$$

dove  $\hat{\mathbf{r}}_{r,0}^{(m)}$ ,  $P_r^{(m)}$  e  $\hat{\mathbf{r}}_{t,j}^{(m)}$ ,  $P_{t,j}^{(m)}$  sono rispettivamente il vettore unitario e la potenza nella direzione dei 0-raggi riflessi e dei  $j$ -esimi raggi trasmessi. Ogni forza ottica, associata al raggio  $m$ -esimo, ha componenti solo nel piano di incidenza e può essere suddivisa in due componenti perpendicolari tra loro (questo è valido solo per le sfere). La componente nella direzione del raggio incidente rappresenta la pressione di radiazione che allontana la particella dal centro della trappola. La componente perpendicolare è invece la forza di gradiente, che spinge la particella verso l'asse ottico, quando  $n_m < n_p$ . Se invece  $n_m > n_p$  la particella viene spinta via dalla regione focale e occorre utilizzare strategie diverse di intrappolamento ottico [9].

### 3.3 Forze ottiche in approssimazione di Rayleigh

Per scattering Rayleigh s'intende lo studio del fenomeno di diffusione della luce nel caso in cui la lunghezza d'onda incidente è molto più grande delle dimensioni medie delle particelle costituenti il campione. Nonostante fosse stato proprio il fisico inglese Lord Rayleigh a studiare per primo questo caso dal punto di vista quantitativo nella seconda metà dell'Ottocento, già Leonardo da Vinci, intorno al 1500, ne aveva intuito il meccanismo, studiando la diffusione della luce solare da parte del fumo. Per semplicità si consideri un

sistema costituito da due corpi di carica elettrica opposta, di massa  $m$ , posti alla distanza  $r$ , investito da una radiazione EM variabile col tempo, con una lunghezza d'onda tale da ricadere nel regime di approssimazione suddetta. Il dipolo, sotto l'azione del campo EM, prende anch'esso ad oscillare, emettendo radiazione EM. Si può dimostrare che l'intensità dell'onda emessa è del tipo:

$$I = I_0 \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2R^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left( \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \right)^2 \left( \frac{d}{2} \right)^6$$

Dove  $I_0$  è l'intensità incidente e  $\theta$  l'angolo formato fra la direzione del fascio incidente e quello diffuso,  $R$  la distanza dalla particella,  $d$  il suo diametro ed  $n_p$  il suo indice di rifrazione,  $\lambda$  infine è la lunghezza d'onda della radiazione. Calcoliamo le forze ottiche a cui è soggetto questo sistema sotto l'azione di un campo EM variabile nel tempo. Per campi esterni non troppo intensi, il momento di dipolo indotto  $p(r, t)$  può essere espresso in termini della polarizzabilità complessa lineare  $\alpha_p$ , che rispetto al mezzo esterno, ha la forma:

$$\alpha_p = \alpha_0 \left( 1 - \frac{ik_m^3 \alpha_0}{6\pi \epsilon_m} \right)^{-1}$$

dove  $\epsilon_m$  è la permittività elettrica del mezzo esterno,  $\alpha_0 = 3V\epsilon_m(\epsilon_p - \epsilon_m)/(\epsilon_p + 2\epsilon_m)$  è la polarizzabilità statica calcolata tramite la relazione di Clausius e Mossotti,  $V$  è il volume della particella e  $\epsilon_p$  la permittività elettrica della particella. Nel regime di approssimazione di dipolo la polarizzabilità è collegabile alle sezioni d'urto [10]. Per una particella di polarizzabilità  $\alpha_p$ ,

le sezioni d'urto di estinzione e di scattering:

$$\sigma_{ext} = \frac{k_m}{\epsilon_m} \mathfrak{I}\{\alpha_p\}$$

$$\sigma_{scat} = \frac{k_m^4}{6\pi\epsilon_m^2} |\alpha_p|^2$$

Si può dimostrare che le forze ottiche in un sistema di questo tipo possono essere scritte nella forma [5]:

$$\vec{F}_{DA} = \frac{1}{4} \Re\{\alpha_p\} \nabla |E_i|^2 + \frac{\sigma_{ext}}{c} \vec{S}_i - \frac{1}{2} \sigma_{ext} c \nabla \times \vec{s}_d$$

Dove i due vettori:

$$\vec{S}_i = \frac{1}{2} \Re\{\vec{E}_i \times \vec{H}_i^*\}$$

$$\vec{s}_d = i \frac{\epsilon_0}{2\omega} \vec{E}_i \times \vec{E}_i^*$$

sono rispettivamente la media temporale del vettore di Poynting e la media temporale della densità di spin dell'onda incidente. Ognuna delle tre parti che costituisce l'equazione, ha caratteristiche particolari:

- Forza di gradiente: dipende dall'intensità del campo ed è una forza conservativa. Induce il corpo a spostarsi verso o lontano dalle zone di maggiore intensità, a seconda se la sua polarizzabilità è positiva o negativa.
- Forza di scattering: dipende dal vettore di Poynting relativo alla radiazione incidente e ne ha la stessa direzione e verso; è una forza di tipo

non conservativo. E' causata dai processi di trasferimento del momento del campo al corpo, difatti è pure proporzionale alla sezione d'urto di estinzione.

- Forza di spin-rotore: anche questa è una forza non conservativa e deriva dal gradiente di polarizzazione nel campo incidente.

### 3.4 Leggi di conservazione

In qualsiasi condizione sperimentale o approssimazione teorica ci si voglia mettere, l'interazione tra materia e radiazione EM è soggetta alle tre leggi di conservazione: energia, momento lineare e momento angolare [5]. La legge di conservazione dell'energia è rappresentata dal teorema di Poynting, che lega il flusso del vettore di Poynting  $\vec{S}$  attraverso una superficie di cui  $\hat{n}$  è versore normale, con la variazione temporale dell'energia del sistema combinato campo+particella:

$$\frac{d}{dt}(U_{mecc} + U_{campo}) = - \oint_S \vec{S} \cdot \hat{n} dS$$

Le quantità fisiche scritte nella formula precedente sono definite dalle seguenti relazioni:

$$\frac{dU_{mecc}}{dt} = \int_V \vec{J} \cdot \vec{E}_{tot} dV$$

$$U_{campo} = \int_V \omega dV$$

$$\omega = \frac{1}{8\pi}(\epsilon E_{tot}^2 + \frac{1}{\mu} B_{tot}^2)$$

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi}(\vec{E}_{tot} \times \vec{H}_{tot})$$

Dove  $\vec{J}$  è la densità di corrente associata al moto delle particelle nel volume  $V$ . La conservazione del momento lineare è del tipo:

$$\frac{d}{dt}(\vec{P}_{mecc} + \vec{P}_{campo}) = \int_V \nabla \cdot \mathbf{T}_M dV$$

$\vec{P}_{mecc}$  è il momento meccanico delle cariche e  $\vec{P}_{campo}$  è definito dalla relazione:

$$\frac{d}{dt} \int_V \frac{\vec{S}}{c^2} dV = \frac{d}{dt} \vec{P}_{campo}$$

Dove  $\vec{S}$  è sempre il vettore di Poynting.  $\mathbf{T}_M$  è invece il cosiddetto *tensore degli sforzi* di Maxwell:

$$\mathbf{T}_M = \epsilon_0 \left[ \vec{E}_{tot} \otimes \vec{E}_{tot} + c^2 \vec{B}_{tot} \otimes \vec{B}_{tot} - \frac{1}{2}(\vec{E}_{tot} \cdot \vec{E}_{tot} + c^2 \vec{B}_{tot} \cdot \vec{B}_{tot}) \mathbf{I} \right]$$

dove l'operazione che compare nei primi due termini a destra è il prodotto diadico, mentre  $\mathbf{I}$  è l'unità diadica. Dalla media temporale della dell'equazione della conservazione del momento è possibile ricavare la forza che agisce sulla particella:

$$\vec{F}_{rad} = \oint_S \bar{\mathbf{T}}_M \cdot \hat{n} dS$$

. Possiamo trovare la relazione per la forza di radiazione in campo lontano nel caso in cui la radiazione incidente sia un'onda piana. Partendo dalla formulazione del teorema ottico, si può dimostrare che:

$$\vec{F}_{rad} = \frac{n_m}{c} I_0 \left[ \sigma_{ext} \hat{k}_I - \int_{\Omega} \frac{d\sigma_{scat}}{d\Omega} \hat{r} d\Omega \right]$$

dove compaiono esplicitamente le sezioni d'urto di estinzione e di scattering. Sviluppando i campi coinvolti in questa relazione in termini di multipoli sferici vettoriali, si trova che la forza di radiazione può essere scritta come la somma di due componenti:

$$F_{scat}(\hat{u}) = \frac{\epsilon_m E_i^2}{2k_m^2} \Re \left[ \sum_{plm} \sum_{p'l'm'} A_{s,lm}^{(p)*} A_{s,l'm'}^{(p')} i^{l-l'} I_{lm'l'm'}^{(pp')}(\hat{u}) \right]$$

$$F_{ext}(\hat{u}) = -\frac{\epsilon_m E_i^2}{2k_m^2} \Re \left[ \sum_{plm} \sum_{p'l'm'} W_{i,lm}^{(p)*} A_{s,l'm'}^{(p')} i^{l-l'} I_{lm'l'm'}^{(pp')}(\hat{u}) \right]$$

dove  $E_i$  è l'ampiezza del campo incidente e:

$$I_{lm'l'm'}^{(pp')}(\hat{u}) = \int_{\Omega} (\hat{r} \cdot \hat{u}) i^{p-p'} \vec{Z}_{lm}^{(p)*}(\hat{r}) \cdot \vec{Z}_{l'm'}^{(p')}(\hat{r}) d\Omega$$

La prima componente della forza dipende esclusivamente dai coefficienti del campo scatterato, mentre la seconda anche da quelli del campo incidente, proprio come le sezioni d'urto di scattering e di estinzione, da qui la definizione  $F_{scat}$  e  $F_{ext}$ . Un altro punto da sottolineare è che queste relazioni rimangono valide anche nel caso il campo incidente sia una sovrapposizione

di onde piane, passaggio che ci tornerà utile nell'analisi del sistema pinzetta ottica.

Per quanto riguarda invece la conservazione del momento angolare:

$$\frac{d}{dt}(\vec{J}_{mecc} + \vec{J}_{campo}) = - \oint_S (\mathbf{T}_M \times \vec{r}) \cdot \hat{n} dS$$

$\vec{J}_{mecc}$  è il momento angolare delle cariche e  $\vec{J}_{campo}$  è definito dalla relazione:

$$\vec{J}_{campo} = \int_V \vec{r} \times \frac{\vec{S}}{c^2} dV$$

Dove  $\vec{S}$  è il vettore di Poynting. Effettuando la media temporale dell'equazione della conservazione del momento angolare, si trova che:

$$\vec{T}_{rad} = - \oint_S (\bar{\mathbf{T}}_M \times \vec{r}) \cdot \hat{n} dS$$

Come per la forza di radiazione, si può dimostrare che le componenti del momento torcente di radiazione (definite come  $T_{rad,i} = \vec{T}_{rad} \cdot \hat{i}$ ) scritto in termini di multipoli sferici vettoriali, hanno la forma:

$$T_{rad,z} = -\frac{\epsilon_m E_i^2}{2k_m^3} \sum_{plm} m \Re W_{i,lm}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} - \frac{\epsilon_m E_i^2}{2k_m^3} \sum_{plm} m |A_{s,lm}^{(p)}|^2$$

Dove in analogia con quanto fatto per la forza, abbiamo diviso la relazione

in un termine di estinzione e uno di scattering:

$$T_{rad,z} = T_{ext,z} - T_{scat,z}$$

Per quanto riguarda le componenti trasversali:

$$T_{rad,x} = -\frac{\epsilon_m E_i^2}{4k_m^3} \sum_{plm} \Re \{ s_{lm}^{(-)} W_{i,lm+1}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} + s_{lm}^{(+)} W_{i,lm-1}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} \}$$

$$-\frac{\epsilon_m E_i^2}{4k_m^3} \sum_{plm} \Re \{ s_{lm}^{(-)} A_{s,lm+1}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} + s_{lm}^{(+)} A_{s,lm-1}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} \}$$

$$T_{rad,y} = -\frac{\epsilon_m E_i^2}{4k_m^3} \sum_{plm} \Im \{ -s_{lm}^{(-)} W_{i,lm+1}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} + s_{lm}^{(+)} W_{i,lm-1}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} \}$$

$$-\frac{\epsilon_m E_i^2}{4k_m^3} \sum_{plm} \Im \{ -s_{lm}^{(-)} A_{s,lm+1}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} + s_{lm}^{(+)} A_{s,lm-1}^{(p)} A_{s,lm}^{(p)*} \}$$

Dove  $s_{lm}^{(-)} = \sqrt{(l-m)(l+m+1)}$  e  $s_{lm}^{(+)} = \sqrt{(l+m)(l-m+1)}$ . Anche per queste componenti si è distinto fra un termine di estinzione e uno di scattering.

### 3.5 Modellizzazione di un campo EM focalizzato

Uno dei punti di forza del formalismo della matrice-T è la sua applicabilità a qualsiasi campo descrivibile come sovrapposizione di onde piane. Anche un campo EM focalizzato da una lente può essere scritto in questi termini. Per

fare ciò ricorriamo alla *rappresentazione di spettro angolare* [11]:

$$\vec{E}_f(x, y, z) = \frac{ik_t f e^{-ik_t f}}{2\pi} \int_0^{\theta_{max}} \sin \theta \int_0^{2\pi} \vec{E}_{ff,t}(\theta, \phi) e^{i[k_t, x x + k_t, y y]} e^{k_t, z z} d\phi d\theta$$

dove  $f$  è la lunghezza focale della lente,  $k_t$  è il numero d'onda trasmesso, l'angolo  $\theta$  è l'angolo di trasmissione (collegato alla relazione dei seni di Abbe) e le onde piane  $\vec{E}_{ff,t}(\theta, \phi)$  hanno un'ampiezza relata al campo incidente  $E_i(\theta, \phi)$ , tramite la legge di intensità:

$$E_{ff,t}(\theta, \phi) = E_i(\theta, \phi) \sqrt{\frac{n_i}{n_m}} \sqrt{\cos \theta} f_w$$

dove  $n_i$  è l'indice di rifrazione prima del piano principale del sistema ottico,  $n_m$  è quello nella regione dell'obiettivo e  $f_w$  è la funzione di apodizzazione:

$$f_w = \exp\left(-\frac{\sin^2 \theta}{f_0^2 \sin^2 \theta_{max}}\right)$$

dove  $f_0$  è il filling factor,  $f_0 = \omega_0 / (f \sin \theta_{max})$ , di una lente con apertura numerica  $NA = n_i \sin \theta_{max}$ , è il rapporto tra la larghezza  $\omega_0$  del raggio Gaussiano incidente e l'apertura effettiva della lente,  $f \sin \theta_{max}$ .

Una volta introdotto l'approccio della matrice-T alla teoria elettromagnetica e la rappresentazione di spettro angolare per modellizzare un campo focalizzato, abbiamo tutti gli strumenti per poter studiare formalmente il comportamento di una pinzetta ottica. Nei capitoli successivi introdurremo alcuni sistemi particolari dove poter applicare questo formalismo e poterne

apprezzare la potenza e la flessibilità.

## 4 Pinzette ottiche chirali nel formalismo della matrice-T

### 4.1 Introduzione

Un mezzo si dice otticamente attivo se ha la capacità di ruotare il piano di polarizzazione di un'onda E.M. polarizzata linearmente. Solo quelle molecole non sovrapponibili alla loro immagine riflessa sono otticamente attive. Gli oggetti che mostrano questa mancanza di simmetria per riflessione, vengono detti chirali e possono quindi esistere in due forme differenti, dette enantiomeri[12]. Questo comporta che all'interno del mezzo due onde polarizzate circolarmente ma in senso opposto si propagano con velocità diverse e vengono assorbite in diversa quantità. In particolare: in un mezzo in cui ci sono più molecole destrorse, un campo polarizzato RCP viaggia più velocemente rispetto ad un campo LCP, e vice versa (ho fatto uso della nomenclatura standard della IUPAC per classificare gli enantiomeri tra destrorigiri R e levogiri S). Un composto con uguale concentrazione delle due forme non presenta attività ottica ed è detto miscela racemica. Anche un'onda elettromagnetica può essere un oggetto chirale, si pensi ad esempio ai casi di polarizzazione circolare. Il suo grado di chiralità si misura tramite la *chiralità ottica*  $C$  [13]:

$$C = \frac{\epsilon_0}{2} \vec{E} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{2\mu_0} \vec{B} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{B}$$

introdotta da Lipkin negli anni sessanta. Una delle caratteristiche più interessanti della dinamica di un sistema chirale è che questa dipende fortemente dalla versione chirale coinvolta. Inoltre, moltissime molecole organiche, come proteine e zuccheri, sono chirali, per cui questo tipo di studi può dare una grande quantità di informazioni anche in ambiti come la biologia e l'astronomia.

