

Università Cattolica del Sacro Cuore

Sede di Brescia

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea Specialistica in Fisica



TESI DI LAUREA

PROPRIETÀ OTTICHE DI SINGOLE  
NANOPARTICELLE METALLICHE

Relatore:

Dott. Francesco Banfi

Correlatore:

Dott. Natalia Del Fatti

Laureanda: **Anna Lombardi**

mat. 3709678

Anno Accademico 2009/2010

*La ricerca della verità è più preziosa del suo possesso.*  
*A.EINSTEIN*

*La nostra immaginazione è tesa al massimo; non per immaginare, come  
nelle storie fantastiche, cose che in realtà non esistono, ma proprio per  
comprendere ciò che davvero esiste.*  
*R.FEYNMAN*

# Indice

<b>1</b>	<b>Proprietà ottiche ed elettroniche dei metalli nobili</b>	<b>6</b>
1.1	La struttura a bande dei metalli nobili . . . . .	6
1.2	Proprietà ottiche di metalli nobili massivi: la costante dielettrica	7
<b>2</b>	<b>Effetti della riduzione delle dimensioni</b>	<b>21</b>
2.1	Sviluppo storico . . . . .	21
2.2	Origine fisica delle proprietà ottiche di nanoparticelle metalliche	23
2.3	Interazione di un'onda elettromagnetica con una nanoparticella	24
2.4	Risposta ottica in approssimazione quasi-statica . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Studio di una singola particella metallica: teoria di Mie</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>Effetti legati alle dimensioni, alla composizione, all'ambiente, alla forma</b>	<b>40</b>
4.1	Effetto delle dimensioni . . . . .	40
4.2	Effetto della composizione . . . . .	42
4.3	Effetto dell'ambiente esterno . . . . .	43
4.4	Effetto della forma . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Apparato sperimentale e tecnica di misura</b>	<b>54</b>
5.1	Spettroscopia a modulazione spaziale . . . . .	54
5.2	Set up sperimentale . . . . .	65
5.3	Presentazione dei campioni analizzati: tecniche di sintesi e proprietà . . . . .	72
5.4	Preparazione dei campioni . . . . .	77
5.5	Substrati utilizzati . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Risultati sperimentali</b>	<b>83</b>
6.1	Rilevazione e caratterizzazione ottica di un singolo nanorod . .	83
6.2	Correlazione tra spettroscopia a modulazione spaziale (SMS) e spettroscopia elettronica a trasmissione (TEM) . . . . .	87

6.3	Confronto dei dati sperimentali con simulazioni teoriche . . . .	94
6.4	Studio dell'andamento della larghezza del picco di risonanza in funzione delle dimensioni delle particelle . . . . .	102
6.5	Correlazione tra spettroscopia a modulazione spaziale ed altre tecniche di microscopia (AFM, SEM) . . . . .	108
6.6	Problematiche sperimentali . . . . .	113
6.7	Conclusioni . . . . .	115

<b>Bibliografia</b>		<b>119</b>
---------------------	--	------------

## Introduzione

Le proprietà dei materiali nanometrici differiscono significativamente da quelle che si osservano su scala macroscopica, ponendosi ad uno stadio intermedio tra quelle del solido e quelle della molecola. Soprattutto negli ultimi anni, la possibilità di controllare e modificare le proprietà chimiche e fisiche di materiali nanostrutturati ha suscitato un interesse crescente sia in ambito accademico che in ambito industriale. Le nanoparticelle, metalliche o semiconduttrici, formate da qualche decina a qualche migliaia di atomi, rappresentano una classe molto importante di nanomateriali e il loro studio costituisce uno dei maggiori temi di ricerca nell'ambito delle nanoscienze. Questi nuovi materiali presentano numerosi campi d'applicazione: dall'elettronica (rilevatori, celle solari, optoelettronica, nanoacustica) alle telecomunicazioni (ottica non lineare, nano-ottica, nanotermica), passando per la biologia (marcatura biologica, terapia fototermica e radioterapia) e la chimica (catalizzatori).

La risposta ottica di un nano-oggetto è un ottimo strumento per analizzare l'origine fisica delle sue proprietà: fondamentali sono gli effetti legati alla riduzione delle dimensioni e il conseguente ruolo di primo piano ricoperto dalle interfacce. Nel caso di sistemi metallici nanometrici (alcalini e metalli nobili) una delle proprietà più interessanti che deriva dal confinamento è l'alterazione della loro risposta ottica che risulta nella comparsa della risonanza del plasmone di superficie.

Si tratta di una conseguenza dell'esaltazione del campo elettrico interno all'oggetto e della concomitante risposta collettiva degli elettroni di conduzione: nell'ambito di un modello puramente classico, questo effetto corrisponde ad una semplice oscillazione risonante della densità elettronica all'interno della particella metallica. Le caratteristiche di questa risonanza (frequenza, profilo, larghezza spettrale) sono dunque direttamente collegate alle proprietà elettroniche del sistema confinato, in particolare ai processi di interazione degli elettroni. Fino a pochi anni fa, la maggior parte degli studi relativi agli effetti delle dimensioni sulle proprietà ottiche dei nanomateriali venivano realizzati esclusivamente su ensemble di particelle: la risposta ottica osservata era perciò una risposta media, di difficile interpretazione e difficile da modellizzare con precisione. Soltanto uno studio di oggetti individuali consente di liberarsi di questi effetti puramente statistici. La spettroscopia di nano-oggetti individuali, già largamente utilizzata nel caso di sistemi luminescenti, è stata solo recentemente estesa al caso di sistemi non luminescenti, quali appunto nanoparticelle metalliche. Inizialmente, gli studi realizzati in questa direzione si basavano esclusivamente su tecniche di diffusione; solo recentemente hanno iniziato ad essere applicate anche tecniche di misura basate sull'assorbimento, che permettevano di studiare anche oggetti più piccoli. In

particolare, l'equipe FemtoNanoOptics dell'Università di Lione, in collaborazione con l'equipe aggregati e nanostrutture del LASIM, ha sviluppato un nuovo metodo in campo lontano che permette di studiare quantitativamente le proprietà ottiche di nanoparticelle singole: si parla di spettroscopia a modulazione spaziale (SMS). L'applicazione di questa tecnica apre numerose prospettive per lo studio delle proprietà di nanoparticelle di varia natura e rappresenta il filo conduttore dell'intero lavoro di tesi.

Il presente elaborato è organizzato in sette capitoli. Nel primo capitolo vengono brevemente presentate le proprietà ottiche ed elettroniche dei metalli nobili allo stato massivo, mentre nel secondo vengono discussi gli effetti sulle suddette proprietà legati alla riduzione delle dimensioni. Se nei semiconduttori questi effetti sono di origine quantistica, nel caso dei metalli ci si limita ad una descrizione classica che, nel caso in cui le dimensioni del nano-oggetto superino qualche decina di nanometri, può risultare molto complessa per la comparsa di effetti multipolari. A questo aspetto è dedicato il terzo capitolo, nel quale viene sviluppata qualitativamente la teoria di Mie: essa cerca di modellizzare l'interazione onda-particella nel caso in cui, cadendo l'approssimazione quasi-statica, vadano prese in esame le variazioni spaziali del campo sulle dimensioni dell'oggetto.

Come già sottolineato in precedenza, le proprietà ottiche di una nanoparticella metallica sono fortemente legate alle caratteristiche della risonanza del plasmon di superficie. Nel quarto capitolo vengono elencate le possibili dipendenze di questo picco di risonanza dalle proprietà della nanoparticella e dell'ambiente in cui essa è inserita.

Il quinto capitolo è dedicato alla descrizione del set up sperimentale e della tecnica di misura (SMS) adottata in questo lavoro di tesi: dopo un primo paragrafo in cui viene presentato il principio fisico su cui si basa la SMS, verranno descritti in dettaglio l'apparato sperimentale, la tecnica di sintesi e le caratteristiche principali dei campioni analizzati.

La presentazione, l'analisi e la discussione dei risultati sperimentali ottenuti nel corso di questo lavoro occupano interamente il sesto e ultimo capitolo.

# Capitolo 1

## Proprietà ottiche ed elettroniche dei metalli nobili

### 1.1 La struttura a bande dei metalli nobili

I metalli nobili quali l'oro, l'argento e il rame, hanno una struttura elettronica molto simile tra loro: essi sono caratterizzati da orbitali  $d$  completi e da un singolo elettrone sull'orbitale più esterno  $s$ , come riassunto, insieme ad alcune altre proprietà, in tabella.

Metallo	Configurazione	$a(\text{Å})$	$n_e(\times 10^{22}\text{cm}^{-3})$	$m^*/m_0$	$E_F(\text{eV})$	$T_F(\text{K})$
<b>Au</b>	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$	4,07	5,90	1	5,53	64200
<b>Ag</b>	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$	4,08	5,86	1	5,49	63800
<b>Cu</b>	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	3,61	8,47	1,5	4,67	54400

Tabella 1.1: configurazione elettronica, parametro reticolare, densità degli elettroni di conduzione, massa efficace, energia e temperatura di Fermi dei metalli nobili.

In questo tipo di metalli gli atomi sono organizzati secondo un reticolo cristallino cubico a facce centrate (fcc). La loro struttura a bande presenta un insieme di cinque bande di valenza poco disperse, formate essenzialmente dagli orbitali atomici  $d$  (e per questo chiamate bande  $d$ ), e da una banda di conduzione ibridizzata  $s-p$ , formata dagli orbitali di tipo  $s$  (con un solo elettrone ciascuno) e di tipo  $p$  (vuoti). Tutte le bande energetiche sono totalmente piene o vuote, ad eccezione della banda di conduzione che è riempita solo parzialmente.

Gli elettroni presenti nella banda di conduzione ( $s-p$ ) sono delocalizzati sul reticolo cristallino e possono essere considerati come quasi-liberi; l'influenza

del potenziale del reticolo viene pesata dalla massa efficace  $m^*$ , mentre la presenza degli elettroni  $d$  può essere introdotta come una semplice correzione. In questo modello di elettroni quasi-liberi, la relazione di dispersione per la banda di conduzione è di tipo parabolico:

$$E_{BC}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.1)$$

Per i metalli nobili, la superficie di Fermi, che nello spazio reciproco separa gli stati occupati dagli stati liberi a temperatura nulla, è una sfera di raggio  $k_F$  (che ricorda quella dei metalli alcalini). Se  $n_e$  è il numero di elettroni nella banda di conduzione per unità di volume, possiamo riscrivere l'energia di Fermi corrispondente come segue:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (1.2)$$

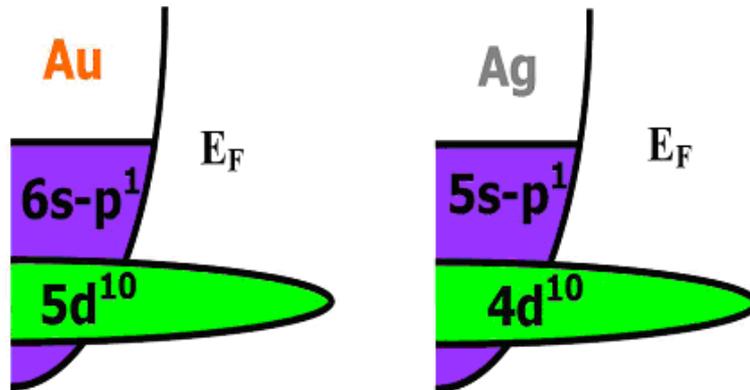


Figura 1.1: schema semplificato delle bande elettroniche di oro e argento: la banda di conduzione ibridizzata s-p e la banda di valenza d.

## 1.2 Proprietà ottiche di metalli nobili massivi: la costante dielettrica

Per poter parlare delle proprietà ottiche di un metallo dobbiamo introdurre, anzitutto, il concetto di elettrone libero. I metalli, così come i semiconduttori

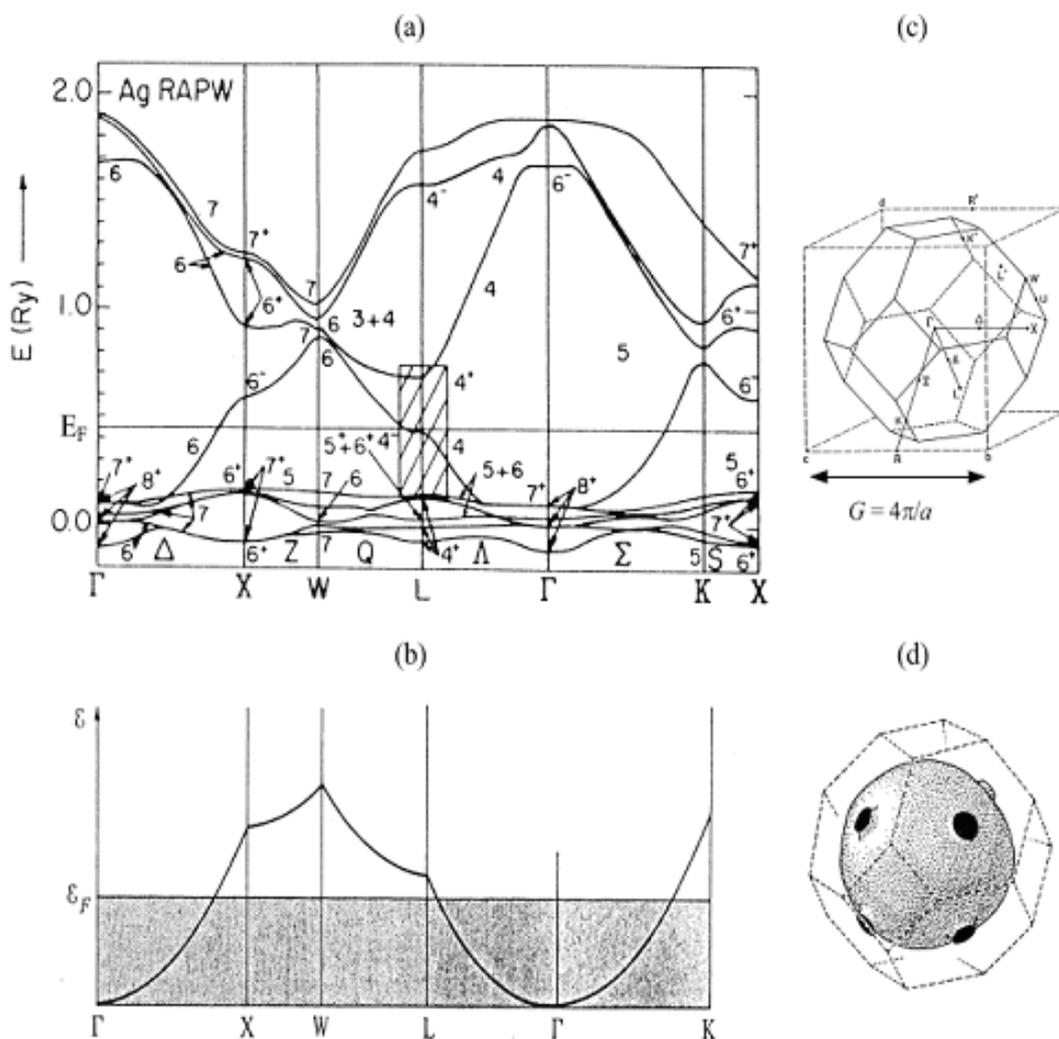


Figura 1.2: (a) struttura a bande calcolata, (b) struttura a bande considerando elettroni liberi, (c) prima zona di Brillouin, (d) superficie di Fermi per l'argento.

drogati, possono essere trattati come plasmi, ossia come gas neutri di ioni pesanti ed elettroni e le loro proprietà ottiche sono strettamente legate ad una particolare classe di elettroni, gli elettroni liberi: si tratta di sistemi di elettroni che, soggetti al campo elettrico di un'onda luminosa, non risentono di alcuna forza da parte del mezzo in cui sono inseriti; questo non avviene per gli elettroni legati che, al contrario, possiedono precise frequenze di risonanza nelle regioni del visibile e dell'ultravioletto legate alle forze di interazione con il mezzo. Come si può facilmente capire considerando la struttura elettronica dei metalli, descritta nel paragrafo precedente, gli elettroni liberi corrispon-

dono agli elettroni di conduzione, la cui densità all'interno del metallo è molto alta.

In generale, un campo elettromagnetico incidente su un mezzo materiale induce al suo interno una polarizzazione che ne determina la risposta ottica. In un mezzo isotropo, questa può essere descritta utilizzando la funzione dielettrica relativa  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  o, equivalentemente, l'indice di rifrazione complesso  $n^* = n + i\kappa$  con  $n^{*2} = \varepsilon$ .

Sempre in termini generali, la propagazione di un'onda elettromagnetica monocromatica  $\vec{E} \exp(-i\omega t) + c.c.$  è regolata dall'equazione delle onde di Helmholtz:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \vec{E} = 0 \quad (1.3)$$

Considerando per semplicità un'onda in direzione  $z$ , l'intensità si scrive:

$$I(z) = I_0 \left| \exp \left[ i \left( \frac{\omega}{c} n z - \omega t \right) \right] \right|^2 = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (1.4)$$

dove  $\alpha$ , fattore di smorzamento dell'intensità, è il coefficiente di assorbimento dell'onda luminosa, associato direttamente alla parte immaginaria dell'indice di rifrazione nel mezzo:

$$\alpha = 2 \frac{\omega}{c} \kappa(\omega)$$

Al momento dell'assorbimento di un'onda luminosa da parte di un metallo, possono intervenire due diversi meccanismi: anzitutto una *transizione intrabanda*, che domina nella zona dell'infrarosso; questo tipo di meccanismo riguarda fotoni poco energetici che vengono assorbiti e, congiuntamente a processi di scattering all'interno del materiale (elettrone-fonone, elettrone-elettrone, elettrone-impurezza), eccitano un elettrone della banda di conduzione su un livello di energia libero più alto (oltre il livello di Fermi) ma all'interno della stessa banda. Il secondo meccanismo prende il nome di *transizione interbanda*: in tal caso fotoni molto energetici (solitamente nell'ultravioletto) sono in grado di eccitare un elettrone della banda di valenza verso la banda di conduzione. Dal momento che la funzione dielettrica  $\varepsilon(\omega)$  è legata alla struttura elettronica del mezzo e, in particolare, alle transizioni elettroniche indotte dall'assorbimento di un fotone tra due stati, essa potrà dunque essere scritta come somma di due termini:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{intra}(\omega) + \delta \varepsilon^{inter}(\omega) \quad (1.5)$$

Questi due contributi vanno analizzati separatamente: il primo può essere trattato classicamente, attraverso il modello di Drude; per investigare a fondo il secondo termine è invece necessario un approccio quantistico, sviluppato per primo da Lindhard nel 1954.

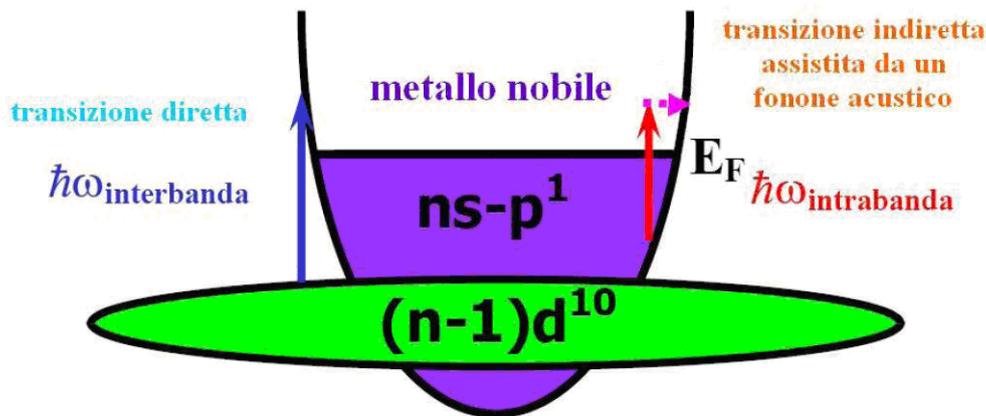


Figura 1.3: possibili transizioni elettroniche che si osservano quando un metallo interagisce con un'onda luminosa. La transizione interbanda è diretta, mentre quella intrabanda è indiretta, e dunque assistita da un fonone.

### Il contributo intrabanda: modello di Drude

Il primo semplice modello per la descrizione di un metallo venne formulato da Drude nel 1898, pochi anni dopo la scoperta del rapporto carica-massa dell'elettrone ad opera di Joseph J. Thomson. Si tratta di un modello classico puramente fenomenologico, che cerca di spiegare la conduzione elettronica nei metalli; è un modello semplice e non è in grado di spiegare alcuni fenomeni fisici che avvengono all'interno di un metallo: nonostante ciò, le semplici idee da cui parte sono utili nell'interpretazione delle proprietà ottiche dei metalli. Drude trattò il metallo semplicemente come un gas di elettroni liberi, trascurando il back-ground di ioni positivi: il suo modello può essere considerato una semplice applicazione della teoria cinetica dei gas agli elettroni del metallo.

La teoria cinetica dei gas considera le molecole di gas come sfere massive non interagenti, che si muovono lungo linee rette finché non collidono tra loro. Drude fece un'analogia tra un gas classico di molecole e un metallo: un metallo massivo è costituito da nuclei (che con la loro carica positiva assicurano la neutralità del sistema), e da elettroni. Gli elettroni possono essere distinti in due categorie: gli elettroni di core, legati ai nuclei, e gli elettroni di conduzione che, senza risentire di alcuna interazione con i nuclei di appartenenza, si muovono attraverso il metallo formando un gas di elettroni classici di conduzione.

Enunciamo ora le assunzioni di partenza sulle quali si fonda il modello di Drude:

- gli elettroni vengono assunti liberi e indipendenti. Ogni elettrone si muove con una massa efficace  $m^*$  che tiene conto della struttura della banda e, in assenza di un campo esterno, procede di moto rettilineo.
- Il moto di ciascun elettrone è frenato da una forza di attrito viscoso dovuta alle collisioni con gli ioni. Le collisioni tra nuclei ed elettroni sono eventi istantanei che alterano bruscamente la velocità di un elettrone e avvengono con una probabilità per unità di tempo  $\gamma = 1/\tau$ , dove  $\tau$  è detto tempo di rilassamento, il tempo medio che intercorre tra due urti successivi.
- Grazie alle collisioni gli elettroni raggiungono l'equilibrio termico con l'ambiente circostante: si assume infatti che gli elettroni riemergano dalle collisioni senza memoria delle loro precedenti velocità e che si muovano successivamente in direzioni casuali con velocità il cui modulo è legato alla temperatura della zona in cui è avvenuto l'urto. Poiché dopo ogni urto gli elettroni sono ancora in equilibrio termico, un campo elettrico costante comporta il fatto che gli elettroni abbiano una **velocità media extra**, data da  $v_d = -(eE/m)\tau$ . Questa è la velocità di drift  $v_d$ , dovuta al campo elettrico. L'effetto medio di queste collisioni può essere quindi modellizzato con una forza di attrito viscoso il cui coefficiente di smorzamento è  $\gamma$ .

Cerchiamo ora la formula per la costante dielettrica di un plasma di elettroni, partendo dal semplice modello di un oscillatore classico. Questo approccio combina il modello di Drude per la conducibilità di elettroni liberi, con il modello di Lorentz di un dipolo oscillante: per questo si parla di *modello di Drude-Lorentz*. Si consideri l'oscillazione di un elettrone libero, indotta da un campo elettrico esterno  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} + c.c.$  di un'onda elettromagnetica: l'ipotesi di approssimazione locale permette di trascurare la dipendenza spaziale. L'equazione del moto lungo  $x$  per l'elettrone sarà:

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{dx}{dt} = -eE(t) = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (1.6)$$

dove  $\omega$  è la frequenza della luce incidente ed  $E_0$  la sua ampiezza. Il primo addendo rappresenta l'accelerazione dell'elettrone, mentre il secondo è la forza di attrito viscoso data dal mezzo. A destra dell'uguale abbiamo la forza

esercitata dalla luce sull'elettrone. L'equazione è analoga all'equazione del moto per un oscillatore armonico, tranne per il fatto che, dovendo descrivere un sistema di elettroni liberi, non c'è alcuna forza di richiamo. Sostituendo la soluzione  $x(\omega) = x_0 e^{-i\omega t} + c.c.$  nell'equazione precedente, troviamo:

$$x(\omega) = \frac{eE(\omega)}{m_0(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (1.7)$$

L'equazione (1.6) si può riscrivere ponendo  $\mathbf{v}$  la velocità dell'elettrone:

$$m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} + m_0 \gamma \mathbf{v} = -eE \quad (1.8)$$