## 4.2 Teoria Analitica

Consideriamo una particella otticamente attiva con un indice di rifrazione medio  $n_p = \sqrt{\epsilon/\mu}$  immersa in mezzo non dispersivo e omogeneo con indice di rifrazione  $n_m$ . Per una descrizione macroscopica di un mezzo chirale, utilizziamo le relazioni costitutive di Drude-Born-Fedorov (DBF) [14]:

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} + \frac{\alpha\epsilon}{k}\vec{\nabla} \times \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu\vec{H} + \beta\mu\vec{\nabla} \times \vec{H}$$

insieme alle equazioni di Maxwell. Se imponiamo la simmetria temporale:

$$\alpha = \beta.$$

Il parametro chirale  $\beta$  è adimensionale ed è relato agli indici di rifrazione chirale,  $n_L = \bar{n}/(1 - \beta\bar{n})$  e  $n_R = \bar{n}/(1 + \beta\bar{n})$ , per onde LCP e RCP

rispettivamente, dove  $\bar{n} = n_p/n_m$  è l'indice di rifrazione medio del mezzo:

$$\beta = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_R} - \frac{1}{n_L} \right)$$

In generale,  $\beta$  è un numero complesso, la cui parte reale ed immaginaria è relata alla differenza tra le parti reali ed immaginari degli indici di rifrazione nel mezzo di onde RCP ed LCP. Inoltre, si può dimostrare che se la sua parte reale è positiva allora il mezzo eccede di enantiomeri di tipo R, e viceversa. Possiamo quindi affermare che il parametro di chiralità è una grandezza fondamentale nello studio formale del comportamento ottico di questi sistemi, poichè racchiude tutte le informazioni necessarie. Ad esempio  $\beta$  è idoneo a modellizzare la differente velocità di propagazione ( parte reale) e il differente assorbimento ( parte immaginaria), di due onde polarizzate circolarmente ma con verso opposto.

Adesso proviamo a capire se, in assenza di cariche e correnti, possiamo ottenere delle equazioni simili a quelle di Helmholtz per un mezzo omogeneo e isotropo. La possibilità di ottenere questo tipo di relazioni anche nel caso chirale è di fondamentale importante, poichè ci permetterebbe di risolvere il problema di scattering utilizzando il formalismo della matrice-T [15]. Usando le equazioni costitutive DBF, possiamo ritrovare delle equazioni simili a quelle di Helmholtz:

$$\nabla^2 \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix} + K^2 \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix} = 0$$

Dove  $K$  è la matrice non diagonale:

$$\frac{k}{1 - \beta^2 \mu \epsilon} \begin{pmatrix} \beta \mu \epsilon & i \mu \\ -i \epsilon & \beta \mu \epsilon \end{pmatrix}$$

queste relazioni ci mostrano che in un mezzo chirale i campi si propagano in modo accoppiato. Bohren [16] ha dimostrato che un ottimo modo per separare i campi è considerare qualsiasi campo all'interno di un mezzo chirale come una sovrapposizione di onde polarizzate circolarmente. Formalmente dovremo fare la trasformazione lineare:

$$\begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} \vec{Q}_L \\ \vec{Q}_R \end{bmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -i/n_p \\ -in_p & 1 \end{pmatrix}$$

I campi interni al mezzo saranno quindi del tipo:

$$\begin{cases} \vec{E}_P = \vec{Q}_L - \frac{i}{n_p} \vec{Q}_R \\ \vec{H}_P = -in_p \vec{Q}_L + \vec{Q}_R \end{cases}$$

E utilizzando l'espansione multipolare [1]:

$$\begin{cases} \vec{Q}_L = \sum_{lm} C_{Llm} [\vec{J}_{Llm}^{(1)} + \vec{J}_{Llm}^{(2)}] \\ \vec{Q}_R = \sum_{lm} C_{Rlm} [-\vec{J}_{Rlm}^{(1)} + \vec{J}_{Rlm}^{(2)}] \end{cases}$$

con:

$$\vec{J}_{Llm}^{(1)} = j_l(k_L r) \vec{X}_{lm}^{(1)}(r)$$

$$\vec{J}_{Llm}^{(2)} = \frac{1}{k_L} \vec{\nabla} \times \vec{J}_{Llm}^{(1)}$$

dove  $k_L = n_L k$  e con una definizione simile per  $\vec{J}_{Rlm}^{(1)}$  e  $\vec{J}_{Rlm}^{(2)}$ . Naturalmente, utilizziamo i campi multipolari-J per assicurare la regolarità dei campi ovunque all'interno della sfera. I coefficienti  $C_{Llm}$  e  $C_{Rlm}$  sono determinati imponendo le condizioni al contorno lungo la superficie della sfera. Assumiamo che il mezzo attorno alla sfera sia omogeneo, isotropo e nonmagnetico, e che il campo incidente e quello scatterato possono essere scritti nella forma:

$$\vec{E}_I = E_0 \sum_{plm} \vec{J}_{lm}^{(p)}(\vec{r}, k) W_{lm}^{(p)}(\vec{e}_I, \vec{k}_I)$$

$$\vec{E}_s = E_0 \sum_{plm} \vec{H}_{lm}^{(p)}(\vec{r}, k) A_{lm}^{(p)}(\vec{e}_I, \vec{k}_I)$$

mentre il campo magnetico nella regione esterna alla sfera:

$$\vec{H} = -\frac{i}{k} \nabla \times \vec{E}$$

Applicando le condizioni al contorno, per ogni  $l$  e  $m$ , otteniamo:

$$\begin{aligned}
h_l(x)A_{lm}^{(1)} + j_l(x)W_{ilm}^{(1)} &= j_l(x_L)C_{Llm} + \frac{i}{n_p}j_l(x_R)C_{Rlm}, \\
-\frac{1}{x}w'_l(x)A_{lm}^{(2)} - \frac{1}{x}u'_l(x)W_{ilm}^{(2)} &= -\frac{1}{x_L}u'_l(x_L)C_{Llm} + \frac{1}{x_R n_p}u'_l(x_R)C_{Rlm}, \\
\frac{in_m}{x}w'_l(x)A_{lm}^{(1)} + \frac{in_m}{x}u'_l(x)W_{ilm}^{(1)} &= \frac{in_p}{x_L}u'_l(x_L)C_{Llm} - \frac{1}{x_R}u'_l(x_R)C_{Rlm}, \\
-in_m h_l(x)A_{lm}^{(2)} - in_m j_l(x)W_{ilm}^{(2)} &= -in_p j_l(x_L)C_{Llm} - j_l(x_R)C_{Rlm}.
\end{aligned}$$

In queste formule  $j_l(x)$  e  $h_l(x)$  sono le funzioni di Hankel e Bessel, mentre  $u_l(x) = xj_l(x)$  e  $w_l(x) = xh_l(x)$  sono le funzioni di Riccati-Bessel e Riccati-Hankel; il segno ' indica l'operazione di differenziazione e le variabili  $x = k_m a$ ,  $x_L = k_L a$  e  $x_R = k_R a$ , sono *size parameters*,  $a$  è il raggio della particella. Così possiamo trovare la matrice-T del sistema:

$$A_{lm}^{(p)} = - \sum_{p'} R_l^{pp'} W_{lm}^{p'}$$

$$T_{lm'l'm'}^{pp'} = -R_l^{pp'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Dove:

$$\begin{aligned}
R_l^{(11)} &= \frac{1}{D_l} \{ [n_m u'_l(x_L) u(x) - u_l(x_L) u'(x)] [u'_l(x_R) w_l(x) - n_m u_l(x_R) w'_l(x)] \\
&\quad + [u'_l(x_L) w_l(x) - n_m u_l(x_L) w'_l(x)] [n_m u'_l(x_R) u_l(x) - u_l(x_R) u'_l(x)] \},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_l^{(12)} &= R_l^{(21)} = \\
&\frac{1}{D_l} \{ [u'_l(x_L)u(x) - n_m u_l(x_L)u'(x)] [u'_l(x_R)w_l(x) - n_m u_l(x_R)w'_l(x)] \\
&\quad - [u'_l(x_L)w_l(x) - n_m u_l(x_L)w'_l(x)] [u'_l(x_R)u_l(x) - n_m u_l(x_R)u'_l(x)] \}, \\
R_l^{(22)} &= \frac{1}{D_l} \{ [n_m u'_l(x_L)w(x) - u_l(x_L)w'(x)] [u'_l(x_R)u_l(x) - n_m u_l(x_R)u'_l(x)] \\
&\quad + [u'_l(x_L)u_l(x) - n_m u_l(x_L)u'_l(x)] [n_m u'_l(x_R)w_l(x) - u_l(x_R)w'_l(x)] \},
\end{aligned}$$

con:

$$\begin{aligned}
D_l &= [n_m u'_l(x_L)w_l(x) - u_l(x_L)w'_l(x)] [u'_l(x_R)w_l(x) - n_m u_l(x_R)w'_l(x)] \\
&\quad + [u'_l(x_L)u_l(x) - n_m u_l(x_L)u'_l(x)] [n_m u'_l(x_R)w_l(x) - u_l(x_R)w'_l(x)].
\end{aligned}$$

Per una sfera achirale,  $\beta = 0$ , ritroviamo le soluzioni di Mie, quindi una matrice diagonale nell'indice di parità  $p$ :

$$T_{lm'l'm'}^{pp'} = -R_l^p \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{pp'}$$

e:

$$\begin{aligned}
\sigma_{ext} &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{pl} (2l+1) \Re\{R_l^p\} \\
\sigma_{scat} &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{pl} (2l+1) |R_l^p|^2
\end{aligned}$$

Nel caso chirale:

$$\tilde{\sigma}_{ext}^{\eta} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{lpp'} (2l+1) R_l^{pp'} [\delta_{pp'} - (-)^{\eta}(1 - \delta_{pp'})] \quad (4)$$

$$\tilde{\sigma}_{scat}^{\eta} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{lp} \sum_{p'p''} (2l+1) R_l^{pp'*} R_l^{pp''} [\delta_{p'p''} - (-)^{\eta}(1 - \delta_{p'p''})] \quad (5)$$

dove  $\eta = 1$  corrisponde ad un'onda LCP,  $\eta = 2$  ad un'onda RCP. Da notare che i termini  $R_l^{pp'}$  per una particella chirale non possono essere scritti in termini dei coefficienti di Mie ( $a_l, b_l$ ). Possiamo calcolare l'espansione anche per il *parametro di asimmetria* chirale:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{scat}^{\eta} \tilde{g}_i^{\eta} &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{lp} Re \left\{ \frac{l(l+2)}{l+1} \sum_{p'p''} R_l^{pp'} R_{l+1}^{pp''*} [\delta_{p'p''} - (-)^{\eta}(1 - \delta_{p'p''})] \right. \\ &\quad \left. + \frac{2l+1}{l(l+1)} \sum_{p''p'''} R_l^{pp'''} R_{l+1}^{p'p'''*} [1 - \delta_{pp'}] [\delta_{p''p'''} - (-)^{\eta}(1 - \delta_{p''p'''})] \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

Troviamo la forma esplicita delle sezioni d'urto. Dalla (4)

$$\tilde{\sigma}_{ext}^1 = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l (2l+1) Re \{ R_l^{11} + R_l^{22} + 2R_l^{12} \}$$

$$\tilde{\sigma}_{ext}^2 = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l (2l+1) Re \{ R_l^{11} + R_l^{22} - 2R_l^{12} \}$$

Possiamo dunque separare la sezione d'urto di estinzione in due parti: una indipendente dall'elicit  e una dipendente dall'elicit .

$$\tilde{\sigma}_{ext}^{1,2} = \tilde{\sigma}_{ext}^0 \pm \tilde{\sigma}_{ext}^h$$

con:

$$\tilde{\sigma}_{ext}^0 = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l (2l+1) \text{Re}\{R_l^{11} + R_l^{22}\}$$

$$\tilde{\sigma}_{ext}^h = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l 2(2l+1) \text{Re}\{R_l^{22}\}$$

Invece dalla (5):

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{scat}^1 &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l (2l+1) \{ |R_l^{11}|^2 + |R_l^{22}|^2 + 2|R_l^{12}|^2 \\ &\quad + \{R_l^{11*} R_l^{12} + R_l^{12*} R_l^{11} + R_l^{21*} R_l^{22} + R_l^{22*} R_l^{21}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{scat}^2 &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l (2l+1) \{ |R_l^{11}|^2 + |R_l^{22}|^2 + 2|R_l^{12}|^2 \\ &\quad - \{R_l^{11*} R_l^{12} + R_l^{12*} R_l^{11} + R_l^{21*} R_l^{22} + R_l^{22*} R_l^{21}\} \end{aligned}$$

Anche questa relazione può essere divisa in due parti:

$$\tilde{\sigma}_{scat}^{1,2} = \tilde{\sigma}_{scat}^0 \pm \tilde{\sigma}_{scat}^h$$

dove:

$$\tilde{\sigma}_{scat}^0 = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l (2l+1) \{ |R_l^{11}|^2 + |R_l^{22}|^2 + 2|R_l^{12}|^2 \}$$

$$\tilde{\sigma}_{scat}^h = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l (2l+1) \{ R_l^{11*} R_l^{12} + R_l^{12*} R_l^{11} + R_l^{21*} R_l^{22} + R_l^{22*} R_l^{21} \}$$

Di conseguenza, anche la  $\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{scat}$  potrà essere spezzata allo stesso modo. Dalla (6) anche per parametro di asimmetria, fondamentale per il

calcolo delle forze:

$$\tilde{\sigma}_{scat}^{1,2} \tilde{g}_i^{1,2} = \gamma^0 \pm \gamma^h$$

Con:

$$\begin{aligned} \gamma^0 = \frac{4\pi}{k_m^2} \sum_l \left\{ \frac{l(l+2)}{l+1} \text{Re}[R_l^{11} R_{l+1}^{11*} + R_l^{22} R_{l+1}^{22*} + R_l^{12} R_{l+1}^{12*}] + \right. \\ \left. \frac{2l+1}{l(l+1)} \text{Re}[R_l^{11} R_l^{22*} + R_l^{12} R_l^{21*}] \right\} \end{aligned}$$

e:

$$\begin{aligned} \gamma^h = \frac{4\pi}{k_m^2} \sum_l \frac{l(l+2)}{l+1} \text{Re}[R_l^{11} R_{l+1}^{12*} + R_l^{12} R_{l+1}^{11*} + R_l^{21*} R_{l+1}^{22} + R_l^{22} R_{l+1}^{21*} + \\ \frac{2l+1}{l(l+1)} \text{Re}[R_l^{11} R_l^{22*} + R_l^{12} R_l^{21*}]] \end{aligned}$$

Si può dimostrare che in queste condizioni ottiche la forza e il torque di radiazione hanno la forma più semplice:

$$\vec{F}_{Rad} = \frac{n}{c} I_0 [\tilde{\sigma}_{ext} - \tilde{\sigma}_{scat} \tilde{g}_i] \vec{k}_0 = \frac{n}{c} I_0 \tilde{\sigma}_{rad} \vec{k}_0$$

$$\vec{T}_{Rad} = \pm \sigma_{abs} \frac{I_0}{\omega}$$

dove  $\tilde{\sigma}_{rad} = \tilde{\sigma}_{ext} - \tilde{\sigma}_{scat} \tilde{g}_i$ ,  $I_0$  e  $\omega$  sono l'intensità e la frequenza della radiazione incidente. A questo punto, possiamo separare anche le grandezze:

$$\vec{F}_{Rad}^{1,2} = \vec{F}_{Rad}^0 \pm \vec{F}_{Rad}^h$$

$$\vec{T}_{Rad}^{1,2} = \vec{T}_{Rad}^0 \pm \vec{T}_{Rad}^h$$

$$\vec{\sigma}_{Rad}^{1,2} = \vec{\sigma}_{Rad}^0 \pm \vec{\sigma}_{Rad}^h$$

### 4.3 Interazione con un'onda piana

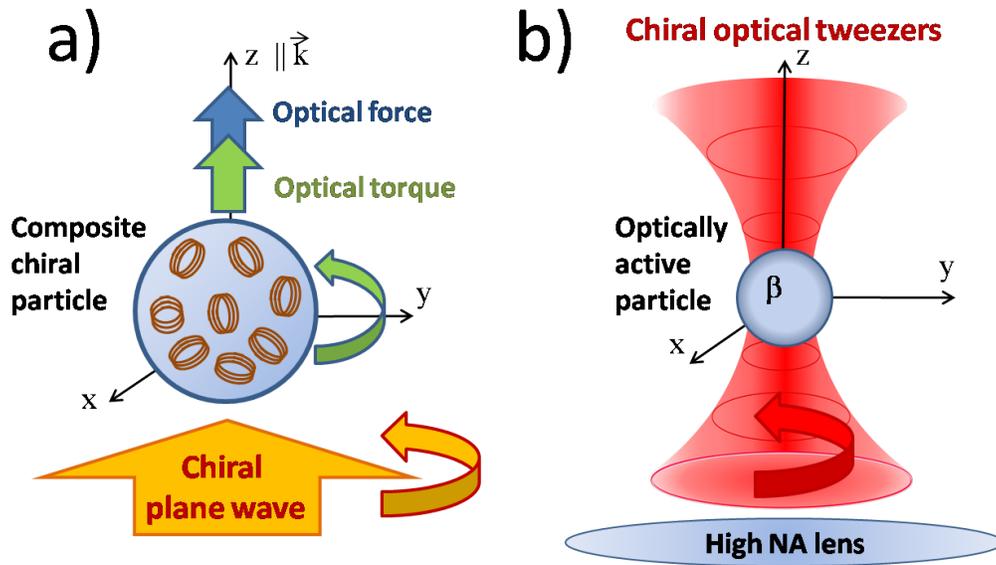


Figura 4: Rappresentazione grafica dello studio effettuato in questo capitolo: (a) comportamento dinamico di una sfera otticamente attiva soggetta ad un'onda piana chirale; (b) comportamento dinamico di una sfera otticamente attiva soggetta ad un raggio Gaussiano chirale focalizzato da una lente con grande apertura numerica (pinzetta ottica chirale) [15].

Una prima applicazione di quanto trovato finora è lo studio formale dell'interazione fra un'onda piana e una sfera chirale. In particolare (fig.4-a), abbiamo utilizzato una sfera di raggio 2mm costituita da eliche di acciaio inossidabile ricoperte di rame, orientate randomicamente e "incastonate" in una matrice di resina epossidica, con una frazione volumetrica dello 0.3%.

Questo materiale composto mostra un comportamento chirale, dipendente dalla frequenza della radiazione incidente. Nella fig. 5-a. mostriamo la costante dielettrica effettiva del composto ottenuta dall'ampiezza di scattering. Invece nella fig. 5-b mostriamo l'andamento del parametro chirale  $\beta$  nella regione delle microonde, così come ottenuto nel lavoro di Luebbers et al. [17]. Partendo da questi dati, abbiamo calcolato la  $\sigma_{rad}$  in un range di frequenze attorno a 6GHz, dove la parte immaginaria di  $\beta$  ha una risonanza. Causa la simmetria sferica della particella, l'unica componente di  $\vec{F}_{rad}$  diversa da 0 è quella lungo l'asse ottico del sistema (in questo caso, la componente z). Il risultato (fig. 5-c) è che nei dintorni di questa risonanza, si apre un gap dovuto alla natura chirale del sistema tra il valore della forza di radiazione per un'onda LCP e RCP, causato dall'attività ottica della particella. La dinamica è diversa a seconda della polarizzazione dell'onda piana incidente nel caso di polarizzazione circolare.

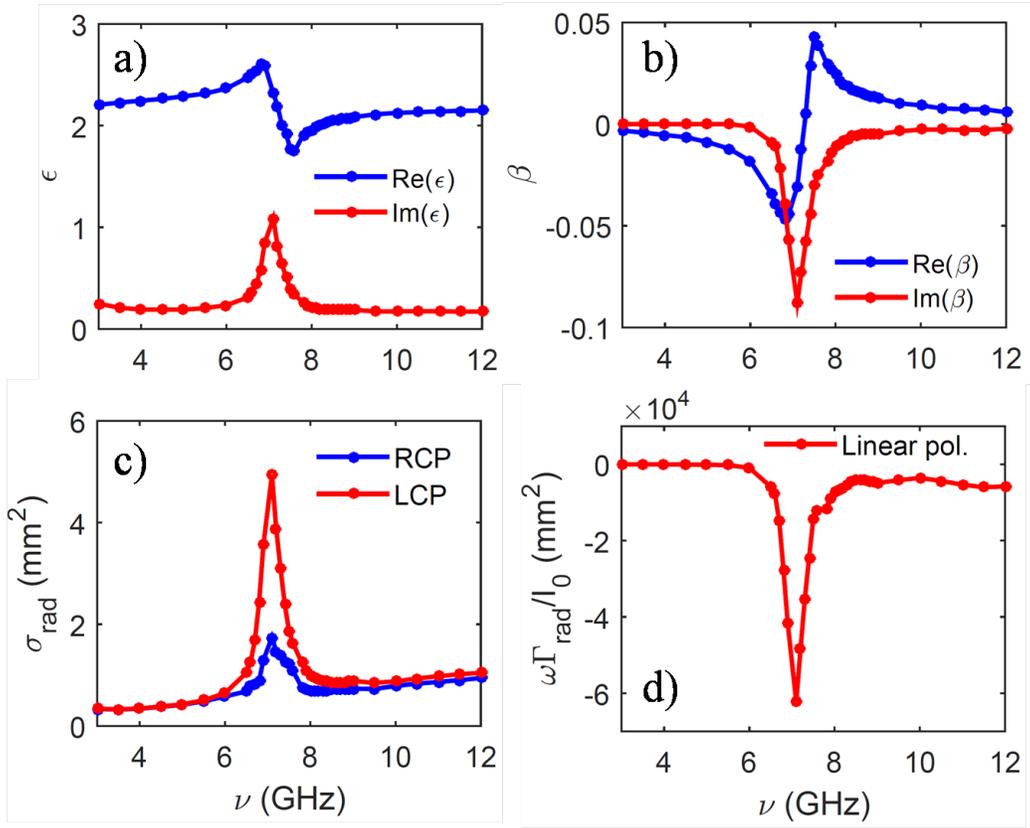


Figura 5: Proprietà ottiche e risposta meccanica di una sfera otticamente attiva illuminata da un'onda piana chirale. (a) Parte reale (blu) e immaginaria (rosso) della permittività elettrica. (b) Parte reale (blu) e immaginaria (rosso) del parametro chirale. (c) Sezione d'urto della pressione di radiazione a diverse polarizzazioni, RCP (blu) e LCP (rosso). (d) Torque ottico in funzione della frequenza, per un'onda incidente polarizzata linearmente.[15]

Nella figura 5-d mostriamo cosa risulta per il torque ottico,  $\Gamma_{\text{rad}}\omega/I_0$ , lungo la direzione di propagazione, nel caso la radiazione incidente sia polarizzata linearmente, quindi modellizzabile come una sovrapposizione con ugual peso di una onda RCP e di una LCP. Poichè il valore del torque è relato a  $\sigma_{\text{abs}}$  e poichè le due polarizzazioni circolari vengono assorbite in modo

diverso, il risultato è che nei dintorni della risonanza il torque ha un valore diverso da 0.

## 4.4 Pinzette ottiche chirali

Come accennato nei precedenti capitoli, uno dei sistemi opto-meccanici su cui ci concentreremo sono le pinzette ottiche [3, 18, 19, 20]. La motivazione di questo studio è contenuta nella frase che ha accompagnato l'assegnazione del premio Nobel per la Fisica ad Arthur Ashkin, 2018.

*"The sharp beams of laser light have given us new opportunities for deepening our knowledge about the world and shaping it. Arthur Ashkin invented optical tweezers that grab particles, atoms, molecules, and living cells with their laser beam fingers. The tweezers use laser light to push small particles towards the center of the beam and to hold them there. In 1987, Ashkin succeeded in capturing living bacteria without harming them. Optical tweezers are now widely used to investigate biological systems."* [21]

In questo paragrafo, in particolare, studieremo gli effetti meccanici al variare dei parametri che la caratterizzano, di una pinzetta ottica chirale, ossia di una pinzetta ottica costituita da un campo EM chirale, accesa su una nanoparticella chirale.

Prima di mostrare i risultati, spendiamo qualche parola per entrare meglio nella logica di questo sistema.

Per esempio, una delle grandezze che lo caratterizzano è sicuramente l'intensità delle forze in gioco. Ma in generale, che intensità hanno le forze ottiche che scaturiscono in situazioni più quotidiane? La pressione esercitata su uno specchio totalmente riflettente da un raggio incidente perpendicolarmente su di esso è:

$$\vec{F}_{reflection} = \frac{2P}{c} \hat{u}$$

Dove  $P$  è la potenza del raggio e  $\hat{u}$  un versore perpendicolare allo specchio. Per  $P = 1W$  la forza risultante è circa  $7nN$ , un'intensità davvero piccola. Solo dopo l'avvento della tecnologia dei laser si è riuscito ad esercitare forze molto più intense. Difatti, a differenza di una sorgente luminosa classica, un laser può essere altamente focalizzato anche su una particella micrometrica e gli effetti meccanici possono essere enormi, se confrontati con quelli precedenti. Nel 1970, Arthur Ashkin dimostrò che focalizzando un laser tramite una lente di grande apertura numerica su una particella trasparente di dimensioni micrometriche, è possibile accelerarla e “intrappolarla” letteralmente, nei dintorni della regione focale.

Tornando al nostro sistema, abbiamo già introdotto tutti gli strumenti teorici per poterlo modellizzare. Uno dei primi risultati che possiamo ottenere è il comportamento della forza nelle regione focale della lente. Difatti si può dimostrare che:

$$F_i \approx -\kappa_i(x_i - x_{i,eq}) \quad (7)$$

ossia, per ogni grado di libertà traslazionale, in prima approssimazione, la

forza è linearmente proporzionale alla posizione: se proviamo a spostare la particella dalla sua posizione di equilibrio questa tenderà a tornarci. Le  $\kappa_i$  sono dette *trap stiffness*. Un altro punto da chiarire è che la particella intrappolata è anche oggetto di una moto diffusivo di tipo Browniano causato dall'environment, che tende ad allontanarla dal fuoco delle lente. Difatti il processo d'intrappolamento ottico è l'instaurazione di un equilibrio dinamico tra il rumore termico dell'ambiente e l'effetto della radiazione sulla particella. Questo aspetto verrà approfondito nel prossimo capitolo.

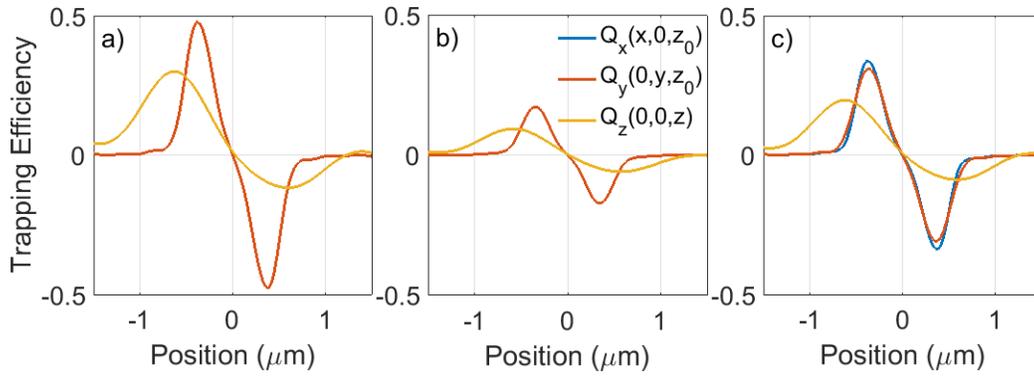


Figura 6: Efficienza di intrappolamento per nanoparticelle chirali ( $a=200\text{nm}$ ) lungo gli assi della regione focale, per polarizzazioni LCP (a), RCP (b) e lineare (c). Nel caso di campi chirali troviamo che  $Q_x = Q_y$ , mentre nel caso di polarizzazione lineare, causa il limite di diffrazione, questa relazione non vale.[15]

#### 4.4.1 Risultati

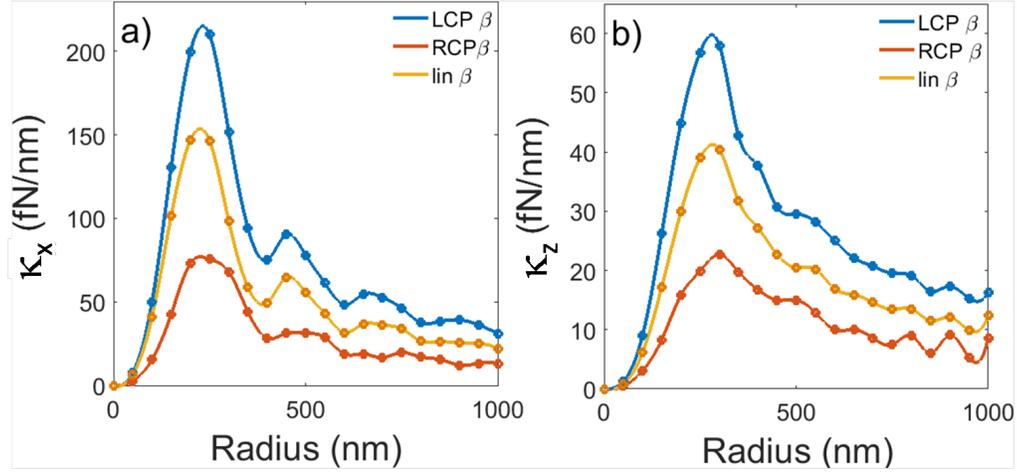


Figura 7: Trap stiffness lungo la direzione trasversa (a) e longitudinale (b) in funzione del raggio della particella, con una potenza incidente di 10mW.[15]

Consideriamo una particella composta di un materiale che mostra attività ottica nel visibile (fig.4-b), ossia una sfera di raggio  $a = 200nm$  immersa in acqua  $n_m = 1,33$  con un indice di rifrazione medio  $n_p = 1.5$  e un parametro chirale  $\beta = 0.05$ . Questi valori possono essere considerati dei "valori operativi", non strettamente legati ai parametri reali dell'esperimento, tuttavia consistenti con quelli di una particella composta, del tipo quella studiata nel paragrafo precedente.

Per poter confrontare meglio la dinamica di sistemi differenti nella figura 6 piuttosto che il modulo della forza, abbiamo scelto di graficare la sua efficienza  $Q_i = cF_i/n_mP$ , dove  $c$  è la velocità della luce nel vuoto e  $P$  la potenza del laser. La fig. 6 mostra l'andamento tipico di quanto espresso formalmente nell'equazione 7. Inoltre, questi grafici possono essere utilizzati per trovare

le trap stiffness della pinzetta: calcolando la derivata nella posizione di equilibrio.

A questo punto è molto interessante indagare la dipendenza delle  $\kappa_i$  dalle dimensioni della particella chirale. Nella figura 7, possiamo confrontare l'andamento della trap stiffness a differenti polarizzazioni del campo incidente. Nel caso non chirale ( $\beta = 0$ ), il sistema non mostra differenze tra il caso LCP ed RCP. Al contrario, nel caso chirale si nota un profilo diverso a seconda della polarizzazione, in particolare, essendo  $\Re(\beta) > 0$  il valore delle  $\kappa$  è sistematicamente più alto nel caso LCP, rispetto a quello RCP. Questo ci porta alla conclusione che le pinzette ottiche possono essere un eccellente strumento per discriminare la natura chirale di particelle di dimensione arbitraria. Inoltre, scelta una lunghezza d'onda, si può ottimizzare la risposta della pinzetta, scegliendo un'appropriata dimensione. In figura possiamo notare che il profilo mostra sempre una dimensione ottimale, a cui il valore di  $\kappa$  ha una risonanza. Questo valore è relato alla forte focalizzazione del raggio, che massimizza la densità di forza ottica quando la dimensione della particella è dell'ordine del limite di diffrazione del sistema ottico.