Essendo  $m_0 \mathbf{v} = \mathbf{p}$ :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - eE \quad (1.9)$$

dove abbiamo sostituito il rate di smorzamento  $\gamma$  con il suo reciproco  $1/\gamma = \tau$ . Questo mostra che l'elettrone viene accelerato dal campo, ma perde il proprio momento in un tempo  $\tau$ . In un campo AC della forma  $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ , cercavamo soluzioni all'equazione del moto, con  $x = x_0 e^{-i\omega t}$ : ciò implica che, essendo  $\mathbf{v}$  pari alla derivata prima di  $x$  rispetto al tempo, anche  $\mathbf{v}$  sarà della forma  $v = v_0 e^{-i\omega t}$ . Sostituendo nell'equazione del moto troviamo:

$$v(\omega) = -\frac{e\tau}{m_0} \frac{1}{1 - i\omega\tau} E(\omega) \quad (1.10)$$

Da questa espressione possiamo ora ricavare alcune grandezze importanti, quali la densità di corrente  $\mathbf{j}$ , legata alla velocità della particella e al campo, o la conducibilità elettrica  $\sigma(\omega)$ . Posto  $N$  il numero di elettroni di conduzione per unità di volume, si definiscono:

$$j = -Nev = \sigma E \quad (1.11)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (1.12)$$

con:

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m_0} \quad (1.13)$$

la conducibilità misurata con campi DC. Il tempo  $\tau$  può dunque essere ricavato dall'espressione di  $\sigma(\omega)$  misurando la conducibilità del gas di elettroni liberi in funzione della frequenza della luce incidente. Per i metalli si sa che  $\tau$  è tipicamente dell'ordine di  $10^{-14} - 10^{-13}$  s. Vogliamo ora ricavare l'espressione per la costante dielettrica del metallo. Lo spostamento di elettroni appena

descritto, induce un momento di dipolo  $\vec{p} = -e\vec{x}$ , e dunque una polarizzazione macroscopica  $\vec{P}(\omega) = N\vec{p}$ . Dalla relazione  $\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0\chi(\omega)\vec{E}$ , che lega la polarizzazione al campo elettrico attraverso la suscettibilità elettrica  $\chi = \varepsilon(\omega) - 1$ , si ottiene per la funzione dielettrica:

$$\varepsilon_{drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.14)$$

dove  $\omega_P$  è la frequenza di plasma<sup>1</sup> del metallo, definita da una serie di costanti:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m^*}} \quad (1.15)$$

Separando dunque parte reale e parte immaginaria della funzione dielettrica relativa  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ :

$$\varepsilon_{1\ drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.16)$$

$$\varepsilon_{2\ drude}(\omega) = \frac{\omega_P^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.17)$$

L'indice di rifrazione complesso  $n^*$  del mezzo è legato alla costante dielettrica complessa secondo la relazione  $n^* = (\varepsilon_{drude})^{1/2}$ .

Dall'espressione per la riflettività  $R = |(n^* - 1)/(n^* + 1)|^2$ , sostituendo  $n^*$  in base alla formula precedentemente trovata, si osserva che R è pari a 1 se  $\omega \leq \omega_P$ , mentre decresce per  $\omega > \omega_P$ , fino a tendere a zero se  $\omega = \infty$ . Il principale risultato di questa discussione è che per un metallo la riflettività arriva al 100% per frequenze minori o uguali a  $\omega_P$ . Nel dominio delle frequenze ottiche, cioè dal vicino ultravioletto (UV) al vicino infrarosso (IR) (nel range compreso tra i 300 e i 1000 nm)  $\omega \gg \gamma$  per cui le precedenti espressioni (1.16 e 1.17) possono essere semplificate:

$$\varepsilon_{1\ drude}(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (1.18)$$

$$\varepsilon_{2\ drude}(\omega) \approx \frac{\omega_P^2}{\omega^3} \gamma \quad (1.19)$$

Per il contributo intrabanda, il coefficiente di assorbimento  $\alpha$  è direttamente proporzionale al tasso di collisioni degli elettroni:

$$\alpha \approx \frac{\omega_P^2}{\omega^2 n_e c} \gamma \quad (1.20)$$

---

<sup>1</sup>Nel caso di oro e argento tale costante vale 9 eV.

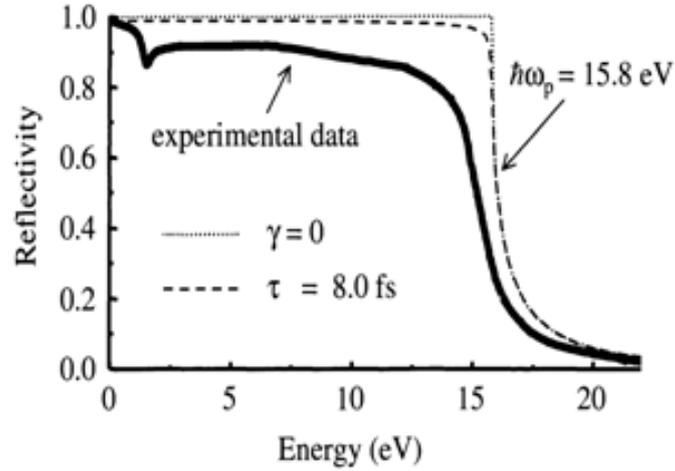


Figura 1.4: riflettività dell'alluminio in funzione dell'energia del fotone incidente. I dati sperimentali sono confrontati con le previsioni teoriche per un sistema di elettroni liberi con  $\hbar\omega_P = 15,8$  eV. I dati sperimentali si riferiscono a: Ehrenreich, H., Philipp, H.R. and Segall, B. (1962). Phys. Rev., 132, 1918.

Si ritrova così il risultato classico secondo cui l'assorbimento è legato allo smorzamento del moto degli elettroni nel mezzo. L'equazione:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (1.21)$$

ci dice che la costante dielettrica di un gas di elettroni liberi debolmente smorzato andrà a zero ad  $\omega_P$ . Questo è un segnale del fatto che in corrispondenza di tale frequenza avviene qualcosa di insolito. Andiamo ad analizzare questo aspetto.

Un plasma, di cui i metalli costituiscono un esempio, è costituito da un reticolo di ioni positivi e fissi, circondati da un gas di elettroni liberi che garantisce la neutralità del sistema.

In figura 1.5 è schematizzata una sezione di tale sistema di ioni ed elettroni, all'interno di un cristallo.

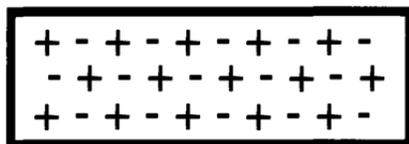


Figura 1.5: sezione di un plasma.

Si consideri ora uno squilibrio del sistema causato dallo spostamento dell'intero gas di elettroni verso destra (figura 1.6): il reticolo di ioni eserciterà una forza che si opponga a tale spostamento.

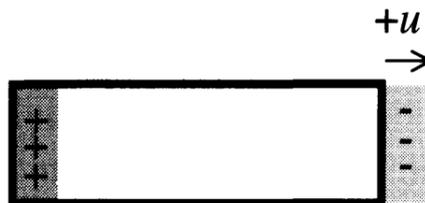


Figura 1.6: squilibrio di carica all'interno di un plasma.

Questa forza di richiamo indurrà uno spostamento degli elettroni verso sinistra e un conseguente accumulo di carica oltre gli ioni: a questo punto gli ioni eserciteranno nuovamente una forza sugli elettroni, ma in direzione opposta rispetto alla precedente (figura 1.7).

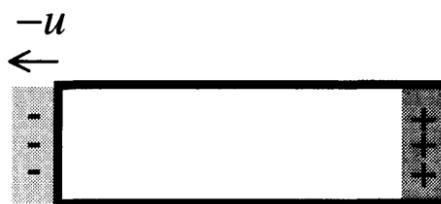


Figura 1.7: forza di richiamo ad opera degli ioni sugli elettroni accumulati in una regione del materiale.

Complessivamente, il risultato di questo processo è un'oscillazione globale longitudinale del gas di elettroni rispetto al reticolo di ioni positivi. Si parla di **oscillazioni di plasma**.

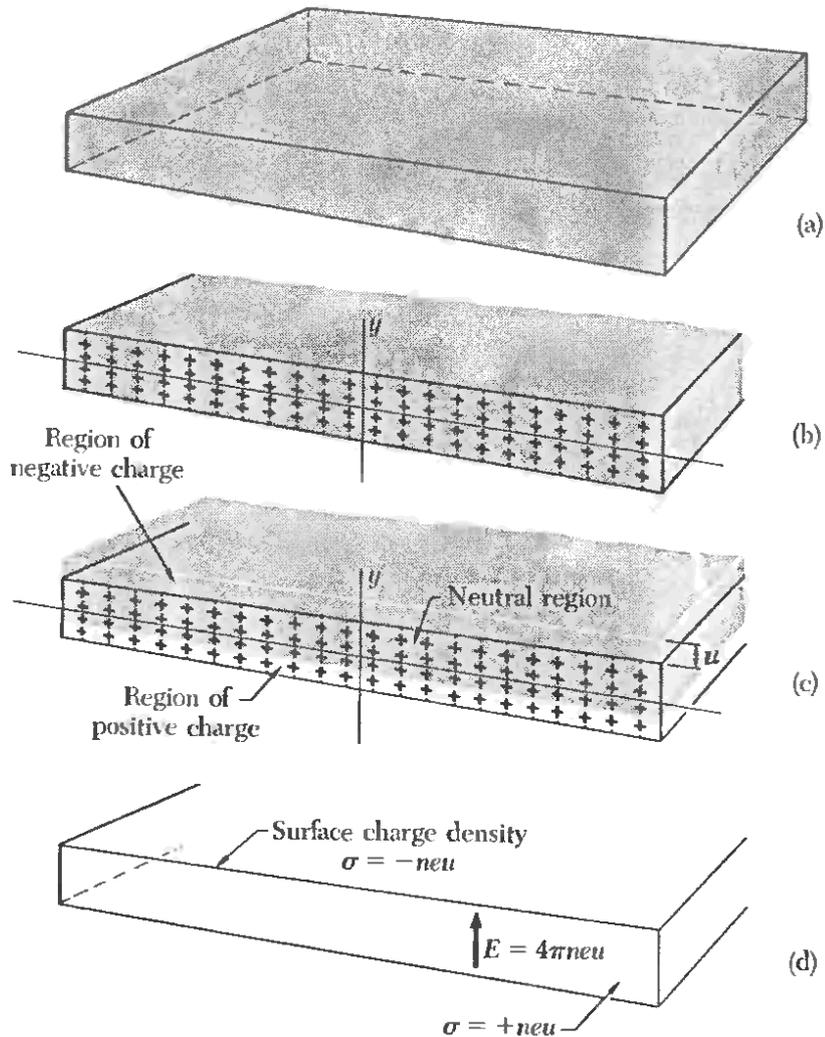


Figura 1.8: in (a) è rappresentata una sottile lamina di metallo. In (b) viene presentata una sezione di tale lamina: gli ioni positivi sono indicati dai segni positivi, mentre il mare di elettroni liberi è schematizzato dal background grigio. In (c) la carica negativa subisce uno spostamento uniforme verso l'alto pari ad  $u$ . A seguito di tale spostamento si crea una densità di carica  $-neu$  sulla parte superiore della superficie ed una pari a  $+neu$  sulla parte inferiore. All'interno della lamina (d) viene così a formarsi un campo elettrico  $\vec{E}$ .

Il campo tende a riportare gli elettroni nella posizione di equilibrio. La frequenza di tali oscillazioni può essere calcolata come segue: sia  $\pm u$  lo spostamento degli elettroni, che porta alla formazioni di superfici cariche ai lati

della regione considerata. La carica per unità di superficie è pari a  $-Neu$ , dove  $N$  è il numero di elettroni per unità di volume all'interno del metallo. Gli ioni, d'altro canto, non essendo più bilanciati dalla carica negativa del gas di elettroni, daranno origine alla stessa densità di carica (ma positiva) all'altra estremità del sistema. In base alla legge di Gauss, un campo elettrico  $E$  è pari a:

$$E = \frac{Neu}{\varepsilon_0} \quad (1.22)$$

La direzione di questo campo elettrico è dunque tale da opporsi allo spostamento degli elettroni. L'equazione del moto per unità di volume di gas sarà:

$$Nm_0 \frac{d^2u}{dt^2} = -NeE = -\left(\frac{N^2e^2}{\varepsilon_0}\right)u \quad (1.23)$$

Questa può essere riscritta:

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0m_0}\right)u = 0 \quad (1.24)$$

Questa equazione descrive le oscillazioni armoniche del gas ad una frequenza pari a  $(Ne^2/\varepsilon_0m_0)^{1/2}$ , che è esattamente la frequenza di plasma  $\omega_P$  precedentemente definita. Da tale semplice analisi emerge che il plasma possiede effettivamente una frequenza di risonanza a  $\omega_P$ . La polarizzazione  $\vec{P}$  (cioè il momento di dipolo per unità di volume) è uguale a  $Neu$  ed ha direzione opposta rispetto al campo elettrico. Segue allora che il vettore spostamento elettrico  $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$  è nullo e, di conseguenza, anche la costante dielettrica  $\varepsilon_r$ . Le oscillazioni di plasma corrispondono dunque ad oscillazioni in condizioni in cui  $\varepsilon_r = 0$ . I quanti di eccitazione di tali oscillazioni longitudinali della densità di carica sono detti **plasmoni di volume** e la loro energia, pari a  $\hbar\omega_P$ , dipende dal tipo di metallo considerato. Va ora introdotto un altro concetto fondamentale nell'ambito della fisica dei plasmoni: il **plasmone di superficie**. La teoria di Maxwell mostra che onde elettromagnetiche possono propagarsi all'interfaccia tra un metallo e un dielettrico. Queste onde sono associate ad oscillazioni del plasma di elettroni liberi sulla superficie del metallo, dette plasmoni di superficie. Si tratta, al contempo, di eccitazioni collettive degli elettroni e di un'onda elettromagnetica presente alla superficie del metallo. La massima intensità del campo associato a quest'onda si trova all'interfaccia metallo-dielettrico. Il campo decresce poi esponenzialmente nei due mezzi lungo la direzione ortogonale all'interfaccia, tratto tipico delle onde di superficie.