## 5 Misure di forza vicino a superfici con pinzette ottiche basate su fasci vettoriali cilindrici

### 5.1 Introduzione

Fra le applicazioni più interessanti delle pinzette ottiche [4] c'è la possibilità di misurare forze dell'ordine dell'ordine del femtonewton [22, 23, 24, 25]. Questo ha permesso importanti sviluppi nel campo della biofisica[26], della materia soffice[27, 28, 29, 30] e nella nanotecnologia[31, 32]. Infatti il principio di funzionamento di un microscopio a forza fotonica (PFM)[33, 34, 35, 36, 37, 25] è basato proprio su un sistema a pinzetta ottica. L'azione di una forza esterna  $F_{\text{ext},i}$  che induce nella particella uno spostamento di  $\Delta x_i$  dalla sua posizione di equilibrio può essere misurata ricorrendo alla legge di Hooke  $F_{\text{ext},i} = k_i \Delta x_i$  [2]. La precisione della misura dipende fortemente dalla qualità del segnale che arriva sul rivelatore[38]. Tipicamente, il detector raccoglie il segnale risultante dall'interferenza tra la luce scatterata in avanti dalla particella intrappolata e la luce incidente non scatterata. Questa procedura richiede che la camera contenente il campione sia trasparente e che lo spazio sotto e sopra sia disponibile alla misura. Quando questi requisiti non sono soddisfatti, occorre utilizzare una configurazione in retrodiffusione[39, 38], dove la luce viene sia emessa che raccolta dall'obiettivo del microscopio. Per esempio, le pinzette ottiche in questa configurazione sono state usate per misure di forza sul DNA[40, 41] e nelle vicinanze di una superficie opaca

o riflettente [42, 43, 44, 45]. Intrappolando di fronte a una superficie anche debolmente riflettente, l'interferenza, all'interno della camera del campione, tra i raggi incidenti e riflessi da origine ad un'onda stazionaria, quindi ad una distribuzione spaziale periodica delle posizioni di equilibrio della trappola [46]. Questo effetto è più forte su particelle con raggio inferiore alla lunghezza d'onda di intrappolamento. Un'altra possibile fonte di modulazione potrebbe essere la sovrapposizione, sul rivelatore, della luce retrodiffusa dalla particella intrappolata e della luce riflessa dalla superficie [41]. Questo effetto, che potrebbe essere una fonte di rumore che limita l'accuratezza delle misure di forza, può essere eliminato filtrando spazialmente il segnale retrodiffuso [40] e aggiungendo un ostacolo centrale al raggio incidente [41]. Questa procedura riduce la luce indesiderata riflessa dalle superfici vicine all'asse ottico. L'ovvio svantaggio è la riduzione dell'intensità del segnale e, quindi, un possibile peggioramento del rapporto segnale-rumore.

Un modo relativamente semplice per evitare il filtraggio spaziale potrebbe essere l'uso di raggi vettoriali cilindrici (CVBs) [47, 48, 49, 50]. Questa tipologia di raggi soddisfa l'equazione di Helmholtz vettoriale in coordinate cilindriche e possiede una simmetria azimutale non solo in ampiezza ma anche in polarizzazione [47]. Nel modo di ordine più basso, la polarizzazione crea un angolo fisso  $\phi_0$  con il raggio della radiazione. Per questo motivo, la polarizzazione non è definita sull'asse ottico, essendo presente un centro "buio", circondato da un anello luminoso. I raggi polarizzati radialmente e azimutalmente hanno  $\phi_0 = 0$  e  $\phi_0 = \frac{\pi}{2}$ , rispettivamente. Le proprietà di

messa a fuoco ad alta apertura numerica (NA) di questi raggi sono piuttosto interessanti nel campo dell'intrappolamento ottico: infatti, mentre i raggi polarizzati radialmente hanno un punto focale più nitido rispetto a un normale raggio gaussiano, che viene sfruttato per aumentare le forze di intrappolamento assiale [49], i raggi polarizzati azimutalmente provocano una focalizzazione anulare del fascio, che può essere utilizzata per intrappolare particelle a basso indice di rifrazione [51].

In questo capitolo, utilizzeremo raggi gaussiani e CVB per intrappolare una sfera di latex standard nelle vicinanze di superfici debolmente riflettenti [52]. Dimostreremo che le oscillazioni del segnale, dovute all'interferenza tra la luce retrodiffusa e la luce riflessa dalla superficie, sono notevolmente ridotte quando si usano CVB. Inoltre, si misureranno le costanti elastiche della trappola e le fluttuazioni delle particelle. Infine, i risultati, ottenuti presso l'Istituto per i Processi Chimico-Fisici della sezione di Messina del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IPCF-CNR), saranno analizzati e confrontati con la modellizzazione dello scattering elettromagnetico nel formalismo della matrice T.

## 5.2 Setup sperimentale

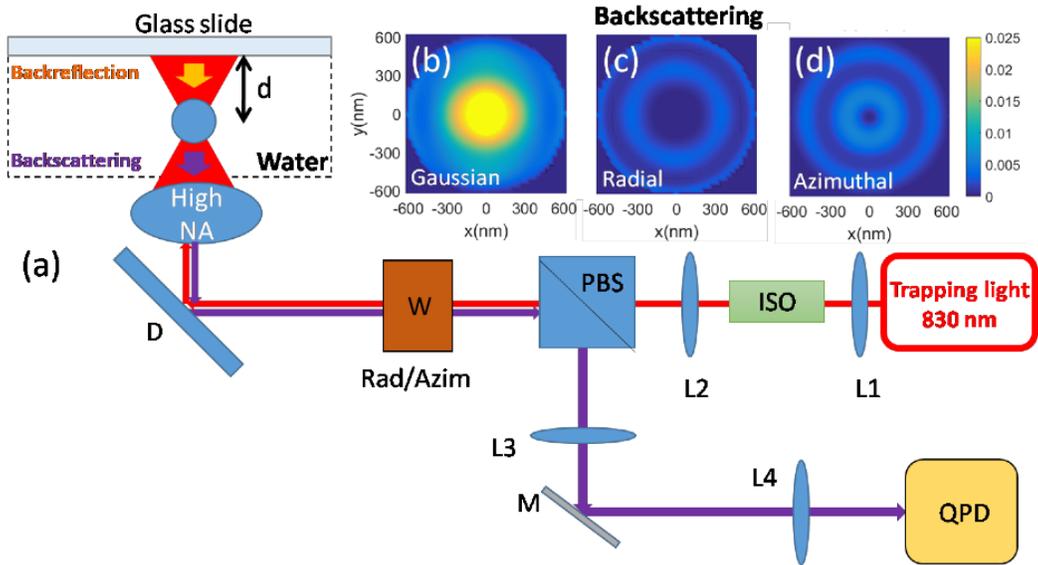


Figura 8: (a) Schema del setup sperimentale. Lenti L1, L2, L3, L4; ISO, isolatore ottico; PBS, beam splitter polarizzatore; W, lamina a quart'onda o polarizzatore radiale; D, specchio dicroico; M, specchio; QPD, fotodiode a quadrante. (b-d) Mappe di intensità in back-scattering calcolate per fasci gaussiani, radiali e azimutali, per una particella sferica di raggio  $2 \mu\text{m}$  in acqua, con parametri uguali a quelli dell'esperimento.

La configurazione del sistema sperimentale presente presso i laboratori dell'IPCF-CNR è costituito da un microscopio e un obiettivo ad alta apertura numerica, vedi figura 8. La radiazione intrappolante della pinzetta generata da un diodo laser  $\lambda = 830 \text{ nm}$  (Thorlabs DL8142-201, potenza massima 150 mW) è convogliata verso un primo telescopio (obiettivi L1 e L2 in Figura 8). Un isolatore ottico viene messo nella posizione del fuoco del telescopio, per evitare che la luce laser retro-riflessa entri nel diodo laser, alterandone il funzionamento e la stabilità. Dopo il telescopio, il raggio passa attraverso uno splitter  $p$ -polarizzante (PBS in Figura 8) e una lamina a quarto d'on-

da, se si desidera il raggio gaussiano, o un polarizzatore radiale se occorre invece un CVB. A questo punto, il raggio viene deflesso da uno specchio diecrico verso l'apertura focale posteriore dell'obiettivo immerso in olio del microscopio. Una goccia di  $10 \mu\text{L}$  di una dispersione acquosa di microsfere di polistirene di diametro  $2 \mu\text{m}$ , adeguatamente diluito per evitare intrappolamenti multipli, viene depositata su un vetrino standard da microscopio, sigillato da un copertura di vetro. Non viene utilizzato alcuno spessore, in modo che l'altezza totale della camera che si forma per azione capillare sia di circa  $10 \text{ } \mu\text{m}$ . Quando una singola particella viene intrappolata, la luce retrodiffusa viene raccolta dallo stesso obiettivo utilizzato per il trapping e, dopo aver attraversato ancora la lamina d'onda o il polarizzatore radiale, la componente  $s$ -polarizzata passa attraverso un secondo telescopio e viene raccolta da un fotodiodo a quadrante (QPD). Con un'adeguata calibrazione [4], i segnali di tensione QPD vengono convertiti nelle tracce 3D dello spostamento della particella nella trappola; inoltre, dal fitting delle funzioni di autocorrelazione di queste tracce con una singola legge di decadimento esponenziale [4] si può risalire alle costanti elastiche della trappola. La potenza  $P_{obj}$  all'obiettivo dipende dal tipo di raggio utilizzato per l'intrappolamento a causa dell'assorbimento da parte del polarizzatore radiale, dalla diversa forma del raggio e da piccole differenze nella riflessione tra polarizzazione  $s$  e  $p$  dell'ottica nel percorso del raggio. Il raggio gaussiano ha  $P_{obj} = 43 \text{ mW}$ , il raggio polarizzato radialmente ha  $P_{obj} = 23,4 \text{ mW}$  e il raggio polarizzato azimutalmente ha  $P_{obj} = 16,2 \text{ mW}$ .

### 5.3 Risultati

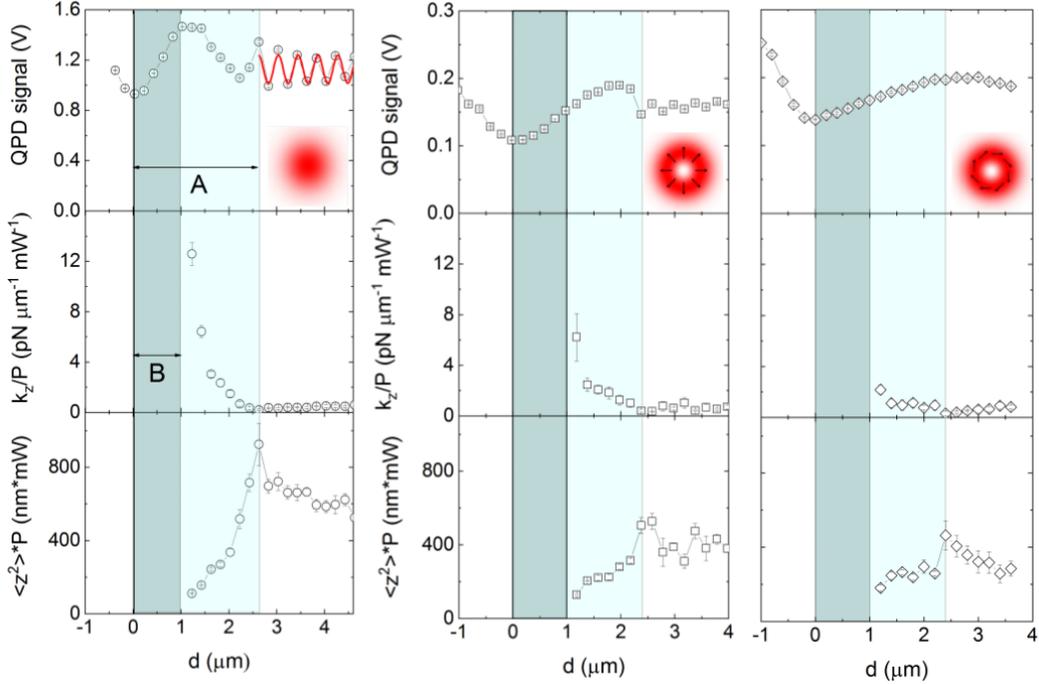


Figura 9: Grafici coi risultati sperimentali. (riga superiore) Segnali QPD in backscattering in funzione della distanza,  $d$ , per illuminazione gaussiana (colonna sinistra), radiale (colonna centrale) e azimutale (colonna destra) su una sfera di latex da  $2 \mu\text{m}$ . La modulazione del segnale QPD per il fascio gaussiano è evidenziata da un andamento sinusoidale che produce un periodo spaziale di  $415 \text{ nm}$ . (riga centrale) Costanti di forza misurate, normalizzate rispetto alla potenza,  $\kappa_z/P$ . (riga inferiore) Spostamento quadratico medio nella direzione assiale,  $\langle z^2 \rangle P$ . La normalizzazione rispetto a  $P$  consente un confronto diretto tra i tre di tipi di raggi. La regione A rappresenta le distanze alle quali le interazioni superficiali hanno una forte influenza sulla trappola. Nella regione B la particella viene spinta a contatto contro la superficie del vetro. [52]

Le forze ottiche che agiscono su una particella intrappolata possono essere calibrate studiando il suo moto browniano nel potenziale di intrappolamento.

In un regime *overdamped*, l'equazione di Langevin per una particella sferica

è [53]:

$$\frac{dx_i}{dt} = -\frac{K_i}{\gamma}x_i(t) + \chi_i(t)$$

dove  $k_i$  sono le costanti elastiche della trappola,  $\gamma$  è il coefficiente di frizione e  $\chi_i(t)$  uno spostamento casuale dovuto al moto browniano. Lontano dalla superficie,  $\gamma = 6\pi R\eta$ , con  $\eta$  la viscosità media e  $R$  il raggio della sfera. Le fluttuazioni della particella deviano il raggio di intrappolamento e quindi cambiano il pattern di luce retrodiffusa che arriva sul QPD. Per convertire i segnali di tensione  $V_i$  forniti da QPD in unità di lunghezza, è necessario eseguire una calibrazione. Nel nostro caso, utilizziamo le funzioni di autocorrelazione (ACF) dei segnali di tensione:

$$C_{ii}^V(\tau) = \beta_i^2 \langle x_i(t)x_i(t + \tau) \rangle = \beta_i^2 \frac{k_B T}{k_i} e^{-\omega_i \tau}$$

dove  $\omega_i = \frac{k_i}{\gamma}$  è la frequenza di decadimento della funzione ACF e  $\beta_i$  sono i fattori di calibrazione tensione / lunghezza. Pertanto, dal fitting delle ACF di tensione otteniamo le costanti elastiche della trappola  $k_i$  e i fattori di conversione  $\beta_i$  necessari per valutare le fluttuazioni delle particelle in unità di lunghezza.

Quando le misure di intrappolamento vengono eseguite vicino a una superficie, bisogna tener conto che l'idrodinamica ha un comportamento differente. In queste condizioni, il coefficiente di diffusione  $D$  di una sfera

è:

$$D(h) = \xi(h) \frac{k_B T}{\gamma}$$

dove  $h$  è la distanza tra il bordo della sfera e la superficie e  $\xi(h)$  è una correzione al valore di  $\gamma$  tenendo conto della diffusione "ostacolata" vicino alla superficie. In caso di movimenti assiali, il coefficiente  $\xi_z(h)$  è [44]:

$$\xi_z(h) = \frac{6h^2 + 2Rh}{6h^2 + 9Rh + 2R^2}$$

Pertanto, la presenza di una superficie aumenta  $\gamma$  e, di conseguenza, i fattori di calibrazione e le costanti elastiche della trappola devono essere calcolati di conseguenza.