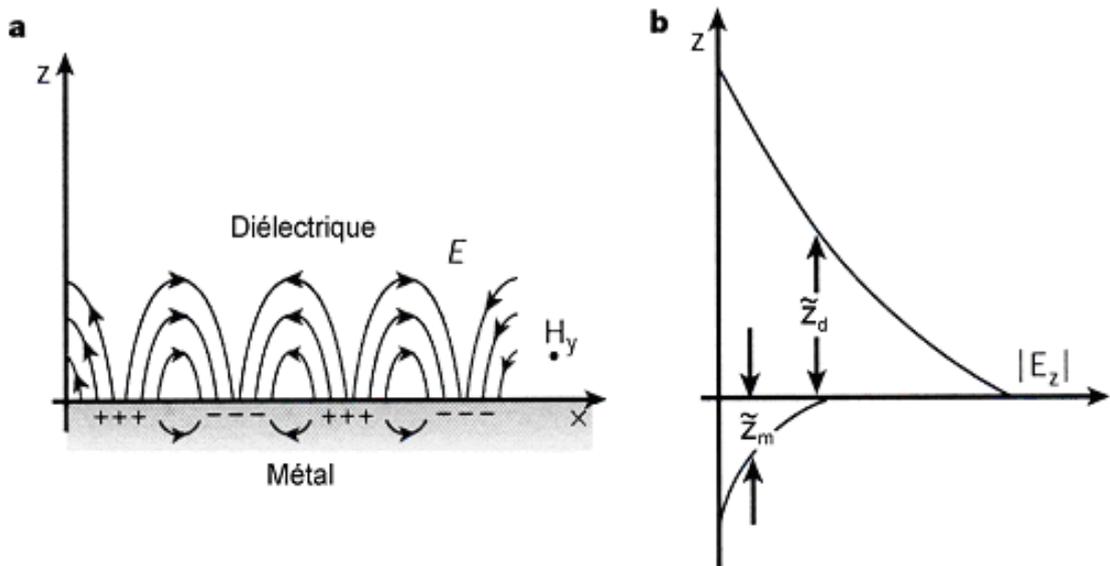


Figura 1.9: (a) schema delle oscillazioni di carica per un gas di elettroni liberi in corrispondenza della superficie di un metallo; (b) decadimento esponenziale della componente del campo elettrico associato al plasmon di superficie normale all'interfaccia.

Si possono distinguere due tipi di plasmoni di superficie:

- *plasmoni di superficie delocalizzati*, sono plasmoni di superficie che si propagano sul piano della superficie metallica;
- *plasmoni di superficie localizzati*, sono eccitazioni del plasma di elettroni localizzate all'interno di piccole strutture delle dimensioni di qualche decina di nanometri, quali ad esempio nanoparticelle metalliche o rugosità della superficie di certe strutture.

Uno degli aspetti più interessanti dei plasmoni di superficie è il fatto che sono in grado di concentrare e guidare la luce all'interno di strutture di dimensioni inferiori della lunghezza d'onda.

## Il contributo interbanda

Nel caso in cui la pulsazione del campo incidente  $\omega \gg \omega_P$ , l'espressione di  $\varepsilon_{drude}$  tende a 1 e  $\chi \rightarrow 0$ : ciò significa che, a partire da una certa frequenza, il metallo diventa trasparente alla radiazione. In ogni caso, non va dimenticato che finora abbiamo considerato unicamente il contributo alla costante dielettrica legato agli elettroni della banda di conduzione; in un metallo vi sono però anche gli elettroni in banda d, che possono dar luogo a transizioni interbanda se il fotone incidente sul materiale ha un'energia superiore ad una certa soglia. Nell'espressione della costante dielettrica dovrà pertanto essere inserito un termine supplementare legato a queste transizioni. Per descrivere questo processo è necessario un approccio quantistico.

Il primo a interessarsi a questo aspetto fu Lindhard, nel 1954: egli, attraverso un calcolo perturbativo, ricavò un'espressione per  $\varepsilon$  in funzione della struttura a bande e della distribuzione elettronica [13]:

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 - \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{k, n, n'} |\langle k+q, n' | e^{iq \cdot r} | k, n \rangle|^2 \frac{f(k, n) - f(k+q, n')}{E_{k, n} - E_{k+q, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.25)$$

dove  $k$  è il vettore d'onda di un elettrone,  $f$  è il numero di occupazione di un livello caratterizzato da  $n$  e  $k$ ,  $q$  è il vettore d'onda del fotone ed  $\alpha$  è un parametro che gioca lo stesso ruolo del parametro  $\gamma$  introdotto nel modello di Drude: viene introdotto fenomenologicamente per tener conto dell'entità delle transizioni. La somma è estesa a tutte le bande elettroniche e contiene l'elemento di matrice di transizione tra gli stati di Bloch iniziale e finale. Nel dominio delle frequenze ottiche ( $q \ll k$ ) la transizione elettronica indotta dall'assorbimento di un fotone può essere considerata verticale: per questo motivo utilizziamo l'equazione precedente nel limite  $q \rightarrow 0$ . Il contributo interbanda alla funzione dielettrica sarà dunque:

$$\delta\varepsilon^{ib}(0, \omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2 \varepsilon_0} \sum_{k, n, n' \neq n} |\langle k, n' | e^{iq \cdot r} | k, n \rangle|^2 \frac{f(k, n) - f(k, n')}{E_{k, n} - E_{k, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.26)$$

Ponendo  $\varepsilon^{ib} = 1 + \delta\varepsilon^{ib}$ , la costante dielettrica totale sarà la somma di due contributi:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{drude}(\omega) + \delta\varepsilon^{ib}(\omega) = \varepsilon^{ib}(\omega) - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.27)$$

La parte reale e la parte immaginaria, sempre per  $\omega \gg \gamma$ , possono essere scritte come segue:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{ib} - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (1.28)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{ib} + \gamma \frac{\omega_P^2}{\omega^3} \quad (1.29)$$

Per ottenere  $\varepsilon_1^{ib}(\omega)$  si misura sperimentalmente la funzione dielettrica del metallo e al valore ottenuto si sottrae il contributo intrabanda reale stimato dal modello di Drude. Per stimare  $\varepsilon_2^{ib}(\omega)$ , infine, è sufficiente applicare le relazioni di Kramers-Krönig. Il contributo interbanda è, di fatto, un valore costante (sperimentale) che va addizionato al termine di Drude e che deve essere tenuto in considerazione per avere una buona corrispondenza con i dati sperimentali. Nei metalli alcalini il contributo interbanda apporta solo una debole correzione alla parte reale di  $\varepsilon$  mentre, nei metalli nobili, è molto importante ed è essenzialmente dovuta a transizioni tra le bande d e gli stati vuoti in banda di conduzione s-p.

La soglia delle transizioni interbanda è legata al livello di Fermi e si trova nella regione visibile-ultravioletto dello spettro. L'aumento di assorbimento che ne deriva è all'origine della colorazione caratteristica dei metalli nobili: arancione per il rame, giallo per l'oro, metallico per l'argento, che è il solo ad avere un picco di assorbimento spostato nell'ultravioletto.

Metallo	$\hbar\omega_p(eV)$	$\hbar\Omega_{ib}(eV)$	$\varepsilon_0^{ib}$
<b>Ag</b>	8,98	3,9	3,7
<b>Au</b>	9,01	2,4	6,7
<b>Cu</b>	8,82	2,1	5,8

Tabella 1.2: frequenza di plasma, soglia delle transizioni interbanda e costante dielettrica interbanda a frequenza nulla per i metalli nobili.

Il termine interbanda domina la risposta ottica nel dominio visibile ( $\omega \gg \Omega_{ib}$ ), mentre quello intrabanda domina nel rosso e infrarosso ( $\omega \ll \Omega_{ib}$ ): in questa regione spettrale avremo dunque una parte reale della funzione dielettrica negativa. I valori della parte reale ed immaginaria delle funzioni dielettriche dei metalli sono stati trovati sperimentalmente e tabulati, e solitamente in letteratura si fa riferimento ai lavori di Johnson e Christy [9], e di Palik [10].

## Capitolo 2

# Effetti della riduzione delle dimensioni

### 2.1 Sviluppo storico

Colorare una matrice di vetro semplicemente disperdendovi all'interno frammenti metallici è una pratica conosciuta da secoli. Fin dall'antichità, per realizzare gioielli e ornamenti, venivano inserite polveri metalliche all'interno di vetri così da far assumere loro colorazioni particolari. Nel medioevo questa pratica venne estesa anche al campo dell'architettura, permettendo la realizzazione di vetrate colorate che ancora oggi rallegrano gli interni di molte cattedrali gotiche.

Nonostante ciò, il ruolo delle nanoparticelle metalliche in questo effetto di colorazione, il loro effetto sulle proprietà ottiche, venne indagato per la prima volta solo nel diciannovesimo secolo da Michael Faraday. Queste insolite proprietà ottiche derivano dalla presenza di un picco di risonanza nello spettro di assorbimento di tali particelle, la risonanza del plasmone di superficie, le cui caratteristiche (larghezza spettrale, posizione, sensibilità alla polarizzazione della luce) dipendono sia dalle proprietà del nano-oggetto, sia dall'ambiente in cui esso è inserito. Il caso dei metalli nobili è particolarmente interessante, in quanto tale picco compare nella regione del visibile: ad esempio, si trova a 400nm (blu) per nanoparticelle d'argento e a 520nm (verde) per l'oro. Come conseguenza, il materiale in cui vengono inserite tali particelle presenterà una colorazione rispettivamente gialla e rossa (ossia i colori complementari di blu e verde). La possibilità di controllare e modificare le proprietà ottiche di materiali nanostrutturati semplicemente modificando le loro caratteristiche o l'ambiente in cui sono inseriti, ha suscitato un grande interesse in molti ambiti di ricerca.

All'inizio del ventesimo secolo, Mie descrisse questo fenomeno da un punto di vista teorico, nel caso di particelle sferiche di dimensioni arbitrarie disperse in un mezzo dielettrico. Per particelle sufficientemente piccole rispetto alla lunghezza d'onda incidente ( $D \leq \lambda/10$ ), si può ricorrere ad una descrizione semplificata, ricorrendo all'approssimazione quasi statica. L'origine fisica di questo effetto può essere ricollegata ad un effetto di campo locale, modellizzato solo nel diciannovesimo secolo da Lorentz per i solidi e da Clausius e Mossotti per mezzi molecolari.



Figura 2.1: alcuni esempi dell'applicazione di nanoparticelle metalliche nel corso della storia.

## 2.2 Origine fisica delle proprietà ottiche di nanoparticelle metalliche

Le proprietà fisiche di una nanoparticella metallica, e in particolare la sua risposta ottica, differiscono significativamente da quelle che si possono osservare su scala macroscopica, ponendosi a uno stadio intermedio tra quelle del solido e quelle della molecola.

Gli effetti della riduzione delle dimensioni sulle proprietà elettroniche compaiono quando le dimensioni della nanoparticella diventano comparabili o inferiori rispetto al libero cammino medio degli elettroni quasi liberi all'interno del metallo: da un punto di vista classico, ciò riflette il fatto che, riducendosi la dimensione del campione, le collisioni elettrone-superficie non possono più essere trascurate rispetto ad altri processi di interazione (collisioni elettrone-elettrone e collisioni elettrone-fonone). La risposta degli elettroni quasi liberi è perciò modificata dall'interazione con la superficie e dalla conseguente rottura di periodicità del sistema.

Questo effetto può essere interpretato attraverso due diversi approcci: uno classico, basato sulle assunzioni del modello di Drude, e il suo più corretto equivalente quantistico, legato al modello di Kubo. La densità degli stati elettronici resta comunque quasi del tutto invariata per dimensioni superiori ai 3nm e, di conseguenza, l'assorbimento interbanda (e la costante dielettrica ad esso associata) varia poco, tranne che dimensioni piccolissime. Al contrario, a seguito delle collisioni, si osserva un brusco incremento del contributo intrabanda di  $\varepsilon$ . Ciò risulta essere in accordo con i dati sperimentali.

Nel caso dei metalli nobili, le proprietà che derivano da questa maggiore interazione con le interfacce (che in prima approssimazione vanno come il rapporto tra la superficie e il volume della nanoparticella) possono essere associate ad un effetto puramente classico: si parla di confinamento dielettrico. Questo effetto da origine ad una risonanza nello spettro di assorbimento di tali materiali quando le loro dimensioni diventano molto piccole rispetto alla lunghezza d'onda del campo elettromagnetico incidente. Effetti quantistici possono essere trascurati fino a dimensioni dell'ordine del nanometro e, in ogni caso, intervengono solo attraverso un termine correttivo alla funzione dielettrica. Andiamo dunque ad analizzare l'effetto della riduzione delle dimensioni sulla risposta ottica di nanoparticelle metalliche, le cui dimensioni siano dell'ordine di qualche nanometro.

## 2.3 Interazione di un'onda elettromagnetica con una nanoparticella

Quando un oggetto, quale ad esempio un singolo atomo, una molecola o una particella solida o liquida, viene illuminato da un'onda elettromagnetica, le cariche elettriche al suo interno vengono forzate ad oscillare per via del campo elettrico dell'onda incidente. Dal momento che una qualsiasi carica elettrica accelerata irradia energia elettromagnetica, avremo una radiazione secondaria emessa dall'ostacolo in tutte le direzioni dello spazio, della stessa lunghezza d'onda del campo incidente: si parla di radiazione diffusa (scattered). Oltre all'energia reirradiata, le cariche elementari eccitate possono trasformare parte dell'energia elettromagnetica incidente in altre forme (in energia termica, ad esempio): a questa dissipazione di energia all'interno della particella corrisponde l'assorbimento. La potenza ricevuta da un eventuale rivelatore posto dietro la particella aumenterà se la particella viene rimossa: la presenza della particella ha quindi come risultato un'estinzione del raggio incidente. Tale estinzione, essendo dovuta all'assorbimento e alla diffusione, dipende quindi dalla composizione chimica, dalla forma, dall'orientazione della particella nonché dal mezzo circostante e dalla frequenza del raggio incidente. La conoscenza di queste quantità è fondamentale per descrivere l'interazione di una particella di dimensione e forma qualunque con un'onda elettromagnetica incidente.

Sia  $(\vec{E}_1, \vec{H}_1)$  il campo all'interno della particella ed  $(\vec{E}_2, \vec{H}_2)$  il campo totale al suo esterno, dato dalla sovrapposizione del campo incidente  $(\vec{E}_i, \vec{H}_i)$  e del campo diffuso  $(\vec{E}_s, \vec{H}_s)$ . La media temporale del vettore di Poynting in un punto qualunque del mezzo in cui è contenuta la particella sarà la somma di tre termini:

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \text{Re} (\vec{E}_2 \times \vec{H}_2^*) = \vec{S}_i + \vec{S}_s + \vec{S}_{ext} \quad (2.1)$$

$\vec{S}_i$ ,  $\vec{S}_s$  e  $\vec{S}_{ext}$  sono i vettori di Poynting associati rispettivamente all'onda incidente, al campo diffuso dalla particella e all'interazione tra l'onda incidente e la particella.

Si immagina ora di prendere una sfera di raggio  $R$  centrata sulla particella; tramite il vettore di Poynting è possibile esprimere il flusso  $W_{abs}$  di energia attraverso la particella:

$$W_{abs} = - \int_A \vec{S} \cdot \vec{n} dA \quad (2.2)$$

dove  $dA$  è l'elemento infinitesimo di superficie, mentre  $\vec{n}$  è il vettore ortogonale alla superficie. Per convenzione, la normale alla superficie è orientata

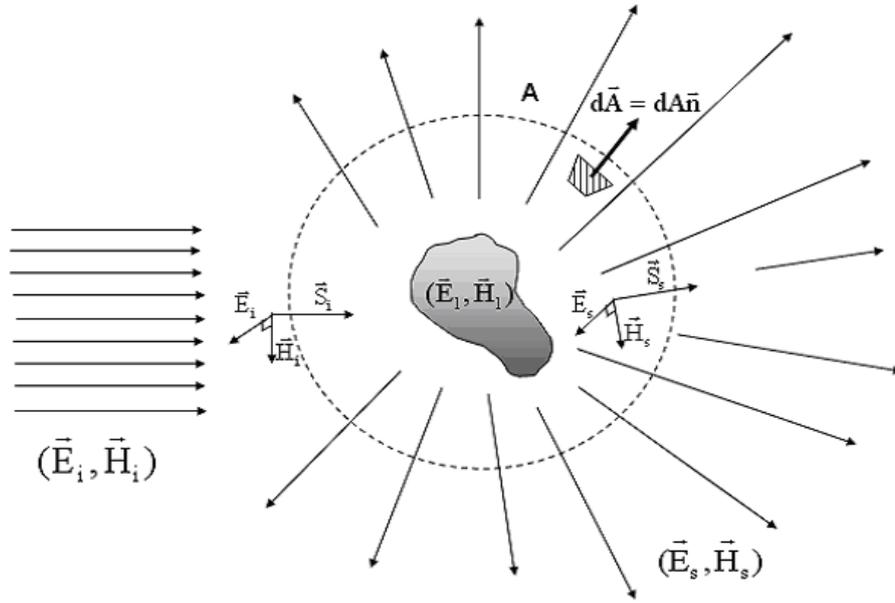


Figura 2.2: una particella, illuminata da un campo incidente  $(\vec{E}_i, \vec{H}_i)$ , emette un campo diffuso  $(\vec{E}_s, \vec{H}_s)$ . La sfera immaginaria A viene utilizzata per calcolare il flusso dei vettori di Poynting associati ai diversi campi.

verso l'esterno: segue pertanto che una diminuzione del flusso totale del vettore di Poynting indica una perdita di energia nel volume, e corrisponde dunque ad un valore positivo per  $W_{abs}$ .

Il principio di conservazione dell'energia permette di scrivere  $W$  come somma di tre termini:

$$W_{abs} = W_i - W_s + W_{ext} \quad (2.3)$$

con:

$$W_i = - \int_A \vec{S}_i \cdot \vec{n} dA$$

$$W_s = - \int_A \vec{S}_s \cdot \vec{n} dA$$

$$W_{ext} = - \int_A \vec{S}_{ext} \cdot \vec{n} dA \quad (2.4)$$

Se il mezzo in cui si trova la particella non assorbe,  $\vec{S}_i$  è indipendente dalla posizione e quindi  $W_i = 0$ ; il rate  $W_{ext}$  è perciò somma del rate di energia assorbita e diffusa:

$$W_{ext} = W_{abs} + W_s \quad (2.5)$$

Se la particella si trova in mezzo omogeneo trasparente (di costante dielettrica  $\varepsilon_m$ ) e viene investita da un'onda piana incidente  $\vec{E}_i = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c.$  di intensità  $I_0 = 1/2c\varepsilon_m E_0^2$  [W·m<sup>-2</sup>], la **sezione efficace di assorbimento** è definita come il rapporto tra la potenza assorbita  $W_{abs}$  e l'intensità  $I_0$ :

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} \quad [m^2] \quad (2.6)$$

mentre la **sezione efficace di scattering** è definita:

$$\sigma_s = \frac{W_s}{I_0} \quad [m^2] \quad (2.7)$$

Il rapporto tra potenza della radiazione estinta  $W_{ext}$  e l'intensità dell'onda incidente  $I_0$  è definito **sezione efficace d'estinzione**  $\sigma_{ext}$ , ed è dato dalla somma della sezione efficace di assorbimento  $\sigma_{abs}$  e da quella di diffusione  $\sigma_s$ :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_s \quad (2.8)$$

La sezione efficace di estinzione può essere vista in termini di una regione perfettamente opaca che oscura il campo incidente. Bisogna però sottolineare che, dal momento che  $\sigma_{ext}$  dipende dalla lunghezza d'onda, essa potrebbe differire dalla semplice area geometrica della particella, come è evidenziato in figura 2.3 .

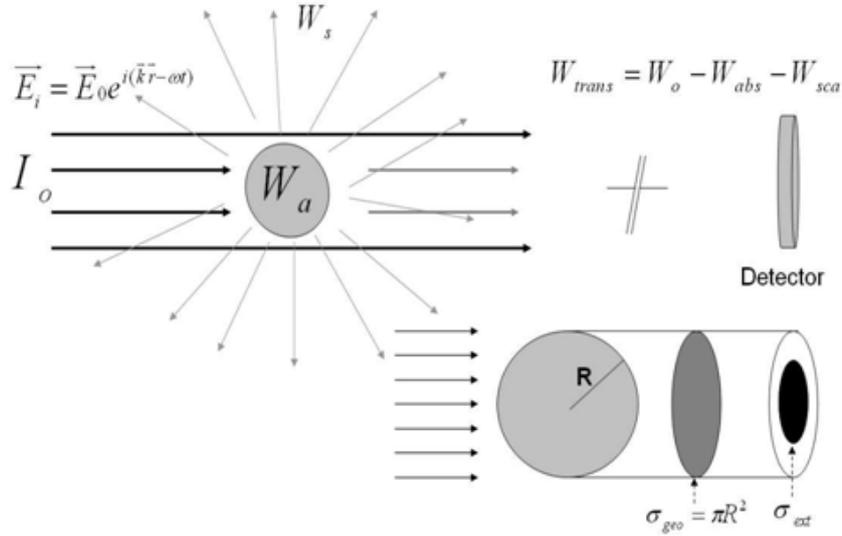


Figura 2.3: schematizzazione dell'assorbimento, dello scattering e dell'estinzione di un campo incidente ad opera di una particella. In basso è raffigurata la sezione efficace di estinzione corrispondente all'estinzione di un'onda piana incidente dovuta alla presenza di una particella sferica.  $\sigma_{ext}$  potrebbe essere più piccolo o più grande rispetto alla reale superficie della particella  $\pi R^2$ .

## 2.4 Risposta ottica in approssimazione quasi-statica

Presentiamo ora un modello teorico molto semplice che permette di riprodurre i dati sperimentali per diverse tipologie di nanoparticelle metalliche. Si consideri un'onda elettromagnetica piana monocromatica di frequenza angolare  $\omega$  e vettore d'onda  $k = 2\pi/\lambda$ , e incidente su un mezzo lungo la direzione  $z$ :  $E = E_0 \exp[i(kz - \omega t)] + c.c.$ . Essa induce nel mezzo una polarizzazione che caratterizza la sua risposta ottica. Quest'ultima può essere completamente descritta introducendo la costante dielettrica complessa  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  del materiale. L'intensità trasmessa da un mezzo di spessore  $L$  può perciò essere espressa in termini dell'indice di rifrazione complesso  $n^* = n + i\kappa = \varepsilon^{1/2}$  del mezzo:

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha L)$$

con:

$$\alpha(\omega) = 2\frac{\omega}{c}\kappa(\omega)$$

Si consideri ora un insieme di nanoparticelle non magnetiche di costante dielettrica  $\varepsilon$ , situate nel vuoto (particelle libere) o disperse in una matrice trasparente di materiale dielettrico con una costante dielettrica reale  $\varepsilon_m$ , che interagiscano con l'onda elettromagnetica.

Alcune ipotesi:

- si assuma che il grado di diluizione sia sufficiente da garantire che le nanoparticelle, soggette al campo, possano essere trattate come indipendenti. Il livello di diluizione è caratterizzato da un rapporto volumetrico  $p = N_{np}V_{np}/V$ , dove  $N_{np}$  è il numero di nanoparticelle,  $V_{np}$  il loro volume e  $V$  il volume in cui esse sono disperse;
- si considerino nanoparticelle di dimensioni superiori ai due nanometri, ossia costituite da almeno da un centinaio di atomi (ad esempio, una sfera d'argento di 2 nm di diametro contiene circa 250 atomi).