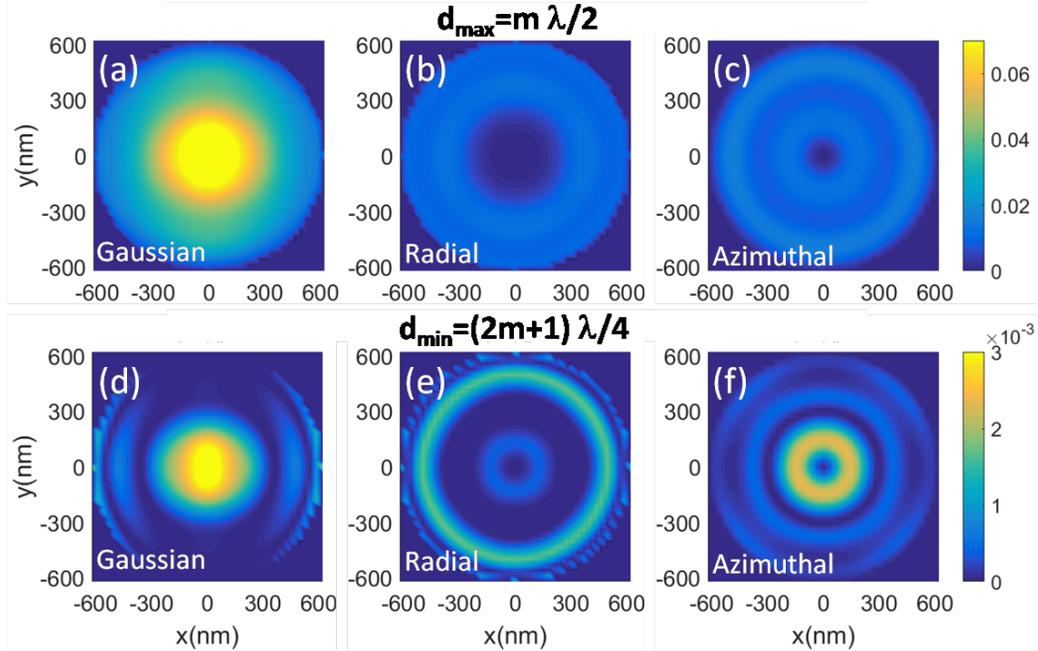


Figura 10: Mappe dell'intensità del segnale calcolate,  $I_S(x, y)$ , sul piano focale posteriore della lente della pinzetta ( $NA = 1.3$ ) pe un raggio Gaussiano (a, d), radiale (b, e) e azimutale (c, f). Le mappe sono calcolate tenendo conto dell'interferenza tra la luce riflessa e retrodiffusa per una particella di  $1 \mu\text{m}$  di raggio intrappolata in acqua con parametri uguali a quelli degli esperimenti. (a, b, c) Mappe di intensità del segnale ai massimi di interferenza, corrispondenti a una distanza della superficie della particella  $d_{\text{max}} = m\lambda/2$ . (d, e, f) Mappe di intensità nei minimi di interferenza corrispondenti a una distanza superficie-particella  $d_{\text{min}} = (2m + 1)\lambda/4$ . [52]

Per valutare l'effetto della riflettività sul segnale raccolto dal QPD e, di conseguenza, sulla valutazione delle costanti elastiche della trappola e sulle fluttuazioni della particella intrappolata, abbiamo effettuato una serie di misurazioni in cui, dopo aver intrappolato una sfera, la distanza  $d$  tra *beam waist* e la superficie riflettente viene progressivamente ridotta. In Figura 9 (riga superiore), sono mostrati i segnali assiali QPD ottenuti usando un raggio gaussiano (colonna sinistra) e raggi CVB polarizzati radialmente (co-

lonna centrale) o in direzione azimutale (colonna destra). Ogni punto viene ottenuto facendo la media su cinque misurazioni successive per ogni distanza  $d$ . Siamo partiti da circa  $d = 4 \mu\text{m}$  diminuendo la distanza con un passo di 200 nm. Il comportamento delle  $k_z$  (riga centrale) e le fluttuazioni delle particelle  $\langle z^2 \rangle$  (riga inferiore) suggeriscono la definizione di diversi regimi di intrappolamento al variare di  $d$ . Per grandi  $d$  fino a circa  $2,5 \mu\text{m}$  e con ogni tipo di trapping,  $k_z$  è approssimativamente costante, mentre  $\langle z^2 \rangle$  aumenta leggermente. Tuttavia, i corrispondenti segnali QPD assiali mostrano notevoli differenze. In effetti, il segnale ottenuto dal raggio gaussiano ha una chiara modulazione a 415 nm, che è solo metà della lunghezza d'onda di intrappolamento. Questo valore è coerente con l'interferenza (in aria) tra la luce retrodiffusa dalla particella intrappolata e la luce riflessa dalla superficie. L'altra possibile fonte di modulazione del segnale, cioè l'interferenza tra fascio incidente e riflesso, può essere esclusa qui perché la sfera ha un diametro maggiore della periodicità a mezza lunghezza d'onda (in acqua) delle posizioni della trappola [46]. Inoltre, se così fosse, le costanti della trappola avrebbero anch'esse un comportamento periodico [46], che non si osserva nelle nostre misurazioni. Ciò conferma che la particella non si muove fisicamente con un periodo di 415 nm, ma che il segnale periodico è solo una rilevazione spuria dovuta a interferenze, che potrebbe essere ridotto o eliminato. La modulazione del segnale viene notevolmente ridotta quando si intrappola con CVB polarizzato radialmente e completamente rimossa con polarizzazione azimutale. Questo risultato può essere attribuito alla forma

anulare “naturale” dei CVB, che ha lo stesso effetto del filtro in [41]. Inoltre, questa forma viene mantenuta, in fasci polarizzati azimutalmente, anche con focalizzazioni ad alta NA; questo potrebbe spiegare la completa rimozione della modulazione in queste condizioni. A mano a mano che ci si avvicina alla superficie si osserva un diverso regime in cui le interazioni superficiali influenzano fortemente la trappola (regione A in Fig. 9). In tutti e tre i casi le costanti elastiche della trappola aumentano e diminuiscono le fluttuazioni delle particelle. Ciò è dovuto al fatto che, avvicinandosi alla superficie, la diffusione diminuisce. Come già osservato, le pareti della camera ostacolano la diffusione, limitando le fluttuazioni delle particelle e, quindi, contribuiscono ad un confinamento più forte. A  $0 \leq d \leq 1 \mu\text{m}$  (regione B in Fig. 11) il segnale QPD diminuisce perché mentre il raggio può procedere in avanti, la particella non può proseguire a causa della barriera fisica della superficie di vetro. Pertanto, il volume di interazione tra fascio laser e particella diminuisce. In questa regione,  $h$  non è ben definito in media, quindi la correzione del coefficiente di frizione non può essere calcolata.

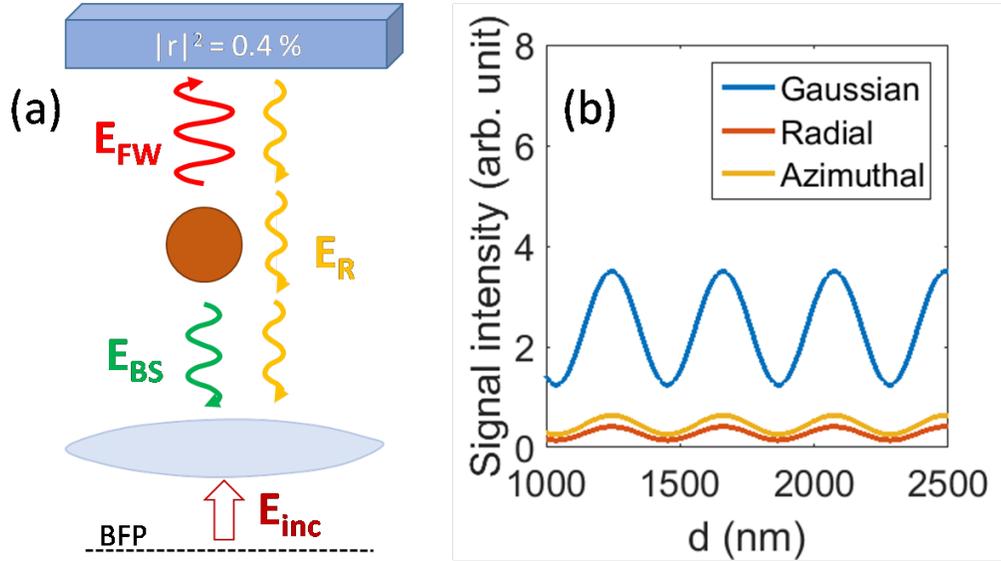


Figura 11: (a) Geometria dell'esperimento e campi considerati nel modello. Il campo totale retrodiffuso, che dipende dalla distanza, (contribuendo al segnale QPD) è una sovrapposizione del campo diffuso dalla particella,  $E_{BS}$  e il campo riflesso dalla superficie,  $E_R$ , che è una porzione del campo scatterato in forward,  $E_{FW}$ . (b) Segnale di backscattering calcolato in funzione della distanza,  $d$ , per illuminazione gaussiana, radiale e azimutale su una particella sferica da  $2 \mu\text{m}$  in acqua con parametri come negli esperimenti.[52]

Confrontiamo ora i risultati sperimentali con quelli teorici, calcolati dalla modellazione del sistema tramite il formalismo della matrice di transizione introdotto nei capitoli precedenti. Consideriamo un raggio laser con una lunghezza d'onda di  $\lambda = 830 \text{ nm}$  fortemente focalizzato da una lente obiettivo con apertura numerica  $NA = 1.3$  e una particella in latex,  $n_p = 1,57$ , di raggio  $R = 1 \mu\text{m}$  intrappolata in acqua,  $n_m = 1,33$ . A questo punto, dalla conoscenza delle ampiezze del campo incidente focalizzato attraverso la rappresentazione dello spettro angolare e della matrice  $T$  possiamo calcolare tutte le grandezze osservabili del problema di scattering come le sezioni d'urto e le ampiezze dei campi in forward e backscattering. Queste informazioni pos-

sono essere utilizzate per ricostruire le mappe di intensità di campo (vedi Fig. 10) nel piano focale posteriore  $(x, y)$  della lente obiettivo che negli esperimenti è misurata sul QPD. Abbiamo dunque la possibilità di indagare sulle prestazioni del sistema di detection utilizzato negli esperimenti di pinzette ottiche. La geometria del problema è illustrata in Fig. 11-a. Misuriamo sul piano focale posteriore (linea nera tratteggiata nella figura) l'interferenza tra la luce riflessa dall'interfaccia vetro-acqua,  $\mathbf{E}_R = E_0 \mathbf{A}_R = \mathbf{A}_{FW} r e^{i2kd}$ , risultante dalla riflessione della luce diffusa in avanti presa con lo sfasamento dovuto alla propagazione, e la luce retrodiffusa dalla particella,  $\mathbf{E}_{BS} = E_0 \mathbf{A}_{BS}$ . Pertanto, quando il centro della particella si trova a una distanza  $d$  dalla superficie, tale interferenza può essere espressa in termini di intensità normalizzata del segnale:

$$I_S = |\mathbf{A}_{FW} r e^{i2kd} + \mathbf{A}_{BS}|^2 = |r|^2 A_{FW}^2 + A_{BS}^2 + 2\Re\{\mathbf{A}_{FW} \mathbf{A}_{BS}^* r e^{i2kd}\}$$

dove  $\mathbf{A}_{FW}$  e  $\mathbf{A}_{BS}$  sono le ampiezze del segnale scatterato in avanti e indietro,  $r$  è il coefficiente di riflessione della superficie (per l'interfaccia vetro-acqua  $|r|^2 = 0.4\%$ ), e  $k$  è il vettore d'onda. La figura 10 mostra le mappe di intensità calcolate per raggi incidenti gaussiani (a, d), radiali (b, e) e azimutali (c, f) con parametri uguali a quelli degli esperimenti e per una particella intrappolata di  $1 \mu\text{m}$  di raggio. Le mappe sono fortemente modulate dalla distanza superficie-particella. Le mappe in Fig. 10 (a, b, c) corrispondono al massimo dell'interferenza che si verifica a  $d_{\max} = m\lambda/2$ .

Mentre le mappe in Fig. 10 (d, e, f) corrispondono al minimo di interferenza che si verifica a  $d_{\min} = (2m + 1)\lambda/4$ . Dalle mappe in Fig. 10 possiamo ricostruire come l'intensità e il suo integrale variano con la distanza superficie-particella,  $d$ , sul piano focale posteriore. Calcoliamo allora il segnale integrato [38],  $\int_S I_S(x, y) dx dy$ , su una superficie  $S$  limitata a una porzione quadrata e centrata con una dimensione di circa 600 nm per modellizzare l'andamento del segnale misurato sul fotodiodo. Il risultato, mostrato in Fig. 11-b per i tre tipi di raggi, è un segnale cosinusoidale con minimi trovati a  $d_{\min} = (2m + 1)\lambda/4 > R$  e massimi a  $d_{\max} = m\lambda/2 > R$ , dove  $R$  è il raggio della sfera e  $m$  è un numero intero. La modulazione calcolata per il raggio gaussiano è circa sei volte maggiore rispetto ai CVB. Ciò coincide abbastanza bene con la riduzione della modulazione osservata negli esperimenti. Come nel caso della retrodiffusione, una modulazione periodica nel segnale si osserva anche quando si analizza la luce scatterata in avanti dalla trappola. Mentre la modulazione si osserva chiaramente con particelle sferiche [54], è importante notare che questo non è necessariamente vero nel caso di altre geometrie. In particolare, è stato recentemente dimostrato che intrappolando particelle cilindriche, si nota un'attenuazione della modulazione e un segnale più piatto avvicinandosi all'interfaccia [25]. Questo risultato spinge verso l'utilizzo di particelle cilindriche come sonde topografiche in microscopia a forza fotonica. Le particelle cilindriche possono essere intrappolate stabilmente con il loro asse perpendicolare al campione, possono presentare una punta acuminata e la loro posizione assiale può essere misurata con preci-

sione anche in prossimità della superficie [25]. Queste proprietà, simile a quelli delle punte utilizzate nella microscopia a forza atomica, fanno sì che le particelle cilindriche siano sonde eccezionalmente adatte per questo tipo di microscopia.

## 6 Raffreddamento laser attivo di nanoparticelle levitate otticamente

### 6.1 Introduzione

Uno dei concetti base di questo capitolo è quello di *raffreddamento laser attivo*. A differenza di una particella intrappolata in una cavità Fabry-Perot, che si "auto-raffredda" per via dell'effetto Doppler, in un sistema *attivo*, la potenza del laser è modulata a seconda della posizione e della velocità della particella, per poter ridurre la temperatura del centro di massa (CM)[55]. A questo punto, lo studio del comportamento di una particella Browniana nel potenziale di una pinzetta ottica in un gas rarefatto, su cui è acceso un sistema di *active cooling*, è legato direttamente a questioni del tipo: a partire da quali condizioni possiamo essere certi di vedere comportamenti quantistici su oggetti mesoscopici?[56] In fatti questi sistemi ci permettono di influenzare la temperatura del centro di massa delle nanoparticelle intrappolate agendo su parametri macroscopici. La crescente sensibilità nella misura di posizione e velocità di oggetti nanoscopici ha consentito lo sviluppo di questo campo. [57]

### 6.2 Raffreddamento laser attivo su una sfera

A questo punto è utile spendere qualche parola sulle grandezze fisiche che caratterizzano la dinamica del sistema, ossia il rumore termico, la resistenza

del fluido e la forze esterne deterministiche (se presenti)[58]. Quest'ultima, nel nostro caso, consiste nella forza della pinzetta ottica e nel sistema di feedback (FB) che approfondiremo più avanti. Essendo all'equilibrio termico, possiamo sfruttare il teorema di fluttuazione-dissipazione, che nella sua forma più semplice:

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}$$

è un collegamento tra le prime due quantità, ossia l'intensità della fluttuazione  $D$  e il rate di dissipazione dell'energia  $\gamma$ . Il coefficiente di diffusione può essere definito sia per il moto traslazionale che per quello rotazionale.[2] Inoltre, per particelle simmetriche il coefficiente di diffusione (e quindi anche il coefficiente di frizione) è uguale per tutti i gradi di libertà.

La prima cosa da fare è implementare il calcolo del coefficiente di frizione  $\gamma$ , definito nel capitolo precedente, come funzione della pressione, così da poter poi studiare cosa accade alla temperatura del CM della particella al variare della pressione dell'ambiente. La relazione usata è quella relata al numero di Knudsen, cioè il rapporto tra la dimensione tipica della particella (per esempio, il suo raggio) e il libero cammino medio delle particelle che compongono l'*environment* (aria)[59, 60]:

$$\gamma_{RG} = 6\pi\eta R \frac{0.619}{0.619 + Kn} (1 + c_K) \quad (8)$$

dove  $c_K = 0.31Kn/(0.785 + 1.152Kn + Kn^2)$ ,  $\eta$  è la viscosità dinamica dell'aria e  $Kn = \lambda_{mfp}/R$  è il numero di Knudsen in termini di  $\lambda_{mfp}$ , il libero

cammino medio delle molecole d'aria. La fig. 12 mostra il profilo di  $\gamma_{RG}$  al variare della pressione.

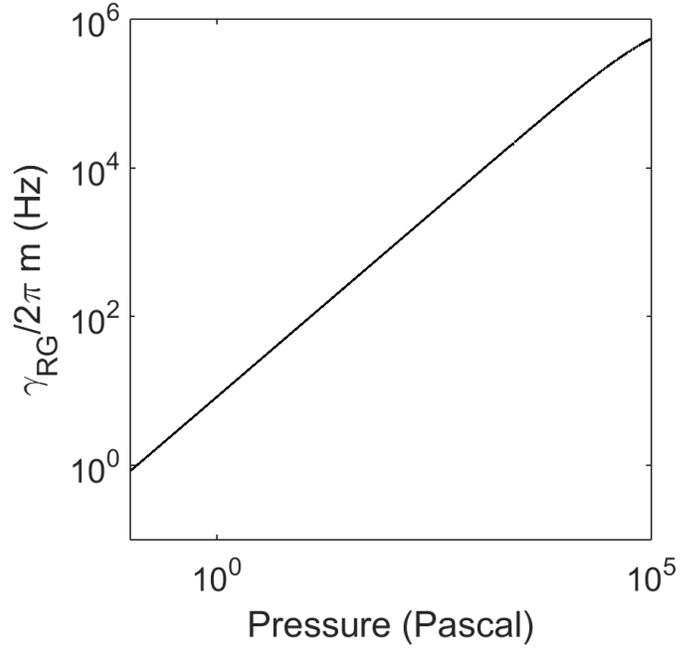


Figura 12: Coefficiente di frizione calcolato in funzione della pressione del gas utilizzando l'eq.8: il rapporto  $\gamma_{RG}/mass$  diminuisce linearmente con la pressione del gas.

Il prossimo passaggio è quello di scrivere le equazioni del moto per ogni grado di libertà traslazionale. Queste equazioni devono tenere conto che: il termine inerziale gioca un ruolo importante, la particella è soggetta alla forza della pinzetta ottica, è attivo il sistema di FB. La soluzione alle differenze finite ha la forma:

$$r_i = \frac{2 + \Delta t(\gamma_{RG}/m)}{1 + \Delta t(\gamma_{RG}/m)} r_{i-1} - \frac{1}{1 + \Delta t(\gamma_{RG}/m)} r_{i-2}$$

$$+ \frac{\sqrt{2k_B T \gamma_{RG}}}{m(1 + \Delta t(\gamma_{RG}/m))} dt^{3/2} w_i + \frac{dt^2}{m(1 + \Delta t(\gamma_{RG}/m))} F_{RAY} (1 + FeedBack)$$

Dove  $w_i$  è l'i-esima componente di una serie di numeri random Gaussiani e  $w_i \sqrt{2k_B T \gamma_{RG} / \Delta t}$  è il termine di *rumore bianco*, che tiene conto della fluttuazioni termiche [61]. Poi  $k_B$  è la costante di Boltzmann,  $m$  è la massa della particella,  $T$  la temperatura assoluta,  $\Delta t$  lo step temporale della simulazione e  $F_{RAY}$  la forza ottica. Il termine di FB simula la modulazione della potenza in funzione della posizione e della velocità della particella, pesata dalla costante FB  $\beta_{FB}$ :

$$FeedBack = \beta_{FB} \frac{r v_r}{\langle r \rangle_{\beta_{FB}=0} \langle v_r \rangle_{\beta_{FB}=0}} F_{RAY}$$

Un altro punto fondamentale è che il FB è uguale per tutti e tre i gradi di libertà: abbiamo scelto di modulare la potenza misurando posizione e velocità sull'asse x.

### 6.2.1 Step temporale della simulazione e tempo caratteristico

Le equazioni del moto di particella Browniana libera non hanno un tempo caratteristico, hanno soluzioni comparabili per qualsiasi scala temporale [61]. Nel caso inerziale, la transizione da un regime balistico ad uno diffusivo avviene in tempi dell'ordine di  $\tau_m = m/\gamma$ . Nel caso in cui la particella sia soggetta a potenziali esterni, possiamo considerarla intrappolata in un tempo dell'ordine  $\tau_{ot} = \gamma/k$ . Se il sistema FB è attivo, nonostante queste

considerazioni rimangono valide, lo step temporale da scegliere è limitato dal termine  $\Delta t^2/m$ .

### 6.2.2 Forze nel formalismo della matrice-T

Per calcolare il valore come compare nelle equazioni della simulazione, occorre prima determinare le condizioni ottiche del sistema, scegliere quindi gli indici di rifrazione, le lenti e il laser. Una volta scelti questi parametri, utilizziamo il formalismo della matrice-T per calcolare le forze ottiche su una griglia centrata nel fuoco della lente, che è la regione spaziale in cui si svilupperà la dinamica [1]. A questo punto potrà partire la simulazione e ad ogni passo, verrà ricercata la cella della griglia in cui si trova il CM della particella e il valore della forza sarà calcolato linearizzando per ogni grado di libertà.

## 6.3 Risultati

Il risultato principale della simulazione sono le tracce, cioè le posizioni del CM al variare del tempo. Cosa possiamo dire della loro forma? Mentre a pressione ambiente il moto è dominato dal termine viscoso, il termine inerziale domina per pressioni di pochi Pascal e il moto diventa balistico, quindi ci aspettiamo un profilo sinusoidale. [62] Dalla loro analisi statistica possiamo ottenere dei risultati interessanti (figura 13).

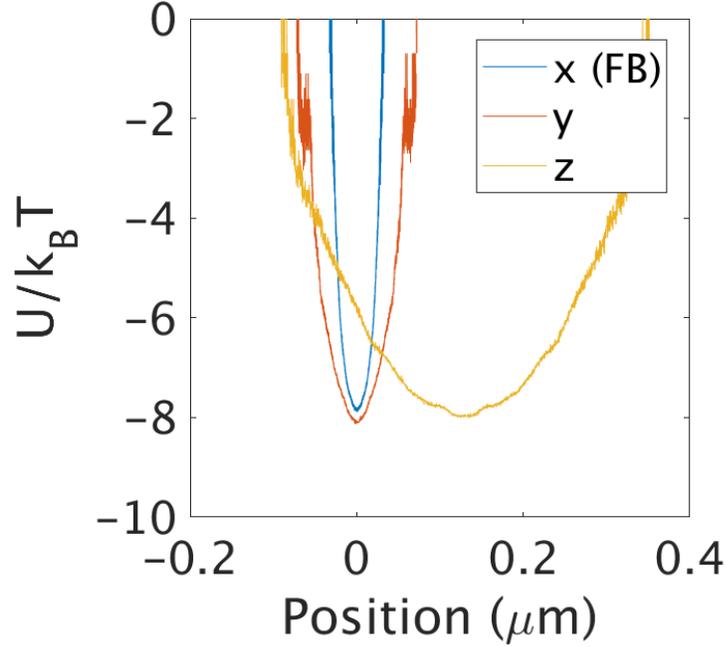


Figura 13: La forma del potenziale ricostruita a partire dalle tracce sui tre assi. Il minimo delle curve è alla posizione di equilibrio della trappola e coincide con il fuoco nominale della lente. La posizione di equilibrio lungo  $z$  è spostata rispetto al fuoco a causa del contributo della forza di scattering. La larghezza delle curve è relata alla trap stiffness, collegata a sua volta alla potenza del laser.

Calcolando la forma del potenziale, notiamo che questo è più stretto sul grado di libertà su cui è attivo il FB. Un risultato simile si trova dallo studio del *mean-square displacement* (figura 14).

Anche l'analisi dello spettro di potenza (PSD) è molto interessante (figura 15). Come dimostrato in [62] (eq.4), lo spettro di potenza di una particella Browniana intrappolata otticamente ha una forma lorentziana, con un picco alla frequenza di intrappolamento. Inoltre, può essere dimostrato che l'area sotto il picco è proporzionale a  $T_{CM}$ . Quindi il sistema FB incrementa la

larghezza e abbassa l'ampiezza della lorentziana.

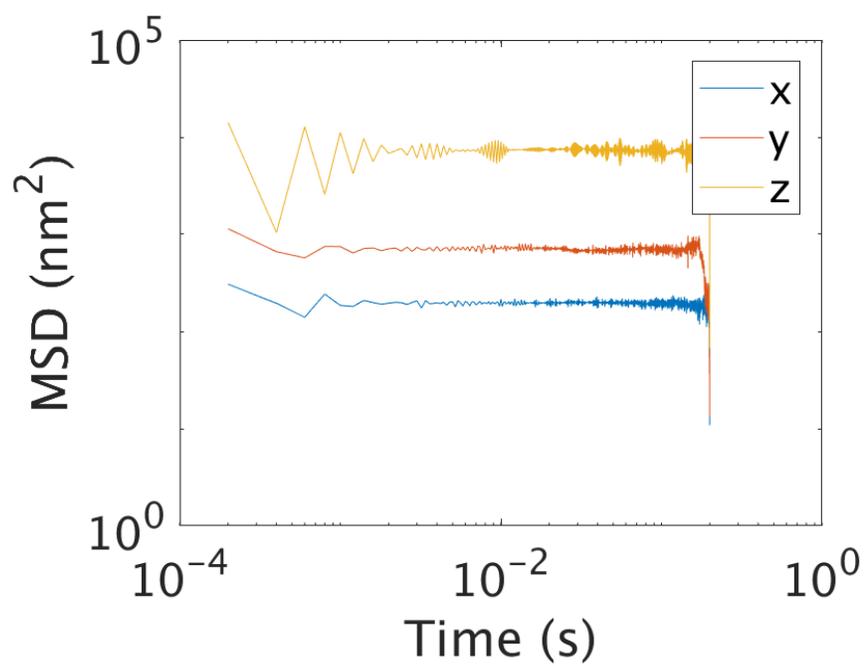


Figura 14: MSD per i tre gradi di libertà. A differenza della diffusione libera, nel caso sia acceso il potenziale della pinzetta questa grandezza presenta un plateau che dipende dalle  $\kappa_i$

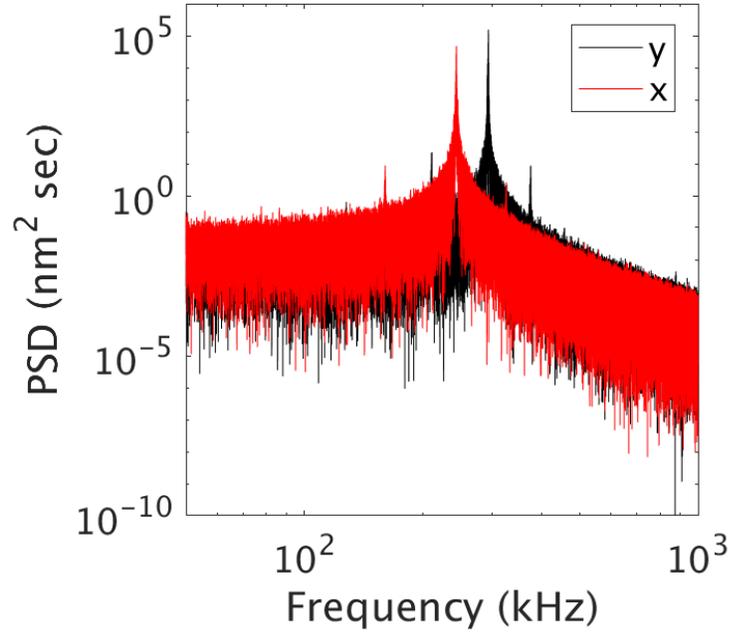


Figura 15: PSD calcolato per il moto lungo x (FB attivo) e y. L'area sotto la curva è proporzionale a  $T_{CM}$ .

Dalle tracce possiamo facilmente trovare le velocità e vedere cosa succede nello spazio delle fasi. Plottando la velocità in funzione della posizione (figura 16) troveremo delle curve del tipo Lissajous e l'ampiezza della curva più "fredda" sarà minore delle altre. A questo punto, conoscendo le velocità e sfruttando il teorema di equipartizione dell'energia, possiamo calcolare la temperatura del CM. Per avere un confronto sperimentale ci mettiamo nelle stesse condizioni del [62], e infine confrontiamo i risultati (figura 17).

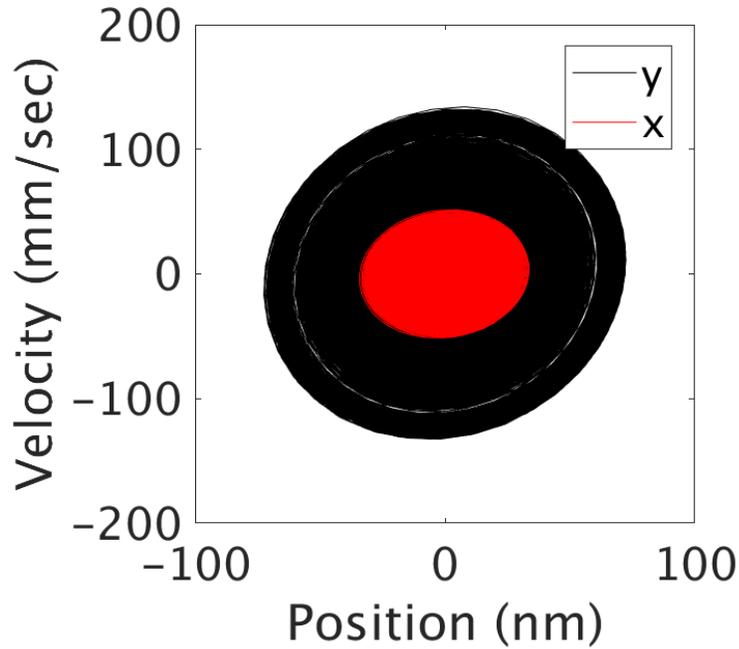


Figura 16: Tracce nello spazio delle fasi per il moto lungo x (FB attivo) e y. L'ampiezza delle curve è proporzionale a  $T_{CM}$ .

L'ottimo accordo tra dati teorici e sperimentali mostra che il formalismo della matrice  $T$  ci permette di modellizzare il comportamento statistico di una particella sferica intrappolata da una pinzetta ottica all'interno di un gas rarefatto. Questo di fatto ci mette davanti alla possibilità di analizzare tutta una serie di possibilità, cambiando per esempio l'oggetto intrappolato, nella sua forma (ellissoide, ..) o nelle sue proprietà ottiche (chiralità, nanoshell, ..), in modo da applicare questo tipo di approccio a diversi ambiti di interesse tecnologico.