Per nanoparticelle molto piccole rispetto alle lunghezze d'onda ottiche, vale a dire inferiori ai venti nanometri di diametro, la risposta ottica può essere calcolata in **approssimazione quasi-statica** (o dipolare): in questo modo si ricavano semplici espressioni analitiche per la risposta di nanoparticelle sferiche, generalizzabili facilmente anche al caso di ellissoidi.

Se si considera una singola nanoparticella metallica di diametro  $D$  e funzione dielettrica  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  inserita in un mezzo trasparente di costante reale  $\varepsilon_m$  e soggetta ad un campo elettromagnetico  $E$ , si possono avere due diverse situazioni: se  $D \sim \lambda$ , la variazione spaziale del campo all'interno della particella indurrebbe una distribuzione di carica superficiale molto complessa, dando luogo a configurazione multipolari. Se invece  $D \ll \lambda$  (generalmente di pone  $D \leq \lambda/10 \approx 30nm$ ), il campo all'interno della sfera può essere considerato uniforme e la distribuzione di carica sulla superficie della sfera crea un singolo dipolo (approssimazione dipolare); lo stesso vale nel dominio temporale: il tempo di propagazione all'interno della sfera  $nD/c$  sarà cioè molto piccolo rispetto al periodo di oscillazione del campo  $2\pi/\omega$ . In questo caso il problema si riduce, tralasciando la dipendenza temporale del campo applicato, ad un semplice effetto di polarizzazione di una sfera in un campo uniforme che si risolve ricorrendo all'equazione di Poisson, con opportune condizioni al contorno. In termini generali, l'interazione della radiazione elettromagnetica con una singola sfera può essere trattata considerando un campo locale  $E_L$  che tenga conto dell'influenza di tutte le altre entità polarizzabili:

$$E_L = E + \frac{P_s}{3\varepsilon_m\varepsilon_0} \quad (2.9)$$

con

$$P_s = \frac{p}{V_{np}} \mathbf{p}_s \quad (2.10)$$

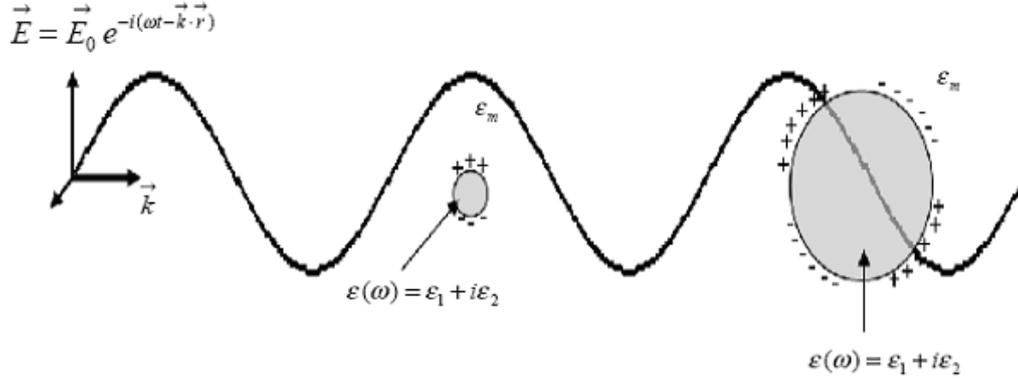


Figura 2.4: interazione tra una nanoparticella ed un'onda elettromagnetica; a seconda delle dimensioni della particella si ricade in approssimazione quasi statica oppure in configurazioni multipolari più complesse.

dove  $P_s$  è la polarizzazione di tutte le altre particelle e  $\mathbf{p}_s$  il momento di dipolo di una singola sfera. Per volumi molto piccoli  $E_L$  può però essere approssimato ad  $E$ .

Si può dunque dimostrare [14] che il campo  $E_i$  all'interno della sfera, dato dalla somma del campo esterno e del campo di polarizzazione dovuto all'accumulo di cariche all'interfaccia sfera-matrice, può essere espresso in funzione del campo incidente, come segue:

$$\vec{E}_i = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \vec{E} = f(\omega) \vec{E} \quad (2.11)$$

All'esterno della sfera, il campo creato dall'accumulo di cariche all'interno è equivalente [14] a quello creato da un dipolo posto al centro della sfera, di momento:

$$\mathbf{p}_s = 3V\epsilon_0\epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E} = 3\epsilon_0\alpha \vec{E} \quad (2.12)$$

dove  $V$  è il volume della sfera e  $\alpha$  la sua polarizzabilità. La risposta della particella è equivalente a quella di un dipolo posto nel suo centro.

Partendo dal campo indotto, si può determinare la sezione efficace di diffusione della nanosfera [15]:

$$\sigma_s = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} |\alpha|^2 = \frac{24\pi^3 V^2 \epsilon_m^2}{\lambda^4} \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (2.13)$$

proporzionale al quadrato del volume della nanoparticella e a  $1/\lambda^4$  (si tratta di una diffusione alla Rayleigh). Esplicitando la parte reale ed immaginaria

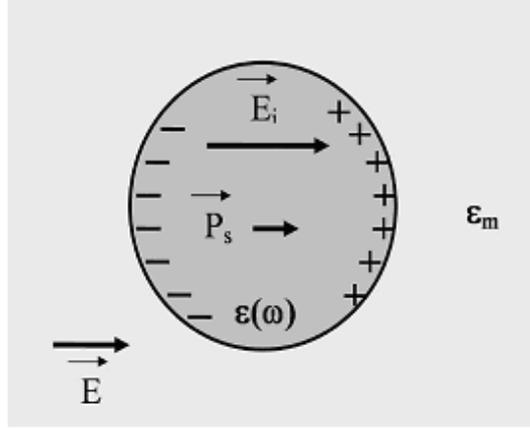


Figura 2.5: schema dell'interazione di un'onda piana con una particella metallica sferica in approssimazione quasi-statica.

della costante dielettrica del metallo, si ricava anche la sezione efficace di assorbimento [15]:

$$\sigma_{abs} = \frac{6\pi}{\lambda} \text{Im}(\alpha) = \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon + 2\varepsilon_m|^2} \quad (2.14)$$

proporzionale al volume della nanosfera. Per una particella metallica di diametro  $D$ , inserita all'interno di una matrice omogenea, dunque, il rapporto tra la sezione efficace di scattering e di assorbimento è proporzionale al volume della nanosfera, normalizzato da un fattore  $\lambda^3$ :

$$\sigma_s / \sigma_{abs} \propto (D/\lambda)^3$$

In approssimazione quasi statica ( $D \ll \lambda$ ), il termine di diffusione è dunque trascurabile rispetto a quello di assorbimento.

Segue che, per piccole particelle, l'estinzione ottica è dovuta esclusivamente al loro assorbimento (confronta figura 2.7):

$$\sigma_s \ll \sigma_{abs} \approx \sigma_{ext}$$

Va sottolineato che questo modello vale solo per particelle piccole, di diametro inferiore ai venti nanometri. Quando le dimensioni della particella aumentano, l'approssimazione dipolare cade ed entrano in gioco effetti multipolari: questo si traduce in un forte aumento della diffusione, che cresce fino a dominare l'assorbimento. In questo caso l'interazione tra l'onda elettromagnetica e la nanoparticella può essere trattata solo nel quadro più generale della teoria di Mie. Tornando all'espressione del campo elettrico all'interno della sfera

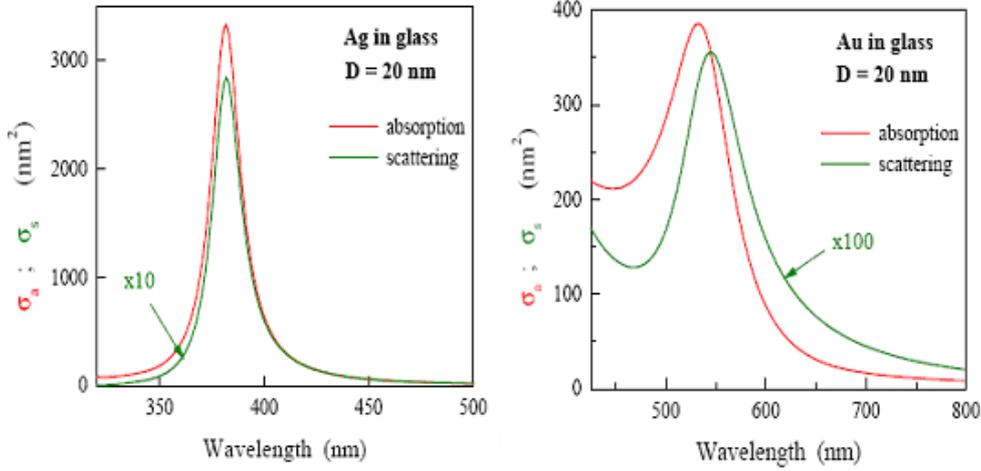


Figura 2.6: sezioni efficaci di assorbimento e di diffusione per nanoparticelle d'argento e d'oro di stesso diametro (20nm). La sezione efficace di assorbimento domina, in entrambi i casi, quella di scattering.

D (nm)	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\sigma_{abs}(\text{nm}^2)$	3.5	28	245	800	2020	4050	7300	11500	16300	21000	24500
$\sigma_{diff}(\text{nm}^2)$	$35 \cdot 10^{-5}$	0,021	1,35	16	95	380	1190	3100	6800	13000	22000
$\sigma_{ext}(\text{nm}^2)$	3,5	28,021	246,35	816	2115	4330	8490	14600	23100	34000	46500
$\Delta P_{ext}/P_{inc}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	21. $10^{-4}$	5,5 $10^{-3}$	11. $10^{-3}$	22. $10^{-3}$	37. $10^{-3}$	0.06	0.088	0.12

Figura 2.7: in questa tabella sono riportati i valori delle sezioni efficaci di assorbimento, di scattering e di estinzione, e i valori della variazione della potenza trasmessa in funzione di quella incidente, al variare del diametro di una nanoparticella. Come si può notare, la sezione efficace di assorbimento è uguale, o comunque paragonabile, a quella di estinzione solo per diametri inferiori ai 20nm.

metallica, notiamo che si ha un picco di risonanza in corrispondenza della frequenza  $\Omega_{RPS}$  che annulla il denominatore dell'equazione:

$$\varepsilon(\Omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m = 0$$

Si parla di **risonanza del plasmone di superficie** e il conseguente effetto di esaltazione del campo  $E_i$  all'interno della particella rispetto al campo macroscopico esterno è detto effetto di confinamento dielettrico. Da un punto di vista classico, la risonanza del plasmone può essere associata all'eccitazione risonante, indotta dal campo elettromagnetico esterno, di un'oscillazione

collettiva di elettroni (sia elettroni di conduzione che elettroni legati delle bande profonde) all'interno di una sfera metallica: la carica oscillante sulla superficie della particella genera un campo di dipolo elettrico che accresce il campo elettrico sentito dalla particella (campo che risulta considerevolmente rafforzato in condizioni di risonanza). Tale oscillazione può essere paragonata a quella di un gas di elettroni in un sistema massivo, modificata però in questo caso dalla presenza di interfacce: da qui il nome di risonanza del plasmone di superficie.

**È importante sottolineare che si tratta di un'oscillazione trasversale e, come tale, eccitabile direttamente per mezzo della luce: ciò non sarebbe possibile per un'oscillazione del plasmone di volume, che è invece longitudinale.**

A determinare le caratteristiche della risonanza del plasmone di superficie (frequenza, larghezza e forma del picco) sono sia la costante dielettrica del metallo confinato, sia la matrice esterna. In una nanoparticella sferica di un metallo nobile, la costante dielettrica  $\varepsilon$  è quella definita nel modello di Drude, con eventuali correzioni interbanda legate alla riduzione delle dimensioni.

Nel modello di Drude, qualora la dimensione della particella sia molto piccola rispetto al libero cammino medio degli elettroni ( $\geq 10^3 \text{Å}$ ), si può tener conto del confinamento dielettrico semplicemente introducendo una frequenza effettiva di collisioni con le superfici. In una sfera di raggio  $R$ , questo tasso è proporzionale a  $v/R$ , dove  $v$  è la velocità dell'elettrone: dal momento che all'interno di nanoparticelle metalliche possono contribuire solo gli elettroni in prossimità del livello di Fermi, la loro velocità sarà  $v_F$ .