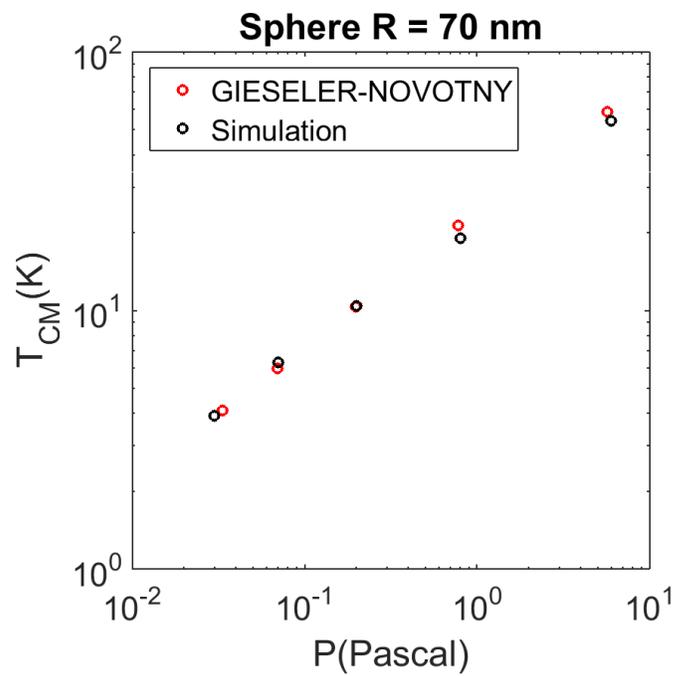


Figura 17: Temperatura calcolata lungo l'asse x, in funzione della pressione del gas. Confronto fra i risultati della simulazione e le misure di Geiseler et al. [62]

## 7 Modellizzazione dello scattering da sistemi di nanofibre polimeriche

### 7.1 Introduzione

Ogni giorno prodotti deperibili avariati, come cibo, cosmetici e farmaci esposti a temperature inadeguate, possono causare seri problemi alla salute di tutti noi, con rischi che vanno dall'intossicazione alimentare, al "depotenziamento" di vaccini sensibili alla temperatura. Per questi motivi, è importante sviluppare degli indicatori ad alte prestazioni e basso costo, basati su materiali conformi alle esigenze che abbiano un continuo e irreversibile cambiamento delle loro proprietà fisico-chimiche a seconda del tempo e della temperatura. Negli ultimi tempi sono stati messi a punto dei sistemi che si sono dimostrati degli ottimi indicatori, basati su tessuti non organici nano-strutturati (nanofibre), di cui è possibile "codificare" la loro temperatura di transizione vetrosa ed avere una risposta ottica dipendente dallo stato fisico della nanofibra, a sua volta dipendente dal tempo e dalla temperatura [63].

## 7.2 Risultati

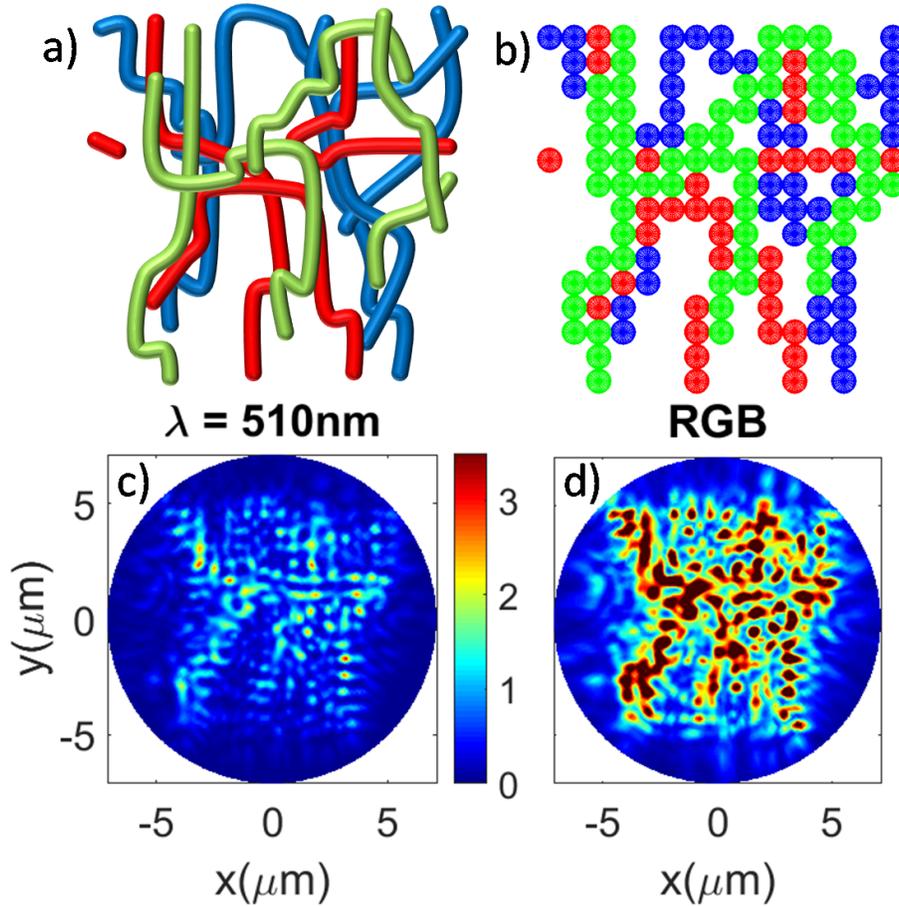


Figura 18: A. Schema della struttura delle nanofibre utilizzate per i calcoli. Per imitare la struttura morfologica del tessuto della fibra, nel piano xy viene considerata un'area di  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  e tre strati di fibre sono posizionati lungo la direzione assiale (z) con spessore totale  $2,1 \mu\text{m}$  (le nanofibre verdi sono relative al primo strato, quelle rosse al secondo strato e quelle blu al terzo). Il diametro medio della fibra ( $700 \text{ nm}$ ) è uguale al valore misurato al SEM. B. Vista sul piano (x-y) della struttura del cluster di sfere utilizzato per calcolare le proprietà di scattering. Ogni filamento di polimero è schematizzato come un cluster lineare con subunità sferiche da  $700 \text{ nm}$ . C. Intensità della radiazione in backscattering a  $\lambda = 510 \text{ nm}$ , calcolata come rapporto tra il campo retrodiffuso ( $E_S$ ) e quello incidente ( $E_0$ ). La mappa si ottiene considerando un'illuminazione ad onda piana con ampiezza unitaria che si propaga perpendicolarmente alle fibre (cioè lungo l'asse z), facendo una media sulla polarizzazione, e viene calcolata a circa  $1 \mu\text{m}$  di distanza dal primo strato della struttura. D. Mappa di intensità RGB ottenuta come la somma delle mappe di backscattering calcolate a lunghezze d'onda corrispondenti al rosso ( $\lambda = 600 \text{ nm}$ ), verde ( $530 \text{ nm}$ ) e blu ( $450 \text{ nm}$ ). [63]

Le proprietà di diffusione della luce da fibre nanometriche può essere modellizzata schematizzando ciascun filamento polimerico come un aggregato lineare di cluster di particelle con subunità sferiche di 700 nm diametro (corrispondente al diametro medio della fibra) e studiarne poi le proprietà di scattering tramite il formalismo della matrice T introdotto nella sezione 2.8. Per imitare la morfologia casuale della superficie fibrosa, consideriamo tre strati di fibre distribuiti lungo la direzione dello spessore (asse z nella fig.18). La struttura del modello è schematizzata nella figura 18-a, b in cui i cluster verdi, rossi e blu rappresentano i filamenti nel primo, secondo e terzo strato, rispettivamente. La mappa d'intensità di backscattering a  $\lambda = 510$  nm (data dal rapporto al quadrato del campo scatterato e del campo incidente,  $|E_s/E_0|^2$ ) si ottiene considerando come illuminazione incidente un'onda piana con ampiezza unitaria che si propaga perpendicolarmente alla struttura (cioè, lungo la direzione z) e calcolando una media sulla polarizzazione, a 1  $\mu\text{m}$  di distanza dal primo strato della struttura (Figura 18-c).

Un parametro di fondamentale importanza che fornisce informazioni quantitative sulla luce retrodiffusa è il valore dell'albedo,  $A = C_{scat}/C_{ext}$ , definito come il rapporto tra le sezioni d'urto di scattering,  $C_{scat}$  ed estinzione,  $C_{ext}$ . I calcoli danno come risultato un albedo di circa  $A_{510} = 0,73$  a  $\lambda = 510$  nm, che è un ordine di grandezza superiore alla riflettività di un film continuo di SU-8 calcolato dai coefficienti di Fresnel a incidenza normale (0,06). Per valutare se questo comportamento ha validità generale per la luce ambientale, determiniamo le mappe di retrodiffusione a lunghezze d'onda corrispondenti

allo standard RGB, 450 nm, 530 nm e 600 nm. Nella Figura 18-d mostriamo la mappa dell'intensità del backscattering ottenuta come somma dei componenti alle tre lunghezze d'onda. Da notare che l'incremento dell'intensità del campo scatterato porta ad un albedo medio,  $A_{RGB} = 0,733$ . Inoltre, quando le fibre raggiungono la temperatura di fusione, scopriamo che i valori di albedo diminuiscono drasticamente e si avvicinano a quelli dei film SU-8.

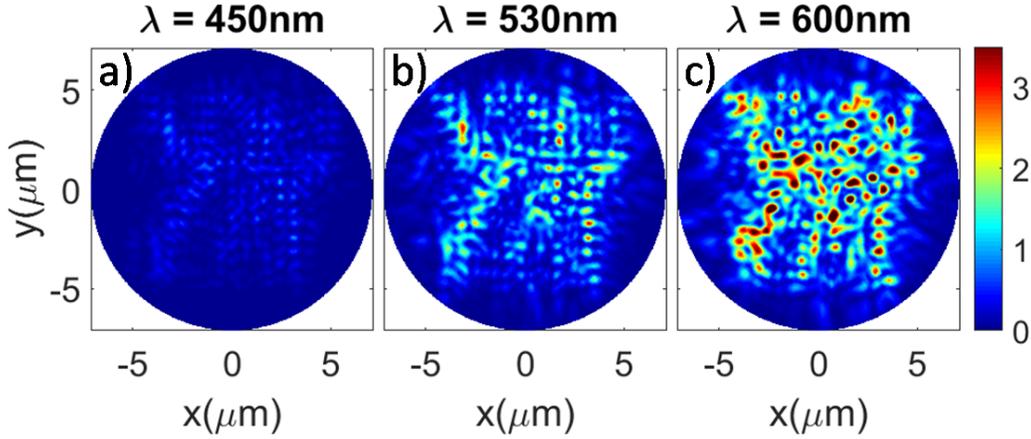


Figura 19: Mappe di intensità di backscattering alle lunghezze d'onda di riferimento RGB (450 nm, 530 nm, 600 nm). Le mappe di intensità del campo sono calcolate considerando l'illuminazione di un'onda piana con ampiezza unitaria che incide perpendicolarmente sulla struttura, come in figura 18. Le mappe sono ottenute facendo la media sugli stati di polarizzazione e sono calcolate a circa  $1 \mu\text{m}$  di distanza dal primo strato della struttura. Il valore di albedo corrispondente per le tre diverse lunghezze d'onda è  $A_{450} = 0,69$ ,  $A_{530} = 0,74$ ,  $A_{600} = 0,77$ .

### 7.3 Libero cammino medio di scattering e lunghezza di trasporto.

Il formalismo della matrice T ci permette di studiare le proprietà di trasporto dei fotoni all'interno del campione. Queste sono caratterizzate da due scale

di lunghezza [64]. La prima è il libero cammino medio di scattering,  $l_s$ , che rappresenta la distanza di propagazione libera tra due eventi di scattering [65] e può essere calcolato dalla densità media delle subunità dei cluster,  $N = 0,51\mu m^{-3}$  nel nostro caso, e dalla sezione d'urto di scattering della subunità sferica a  $\lambda = 510$  nm,  $\sigma_{scat} = 1,6\mu m^2$ . Quindi, per le nostre strutture abbiamo che  $l_s = 1/N\sigma_{scat} = 1,2\mu m$ . La seconda lunghezza è il percorso libero medio di trasporto,  $l^*$ , ossia la distanza entro la quale la direzione di propagazione del fotone può essere considerata casuale. Questa quantità viene calcolata considerando il parametro di anisotropia della subunità,  $g = \langle \cos \theta \rangle$ , dove  $\theta$  è l'angolo di diffusione, e la relazione di similarità,  $l^* = l_s/(1 - g)$ . Per le nostre strutture otteniamo  $g = 0,65$  e la lunghezza di trasporto tipica è  $l^* = 3,4\mu m$ .

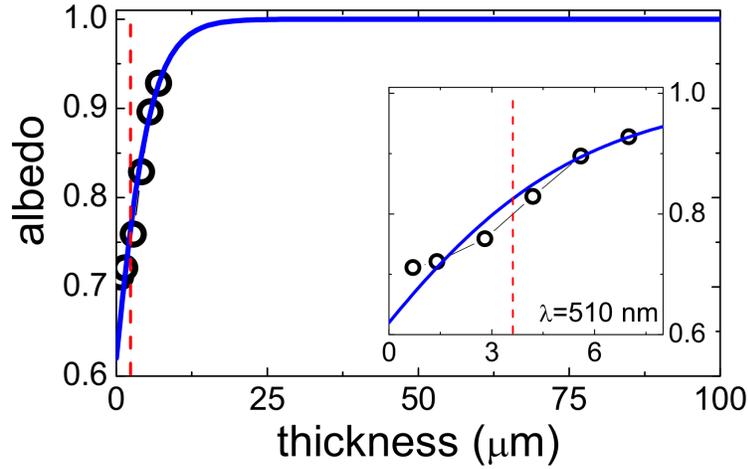


Figura 20: Albedo calcolato tramite il formalismo della matrice T (cerchi neri) a  $\lambda = 510nm$  in funzione dello spessore della fibra. Per le strutture non assorbenti, come le nanofibre, l'albedo si avvicina al valore asintotico di  $A = 1$  per spessori maggiori della lunghezza di trasporto che nel nostro caso assume il valore di  $l^* = 3,4\mu m$  (linee rosse tratteggiate) calcolato dal relazione di somiglianza. La linea blu rappresenta un modello semplice dell'albedo basato sul decadimento dell'estinzione di Lambert-Beer (vedi testo) dove  $l^* = 3,4\mu m$  e l'albedo per il primo strato è fissato al valore calcolato dalla matrice T in modo che  $A_0 = 0,668$ . L'inserto è uno "zoom" a piccoli spessori che mostra il buon accordo del modello con i valori di albedo calcolati con la matrice T.

A questo punto possiamo calcolare l'albedo a  $\lambda = 510nm$  al variare dello spessore del cluster. I risultati del calcolo tramite la matrice T per ogni cluster sono mostrati in figura 20 come dei cerchi neri. Campioni più spessi producono un albedo che aumenta verso il valore di saturazione di  $A = 1$ , ossia luce totalmente diffusa. Seguendo l'approccio dato da Mishchenko et al. [66], un semplice modello utilizzabile per studiare la dipendenza dal-

l'albedo dallo spessore del campione consiste nel considerare che l'estinzione vari seguendo la relazione di Lambert-Beer. Possiamo infatti considerare una dipendenza sigmoidea  $A(x) = A_0 \exp(x/l^*) / [1 - A_0 + A_0 \exp(x/l^*)]$ , dove l'intercetta a spessore zero,  $A_0 = 0.668$ , è scelta in modo da essere simile al valore calcolato tramite matrice T per il singolo strato (con spessore  $0,7 \mu m$ ) ( $A_1 = 0,71$ ) e  $l^* = l_s / (1 - g) = 3,4 \mu m$  (mostrato come una linea tratteggiata in figura 20) è la lunghezza di trasporto ottenuta dalla relazione di similarità discussa sopra. I risultati calcolati utilizzando questo modello sono rappresentati dalla linea blu nella figura 20 e sono in buon accordo con i valori calcolati tramite matrice T. Pertanto, a questa lunghezza d'onda, la luce è altamente scatterata entro pochi micron di propagazione nel campione e per uno spessore maggiore di  $15 \mu m$  l'albedo è vicino al valore di saturazione di  $A = 1$ .

L'insieme di questi risultati conferma in pieno la potenza di questa nuova generazione di indicatori. Una volta programmata otticamente la temperatura di transizione vetrosa di uno strato di materiale fibroso, la sua risposta ottica alla luce ambientale può essere di conseguenza ingegnerizzata in modo da avere delle vere e proprie etichette intelligenti, leggere, flessibili ed economiche.