La frequenza totale di collisioni sarà dunque:

$$\gamma(\omega) = \gamma'(\omega) + \frac{gv_F}{R} \quad (2.15)$$

dove  $\gamma'(\omega)$  è la frequenza di collisioni relativa agli elettroni di bulk, e dunque alle collisioni elettrone-elettrone ed elettrone-fonone, mentre il secondo addendo è proporzionale alla frequenza di collisione con la superficie;  $g$  è un semplice fattore moltiplicativo adimensionale, dell'ordine dell'unità.

L'espressione della costante dielettrica del materiale sarà quindi corretta come segue:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_{drude}(\omega) + \delta\varepsilon^{ib}(\omega) = \varepsilon^{ib}(\omega) - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i\gamma)} = \\ &= \varepsilon^{ib}(\omega) - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i(\gamma' + gv_F/R)\omega} \end{aligned} \quad (2.16)$$

La parte reale ed immaginaria di  $\varepsilon$  possono essere scritte come segue:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\omega_P^2}{\omega^3} \gamma \quad (2.18)$$

Supponendo che  $\varepsilon_2$  sia trascurabile oppure particolarmente disperso in corrispondenza di  $\Omega_{RPS}$  (come ad esempio nel caso dell'argento), la condizione di risonanza si semplifica:

$$\varepsilon_1(\Omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m = 0$$

Inserendo in questa equazione l'espressione di  $\varepsilon_1$  sopra definita, si ottiene una stima per la frequenza del plasmone di superficie:

$$\Omega_{RPS} = \frac{\omega_P}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\Omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m}} \quad (2.19)$$

In questo semplice caso, in cui è stato trascurato  $\varepsilon_2$ , il picco di risonanza della funzione  $\sigma_{abs}$  si riduce ad una quasi-lorenziana centrata attorno a  $\Omega_{RPS}$  e di larghezza a mezza altezza (FWHM)  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \gamma + \frac{\Omega_{RPS}^3}{\omega_P^2} \varepsilon_2^{ib} \quad (2.20)$$

Il primo addendo contiene il contributo intrabanda, legato al rate di scattering dell'elettrone: esso varia come  $1/D$  e cresce dunque al diminuire delle dimensioni della particella. Il secondo termine è invece quello interbanda, legato all'assorbimento interbanda alla frequenza  $\Omega_{RPS}$ .

Se la risonanza del plasmone di superficie è molto vicina alla soglia delle transizioni interbanda, può risultare difficile una corretta analisi dello spettro di assorbimento. In prossimità di tali frequenze, infatti,  $\varepsilon^{ib}$  varia molto al variare della frequenza ed il maggior contributo interbanda a  $\Gamma$  comporta una maggior dispersione spettrale di  $\sigma_{abs}$ . Nei metalli alcalini e nell'argento la risonanza di  $\sigma_{abs}$  si trova in una regione spettrale dove si ha un piccolo assorbimento interbanda e per questo appare come un picco molto stretto e ben definito. Nel caso di oro o rame, invece, la soglia delle transizioni interbanda si trova a più bassa frequenza e queste vanno parzialmente a sovrapporsi alla risonanza del plasmone di superficie (situata, nel caso dell'oro,

intorno ai 506nm): come conseguenza, la risonanza risulta meno piccata, la forma del picco diventa più complessa e non è più riconducibile ad un profilo lorentziano; in questo caso, nonostante sia difficile fornire un'adeguata definizione per la FWHM, vale comunque quanto detto in precedenza: essa aumenta al diminuire delle dimensioni della particella (come  $1/D$ ), per azione del termine intrabanda.

La risonanza di  $\sigma_{abs}$  appare dunque tanto più chiaramente quanto più si riduce la sua sovrapposizione con le transizioni interbanda. Ecco perché, nel caso di particelle d'oro, spesso si ricorre a matrici di costante dielettrica molto elevata, così che la risonanza subisca uno spostamento verso il rosso e risulti meglio definita.

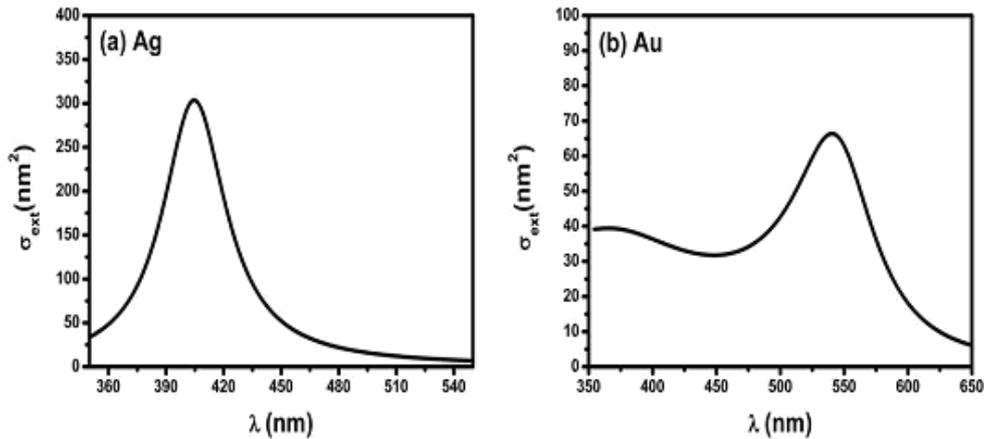


Figura 2.8: sezioni efficaci di assorbimento calcolate in approssimazione dipolare per due particelle d'argento e d'oro rispettivamente, entrambe di diametro 10nm: le particelle sono inserite in una matrice dielettrica trasparente di costante dielettrica  $\epsilon_m = 2,25$ . Le costanti dielettriche per oro e argento sono quelle tabulate da Johnson e Christy [9]. Il coefficiente  $g$  del termine di superficie è posto pari a 0,7.

## Capitolo 3

# Studio di una singola particella metallica: teoria di Mie

Quando le dimensioni delle nanoparticelle analizzate superano le poche decine di nanometri, la diffusione di un'onda incidente non è più trascurabile rispetto al suo assorbimento e l'estinzione risulta essere la somma di entrambi i contributi. In questo caso è necessario tenere conto dei multipoli di ordine superiore, l'approssimazione quasi-statica non è più valida e, nella modellizzazione dell'interazione onda-particella, vanno prese in esame le variazioni spaziali del campo sulle dimensioni dell'oggetto.

Il problema può essere risolto ricorrendo alle equazioni di Maxwell in coordinate sferiche, con opportune condizioni al contorno. Il primo ad affrontare il problema con successo fu Gustav Mie (figura 3.1), nel tentativo di capire l'origine dei colori scatterati ed assorbiti da una soluzione colloidale di particelle d'oro disperse in acqua. In un articolo pubblicato nel 1908 egli ricavò, sulle basi della teoria dell'elettromagnetismo, una soluzione rigorosa per il problema di diffrazione di un'onda piana monocromatica da una sfera omogenea di diametro e composizione qualsiasi, posta all'interno di un mezzo omogeneo. Una soluzione equivalente venne pubblicata pochi anni dopo da Peter Debye in un articolo relativo alla pressione della luce (ossia la forza meccanica esercitata dalla luce) su una sfera conduttrice; da quel momento in poi la questione è stata trattata in varie configurazioni da molti studiosi. La soluzione di Mie, nonostante sia stata ricavata per la diffrazione da una singola sfera, può essere applicata anche alla diffrazione da un numero qualsiasi di sfere; in questo caso, tuttavia, è necessario imporre alcuni vincoli: il diametro e la composizione delle sfere devono essere uniformi, le sfere devono essere distribuite casualmente e devono essere separate l'una dall'altra da distanze molto maggiori della lunghezza d'onda incidente. Sotto tali condizioni, l'energia totale scatterata dal sistema è pari all'energia scatterata da

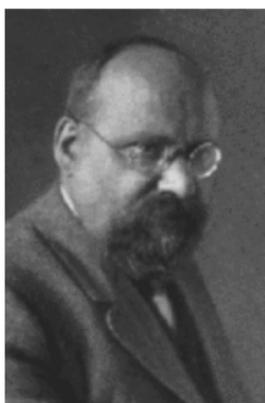


Figura 3.1: Gustav Mie.

una singola sfera, moltiplicata per il numero totale di sfere. Grazie a questa generalizzazione, la soluzione di Mie trova applicazione in moltissimi ambiti: dallo studio delle proprietà ottiche di sospensioni metalliche, di polveri atmosferiche e particelle interstellari, alla teoria dell'arcobaleno e agli effetti delle nuvole e della nebbia sulla trasmissione della luce. A conferma della bontà della teoria, riportiamo in figura 3.2 un confronto con i dati sperimentali ottenuti nello studio di nanoparticelle d'argento.

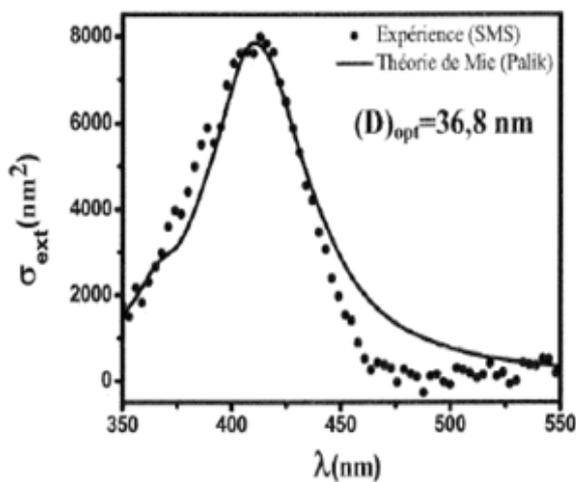


Figura 3.2: accordo sperimentale della teoria di Mie per nanoparticelle d'argento di diametro  $D = 36,8 \text{ nm}$ .

La derivazione completa delle formule di Mie richiederebbe molto tempo, ragion per cui presentiamo semplicemente la strategia risolutiva adottata.

In un mezzo omogeneo, il campo elettrico  $\vec{E}$  ed il campo magnetico  $\vec{H}$  soddisfano entrambe le relazioni seguenti:

$$\nabla \vec{V} = 0 \quad (3.1)$$

$$\nabla^2 \vec{V} + k^2 \vec{V} = 0 \quad (3.2)$$

dove  $k$  è il vettore d'onda nel mezzo e  $\vec{V}$  sta per  $\vec{E}$  o  $\vec{H}$ .

Il primo passo è trovare la soluzione delle Maxwell che descrivono il campo originato dall'onda piana monocromatica incidente su una superficie sferica, attraverso la quale le proprietà del mezzo cambiano. Si introduce un opportuno sistema di coordinate polari sferiche, in modo da rappresentare il campo come somma di due "sottocampi": uno ha un vettore elettrico con componente radiale nulla, mentre l'altro ha un vettore magnetico con la medesima caratteristica. Attraverso uno sviluppo multipolare del campo elettromagnetico è possibile risolvere le equazioni di Maxwell in coordinate polari sferiche, con opportune condizioni al contorno dettate dalla geometria del problema. Dalla teoria di Mie si deducono alcuni risultati generali relativi alla quantità totale di energia scatterata ed assorbita da un ostacolo di forma arbitraria. Per poter ricavare tali risultati è tuttavia necessario partire dall'analisi del caso più semplice di una nanoparticella metallica sferica di costante dielettrica  $\varepsilon$ , inserita in un mezzo di costante dielettrica  $\varepsilon_m$  e investita da un'onda che si propaghi lungo l'asse  $z$  e polarizzata linearmente lungo  $x$ . La soluzione di Mie descrive l'onda diffusa dalla particella metallica come una sovrapposizione lineare di onde sferiche, ciascuna generata da un multipolo elettrico di ampiezza  $a_l$  e da uno magnetico di ampiezza  $b_l$ , dati da:

$$a_l = \frac{M\Psi_l(M\chi)\Psi'_l(\chi) - \Psi'_l(M\chi)\Psi_l(\chi)}{M\Psi_l(M\chi)\eta'_l(\chi) - \Psi'_l(M\chi)\eta_l(\chi)} \quad (3.3)$$

$$b_l = \frac{\Psi_l(M\chi)\Psi'_l(\chi) - M\Psi'_l(M\chi)\Psi_l(\chi)}{\Psi_l(M\chi)\eta'_l(\chi) - M\Psi'_l(M\chi)\eta_l(\chi)} \quad (3.4)$$

dove:

$$M = (\varepsilon/\varepsilon_m)^{1/2};$$

$\Psi_l(\chi) = \chi J_l(\chi)$  è una funzione di Bessel-Riccati ( $J_l$  è una funzione di Bessel di ordine  $l$ );

$\eta_l(\chi) = \chi H_l^{(1)}(\chi)$ , con  $H_l^{(1)}$  funzione di Hankel di ordine  $l$ ;

$\chi = \frac{1}{2}kD = (\pi n_m/\lambda)D$ , con  $k$  vettore d'onda del campo incidente e  $n_m$  l'indice della matrice.