## 8 Conclusioni

In questo lavoro si sono studiate diverse applicazioni dello scattering elettromagnetico nel formalismo della matrice di transizione ad una serie di sistemi molto interessanti dal punto di vista fondamentale e tecnologico. Una volta discussi in dettaglio gli strumenti teorici necessari ad una sua modellizzazione all'interno di questo formalismo e il funzionamento di una pinzetta ottica, abbiamo analizzato tre situazioni ben precise. La prima ha riguardato la descrizione di una pinzetta ottica chirale. In particolare, abbiamo dimostrato che se un materiale è otticamente attivo presenterà un risposta optomeccanica diversa a seconda della sua chiralità. Questi risultati rappresentano un punto di partenza per situazioni più complesse, come particelle non sferiche o campi superchirali, e più in generale ci danno la possibilità di analizzare nel dettaglio tutta una classe di studi giroscopici. Nel capitolo 5 si è studiato il comportamento di un oggetto intrappolato otticamente nelle vicinanze di una superficie, nel caso in cui la radiazione utilizzata siano fasci vettoriali cilindrici. Abbiamo dimostrato che in queste condizioni si ha una significativa riduzione dell'interferenza della luce retrodiffusa e retro-riflessa e quindi un netto miglioramento nella qualità del segnale rilevato da un microscopio a forza fotonica. Questo apre nuove prospettive in questo campo di misura, principalmente nell'ambito della materia soffice e della biologia. Nel capitolo 6 abbiamo visto come sia possibile utilizzare una pinzetta ottica per “raffreddare” il centro di massa di una particella sino a temperature dell'ordine di

qualche Kelvin, con un ottimo accordo tra misure sperimentali e dati teorici. Su questo fronte sono necessarie ulteriori ricerche per chiarire quale sia, ad esempio, la relazione formale che lega la temperatura del centro di massa agli altri parametri della trappola o del mezzo. Questi risultati ci consentono di espandere questo approccio ad oggetti non sferici, core-shell, con size-parameter e indice di rifrazione arbitrari e particelle otticamente attive. Nel capitolo 7, abbiamo infine utilizzato l'approccio della matrice  $T$  per studiare lo scattering di luce di un'onda piana che incide su un sistema di nanofibre polimeriche elettrofilate. Questo ultimo lavoro presenta diversi spunti estremamente interessanti per le sue ricadute applicative. Infatti, se da un lato ci permette di studiare formalmente il funzionamento di un sensore tempo-temperatura di ultima generazione, dall'altra ci fornisce un'ulteriore prova della potenza e dell'elasticità del formalismo della matrice di transizione per la soluzione di problemi di scattering elettromagnetico.

## Riferimenti bibliografici

- [1] F. Borghese, P. Denti, and R. Saija. *Scattering from Model Nonspherical Particles*. Springer, Berlin, 2007.
- [2] P. H. Jones, O. M. Maragò, and G. Volpe. *Optical tweezers: Principles and applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 2015.
- [3] A. Ashkin. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 24:156, 1970.
- [4] Paolo Polimeno, Alessandro Magazzù, Maria Antonia Iatì, Francesco Patti, Rosalba Saija, Cristian Degli Esposti Boschi, Maria Grazia Donato, Pietro Giuseppe Gucciardi, Philip H. Jones, Giovanni Volpe, and Onofrio Maria Maragò. Optical tweezers and their applications. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 218:131–150, 2018.
- [5] D. Jackson. *Classical Electrodynamics; 3rd edition*. Wiley, New York, NY, 1999.
- [6] P.C. Waterman. Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering. *Phys. Rev. D*, 3(4):825, 1971.
- [7] F. Borghese, P. Denti, R. Saija, and M. A. Iatì. Optical trapping of nonspherical particles in the T-matrix formalism. *Opt. Express*, 15:11984–11998, 2007.

- [8] M. I. Mishchenko. Radiation force caused by scattering, absorption, and emission of light by nonspherical particles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 70:811–816, 2001.
- [9] Susan E Skelton, Marios Sergides, Gianluca Memoli, Onofrio M Maragó, and Philip H Jones. Trapping and deformation of microbubbles in a dual-beam fibre-optic trap. *Journal of Optics*, 14(7):075706, 2012.
- [10] D. Van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Wiley, New York, NY, 1957.
- [11] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [12] Henry. Eyring, Han-Chung. Liu, and Dennis. Caldwell. Optical rotatory dispersion and circular dichroism. *Chemical Reviews*, 68(5):525–540, 1968.
- [13] Giovanni Pellegrini, Marco Finazzi, Michele Celebrano, Lamberto Duò, and Paolo Biagioni. Chiral surface waves for enhanced circular dichroism. *Physical Review B*, 95(24):241402, 2017.
- [14] A Lakhtakia, VV Varadan, and VK Varadan. *Time-Harmonic Electromagnetic Fields in Chiral Media*. Springer, 1989.
- [15] F. Patti, R. Saija, P. Denti, G. Pellegrini, P. Biagioni, M.A. Iatì, and O.M. Maragò. Chiral optical tweezers for optically active particles in

- the t-matrix formalism. *Scientific Reports*, volume 9, Article number: 29, 2019.
- [16] Craig F Bohren and Donald R Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1998.
- [17] Raymond Luebbers, H Scott Langdon, Forrest Hunsberger, Craig F Bohren, and Shoko Yoshikawa. Calculation and measurement of the effective chirality parameter of a composite chiral material over a wide frequency band. *IEEE transactions on antennas and propagation*, 43(2):123–130, 1995.
- [18] A. Ashkin, J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm, and S. Chu. Observation of a single-beam gradient optical trap for dielectric particles. *Opt. Lett.*, 11:288, 1986.
- [19] A. Ashkin and J. M. Dziedzic. Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria. *Science*, 235:1517–1520, 1987.
- [20] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, and T. Yamane. Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams. *Nature*, 330:769–771, 1987.
- [21] Arthur Ashkin. Facts – 2018. nobelprize.org. nobel media ab 2020. sat. 25 apr 2020. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2018/ashkin/facts/>>.

- [22] O. M. Maragò, P. H. Jones, F. Bonaccorso, V. Scardaci, P. G. Gucciar-  
di, A. G. Rozhin, and A. C. Ferrari. Femtonewton force sensing with  
optically trapped nanotubes. *Nano Lett.*, 8:3211–3216, 2008.
- [23] Maurizio Righini, Giovanni Volpe, Christian Girard, Dmitri Petrov, and  
Romain Quidant. Surface plasmon optical tweezers: tunable optical ma-  
nipulation in the femtonewton range. *Phys. Rev. Lett.*, 100(18):186804,  
2008.
- [24] Yih-Fan Chen, JN Milstein, and Jens-Christian Meiners. Femtonew-  
ton entropic forces can control the formation of protein-mediated DNA  
loops. *Phys. Rev. Lett.*, 104(4):048301, 2010.
- [25] Rudy Desgarceaux, Zhanna Santybayeva, Eliana Battistella, Ashley L  
Nord, Catherine Braun-Breton, Manouk Abkarian, Onofrio M Maragò,  
Benoit Charlot, and Francesco Pedaci. High resolution photonic force  
microscopy based on sharp nano-fabricated tips. *Nano Lett.*, 2020.
- [26] F. M. Fazal and S. M. Block. Optical tweezers study life under tension.  
*Nat. Photonics*, 5:318–321, 2011.
- [27] A Magazzú, D Spadaro, MG Donato, R Sayed, E Messina, C D’Andrea,  
A Foti, B Fazio, MA Iatí, A Irrera, et al. Optical tweezers: a non-  
destructive tool for soft and biomaterial investigations. *Rend. Lincei*,  
26(2):203–218, 2015.

- [28] M. G. Donato, A. Mazzulla, P. Pagliusi, A. Magazzù, R. J. Hernandez, C. Provenzano, P. G. Gucciardi, O. M. Maragò, and G. Cipparrone. Light-induced rotations of chiral birefringent microparticles in optical tweezers. *Sci. Rep.*, 6:31977, 2016.
- [29] Guido Bolognesi, Mark S Friddin, Ali Salehi-Reyhani, Nathan E Barlow, Nicholas J Brooks, Oscar Ces, and Yuval Elani. Sculpting and fusing biomimetic vesicle networks using optical tweezers. *Nat. Commun.*, 9(1):1–11, 2018.
- [30] Alessandro Magazzù, Agnese Callegari, Juan Pablo Staforelli, Andrea Gambassi, Siegfried Dietrich, and Giovanni Volpe. Controlling the dynamics of colloidal particles by critical Casimir forces. *Soft Matter*, 15(10):2152–2162, 2019.
- [31] O. M. Maragò, P. H. Jones, P. G. Gucciardi, G. Volpe, and A. C. Ferrari. Optical trapping and manipulation of nanostructures. *Nat. Nanotechnol.*, 8:807–819, 2013.
- [32] Susan E Skelton Spesyvtseva and Kishan Dholakia. Trapping in a material world. *ACS Photon.*, 3(5):719–736, 2016.
- [33] L. P. Ghislain and W. W. Webb. Scanning-force microscope based on an optical trap. *Opt. Lett.*, 18:1678–1680, 1993.

- [34] Lucien P. Ghislain, Neil A. Switz, and Watt W. Webb. Measurement of small forces using an optical trap. *Rev. Sci. Instrum.*, 65(9):2762–2768, 1994.
- [35] E.-L. Florin, A. Pralle, J. K. H. Horber, and E. H. K. Stelzer. Photonic force microscope based on optical tweezers and two-photon excitation for biological applications. *J. Struct. Biol.*, 119:202–211, 1997.
- [36] OM Maragò, PG Gucciardi, and PH Jones. Photonic force microscopy: from femtonewton force sensing to ultra-sensitive spectroscopy. In *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*, pages 23–56. Springer, 2010.
- [37] Tobias F Bartsch, Martin D Kochanczyk, Emanuel N Lissek, Janina R Lange, and Ernst-Ludwig Florin. Nanoscopic imaging of thick heterogeneous soft-matter structures in aqueous solution. *Nat. Commun.*, 7:12729, 2016.
- [38] Giovanni Volpe, Gregory Kozyreff, and Dmitri Petrov. Backscattering position detection for photonic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 102(8):084701, 2007.
- [39] J. H. G. Huisstede, K. O. van der Werf, M. L. Bennink, and V. Subramaniam. Force detection in optical tweezers using backscattered light. *Opt. Express*, 13(4):1113–1123, Feb 2005.

- [40] UF Keyser, J Van der Does, C Dekker, and NH Dekker. Optical tweezers for force measurements on DNA in nanopores. *Rev. Sci. Instrum.*, 77(10):105105, 2006.
- [41] Andy Sischka, Christoph Kleimann, Wiebke Hachmann, Marcus M Schäfer, Ina Seuffert, Katja Tönsing, and Dario Anselmetti. Single beam optical tweezers setup with backscattered light detection for three-dimensional measurements on DNA and nanopores. *Rev. Sci. Instrum.*, 79(6):063702, 2008.
- [42] Alexandr Jonáš, Pavel Zemánek, and Ernst-Ludwig Florin. Single-beam trapping in front of reflective surfaces. *Opt. Lett.*, 26(19):1466–1468, 2001.
- [43] Petr Jákł, Mojmír Šerý, Jan Ježek, Alexandr Jonáš, Miroslav Liška, and Pavel Zemánek. Behaviour of an optically trapped probe approaching a dielectric interface. *J. Mod. Opt.*, 50(10):1615–1625, 2003.
- [44] Daniil A Shilkin, Evgeny V Lyubin, Irina V Soboleva, and Andrey A Fedyanin. Near-field probing of Bloch surface waves in a dielectric multilayer using photonic force microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 33(6):1120–1127, 2016.
- [45] Dakota O’Dell, Perry Schein, and David Erickson. Simultaneous characterization of nanoparticle size and particle-surface interactions with

- three-dimensional nanophotonic force microscopy. *Phys. Rev. Appl.*, 6(3):034010, 2016.
- [46] P Zemánek, A Jonáš, L Šrámek, and M Liška. Optical trapping of Rayleigh particles using a Gaussian standing wave. *Opt. Commun.*, 151(4-6):273–285, 1998.
- [47] Qiwen Zhan. Cylindrical vector beams: from mathematical concepts to applications. *Adv. Opt. Photonics*, 1(1):1–57, Jan 2009.
- [48] M Rashid, OM Maragò, and PH Jones. Focusing of high order cylindrical vector beams. *J. Opt. A-Pure Appl. Opt.*, 11(6):065204, 2009.
- [49] M. G. Donato, S. Vasi, R. Sayed, P. H. Jones, F. Bonaccorso, A. C. Ferrari, P. G. Gucciardi, and O. M. Maragò. Optical trapping of nanotubes with cylindrical vector beams. *Opt. Lett.*, 37:3381–3383, 2012.
- [50] S. E. Skelton, M. Sergides, R. Saija, M. A. Iatì, O. M. Maragó, and P. H. Jones. Trapping volume control in optical tweezers using cylindrical vector beams. *Opt. Lett.*, 38:28–30, 2013.
- [51] Fei Peng, Baoli Yao, Shaohui Yan, Wei Zhao, and Ming Lei. Trapping of low-refractive-index particles with azimuthally polarized beam. *J. Opt. Soc. Am. B*, 26(12):2242–2247, Dec 2009.
- [52] R. Saija M. A. Iatì P. G. Gucciardi F. Pedaci G. Strangi O. M. Maragò M. G. Donato, F. Patti. Improved backscattering detection in photonic force microscopy near dielectric surfaces with cylindrical vector

- beams. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, page 107381, 2020.
- [53] Giuseppe Pesce, Giorgio Volpe, Onofrio M Maragó, Philip H Jones, Sylvain Gigan, Antonio Sasso, and Giovanni Volpe. Step-by-step guide to the realization of advanced optical tweezers. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, 32(5):B84–B98, 2015.
- [54] Keir C Neuman, Elio A Abbondanzieri, and Steven M Block. Measurement of the effective focal shift in an optical trap. *Opt. Lett.*, 30(11):1318–1320, 2005.
- [55] Levi P. Neukirch and A. Nick Vamivakas. Nano-optomechanics with optically levitated nanoparticles. *Contemporary Physics*, DOI: 10.1080/00107514.2014.969492.
- [56] Juan M. L. Quidant R. Romero-Isart, O. and J. I. Cirac. Toward quantum superposition of living organisms. *New J. Phys.* 12, 033015, 2010.
- [57] Kheifets S. Medellin D. Li, T. and M. G. Raizen. Measurement of the instantaneous velocity of a brownian particle. *Science* 328, 1673–1675, 2010.
- [58] J. T. Waldron W. T. Coffey, Yu. P. Kalmykov. The langevin equation. *World Scientific, Singapore*, 2005.

- [59] Chernyak V. G. Beresnev, S. A. and G. A. Fomyagin. Motion of a spherical particle in a rarefied gas. part 2. drag and thermal polarization. *J. Fluid Mech.* 219, 405–421, 1990.
- [60] Simon Kheifets Tongcang Li and Mark G. Raizen. Millikelvin cooling of an optically trapped microsphere in vacuum. *Nature Physics Letters*, 2011.
- [61] Giorgio Volpe and Giovanni Volpe. Simulation of a brownian particle in an optical trap. *Am. J. Phys.* 81, 224, 2013.
- [62] Romain Quidant Jan Gieseler, Bradley Deutsch and Lukas Novotny. Sub-kelvin parametric feedback cooling of a laser-trapped nanoparticle. *Phys. Rev. Lett.* 109, 103603, 2012.
- [63] M.-B. Coltelli F. Patti R. Saija M. A. Iatì S. Danti O. M. Maragò A. Camposeo D. Pisignano L. Persano L. Romano, A. Portone. Intelligent indicators for the perishable supply chain by nanotextured non-wovens with photo-programmed thermal response. (*accepted in Nature Communications*).
- [64] U. Najar R. Carminati S. Rotter S. Gigan R. Savo, R. Pierrat. Observation of mean path length invariance in light-scattering media. *Science* 358, pages 765–8, 2017.
- [65] D.S. Wiersma. P. Barthelemy, J. Bertolotti. A lévy flight for light. *Nature*, pages 453, 495–8, 2008.

- [66] Andrew A. Lacis Michael I. Mishchenko, Larry D. Travis. Multiple scattering of light by particles: Radiative transfer and coherent backscattering. *Cambridge University Press*, cap. 13, 2006.