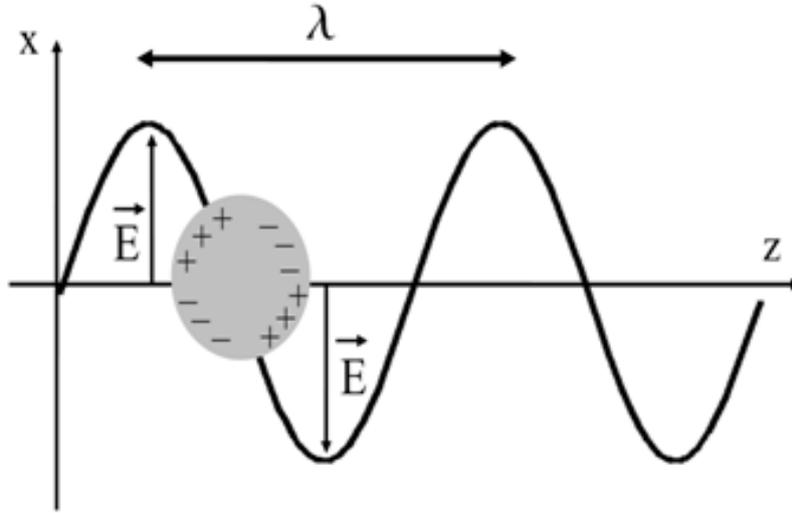


Figura 3.3: polarizzazione disomogenea in una particella più grande rispetto alla lunghezza d'onda incidente, e conseguente comparsa di un contributo quadripolare.

La sezione efficace di diffusione della particella è la somma dei contributi di ciascun multipolo:

$$\sigma_s = \frac{2\pi}{n_m^2 k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \{|a_l|^2 + |b_l|^2\} \quad (3.5)$$

Allo stesso modo, la sezione efficace di estinzione della particella si può scrivere:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{n_m^2 k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}\{a_l + b_l\} \quad (3.6)$$

Sviluppando le precedenti espressioni al prim'ordine non nullo in  $D/\lambda$  in funzione di  $\chi$ , si ritrovano esattamente le sezioni efficaci calcolate per una piccola sfera metallica in approssimazione quasi statica.

Per particelle di dimensioni superiori a qualche decina di nanometri, gli spettri di estinzione, di diffusione e di assorbimento possono essere calcolati risolvendo esplicitamente le equazioni sopra riportate: in tal caso è utile ricorrere a programmi di calcolo quali Mathematica.

La teoria multipolare di Mie qui sviluppata per una particella sferica, è stata generalizzata da V.G.Faranov al caso di nanoparticelle sferoidali omogenee e di tipo nucleo-corona. In questo caso il problema si risolve con il metodo

di separazione delle variabili in un sistema di coordinate sferoidali  $(\xi, \eta, \phi)$ , riconducibile ad un sistema cartesiano per mezzo delle seguenti uguaglianze:

$$\begin{aligned}x &= \frac{d}{2}(\xi^2 \pm 1)^{1/2}(1 - \eta^2)^{1/2} \cos \phi \\y &= \frac{d}{2}(\xi^2 \pm 1)^{1/2}(1 - \eta^2)^{1/2} \sin \phi \\z &= \frac{d}{2}\xi\eta\end{aligned}$$

Siano  $E^{(i)}$ ,  $H^{(i)}$ ,  $E_\tau^{(i)}$ ,  $H_\tau^{(i)}$  il vettore campo elettrico, campo magnetico, e le loro componenti tangenti alla superficie dell'ellissoide.

L'esponente  $(i)$  può assumere i valori 0, 1 o 2 che corrispondono al campo incidente, al campo diffuso e al campo interno alla particella rispettivamente. Partendo da queste definizioni, le condizioni del problema elettromagnetico per uno sferoide omogeneo saranno:

$$\begin{aligned}\Delta E^{(1)} + k_1^2 E^{(1)} &= 0 \quad (\text{equazione di Helmholtz}) \\ \Delta E^{(2)} + k_2^2 E^{(2)} &= 0 \quad (\text{equazione di Helmholtz}) \\ \text{div} E^{(1)} &= 0; \quad \text{div} E^{(2)} = 0 \\ E_\eta^{(0)} + E_\eta^{(1)} &= E_\eta^{(2)}; \quad E_\phi^{(0)} + E_\phi^{(1)} = E_\phi^{(2)} \\ H_\eta^{(0)} + H_\eta^{(1)} &= H_\eta^{(2)}; \quad H_\phi^{(0)} + H_\phi^{(1)} = H_\phi^{(2)} \\ \lim_{r \rightarrow \infty} r \left( \frac{\partial E^{(1)}}{\partial r} - ik_1 E^{(1)} \right) &= 0\end{aligned}$$

dove  $k = (\varepsilon\mu)^{1/2}k_0$  è il numero d'onda del mezzo con permittività complessa  $\varepsilon$  e permeabilità magnetica  $\mu$ , mentre gli indici 1 e 2 corrispondono all'interno ed all'esterno della particella. La soluzione viene divisa in due termini:

$$E^{(i)} = E_1^{(i)} + E_2^{(i)}; \quad H^{(i)} = H_1^{(i)} + H_2^{(i)}$$

Il primo termine di ciascuna delle due somme non dipende dall'angolo azimutale  $\phi$ , mentre la media del secondo termine in funzione di  $\phi$  è nulla. Il problema si può dunque scomporre in due parti risolubili in maniera esatta. Come nel caso sferico, il campo elettrico e magnetico si possono esprimere come somma di onde la cui ampiezza dipende dalle condizioni al contorno poste in precedenza.

# Capitolo 4

## Effetti legati alle dimensioni, alla composizione, all'ambiente, alla forma

Nel capitolo 2 sono state definite le espressioni della frequenza del plasmone di superficie e della larghezza del picco di risonanza (2.19-2.20). Da queste due formule emerge bene la dipendenza delle proprietà del picco di risonanza dalle caratteristiche delle nanoparticelle analizzate e del mezzo in cui queste sono inserite: tale dipendenza è contenuta nei termini  $\varepsilon, \varepsilon_m$  e  $D$ . Si ricordi che il diametro della particella è contenuto nel termine intrabanda  $\gamma$  che è legato al rate di scattering dell'elettrone e varia come  $1/D$ .

Nei seguenti paragrafi verranno presentati in dettaglio questi effetti.

### 4.1 Effetto delle dimensioni

In approssimazione dipolare, ovvero per diametri compresi tra pochi nanometri e poche decine di nanometri, le dimensioni delle nanoparticelle hanno un debole impatto sulla frequenza di risonanza del plasmone di superficie che, in linea generale, può essere considerata indipendente dalle dimensioni dell'oggetto. Si può rilevare soltanto un lieve blue-shift della risonanza per particelle di diametro inferiore ai 2nm, dovuto ad effetti quantistici che non abbiamo preso in esame. Anche l'aumento della larghezza del picco di risonanza al diminuire della dimensione della nanoparticella è piccolo, seppur riscontrabile. Molto forte è invece la dipendenza dalle dimensioni del picco della sezione efficace di assorbimento, legata da una relazione di proporzionalità al volume

della nanosfera:

$$\sigma_{abs} = \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon + 2\varepsilon_m|^2}$$

Per valutare il range di validità dimensionale dell'approssimazione dipolare è stato calcolato lo spettro di una singola nanosfera d'oro e di una d'argento utilizzando l'espansione multipolare di Mie fino all'undicesimo ordine. È emerso che i risultati sperimentali deviano da quelli teorici per nanoparticelle più grandi di 20-30nm: sopra tali valori, dunque, l'approssimazione quasi-statica non può più essere applicata.

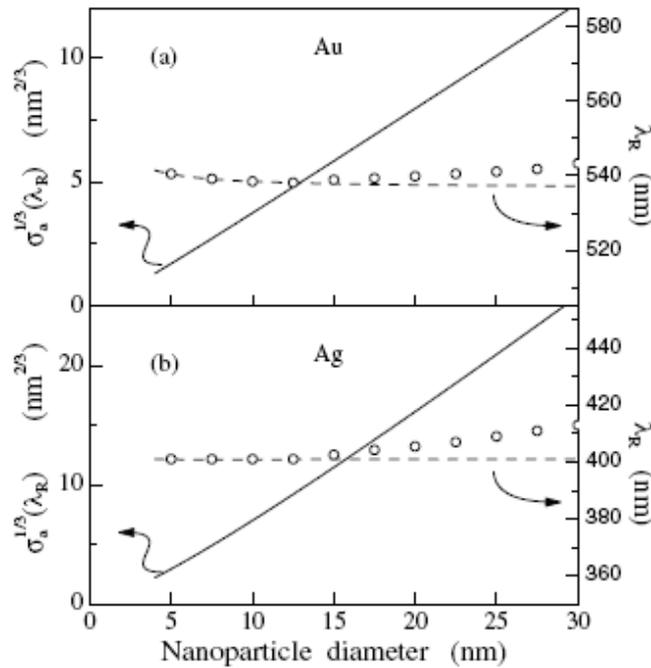


Figura 4.1: dipendenza della lunghezza d'onda  $\lambda_R$  di risonanza del plasmone di superficie dalle dimensioni della particella (linea tratteggiata) e radice cubica della sezione efficace di assorbimento (linea continua) per una nanoparticella sferica d'oro (a) e una d'argento (b) inserite in una matrice di coefficiente  $\varepsilon_m = 2,25$ , calcolate in approssimazione dipolare. I pallini vuoti rappresentano i valori della lunghezza d'onda calcolati utilizzando l'espansione multipolare di Mie fino all'undicesimo ordine [21].

Nel caso in cui si ricorra alla teoria di Mie ( $D > 30 - 50\text{nm}$ ), i profili spettrali appaiono spostati verso il rosso e si assiste alla comparsa di risonanze multipolari; questi due effetti sono ben evidenziati in figura 4.3.

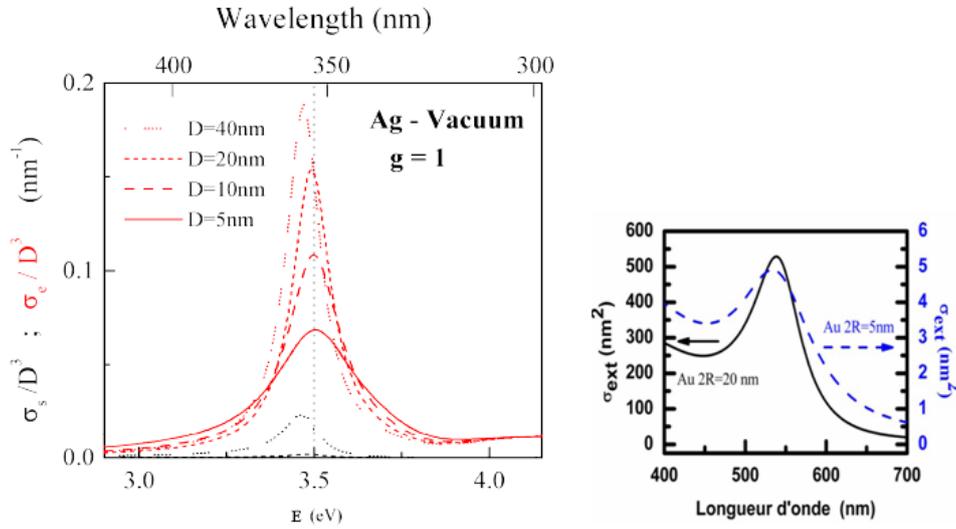


Figura 4.2: aumento della larghezza del picco di risonanza al diminuire del diametro per una particella d'argento nel vuoto (a sinistra) e per una particella d'oro in una matrice con  $\epsilon_m = 1,5$  (a destra) [22]

## 4.2 Effetto della composizione

L'origine fisica della risonanza del plasmon di superficie è la stessa per tutti i metalli. Cionostante, variando il tipo di materiale, appaiono alcune interessanti differenze negli spettri: nel caso dell'argento, ad esempio, la risonanza si trova intorno ai 354nm, è nettamente separata dall'assorbimento interbanda, ha una forma quasi lorentziana, ed appare come un'esaltazione dell'assorbimento intrabanda (molto debole a questa frequenza nel metallo massivo) a seguito del confinamento dielettrico. Per oro e rame, invece, la soglia delle transizioni interbanda si trova a più bassa frequenza e per questo si vanno a sovrapporre con la risonanza del plasmon: il profilo spettrale è dunque molto più complesso da analizzare (figura 4.4).

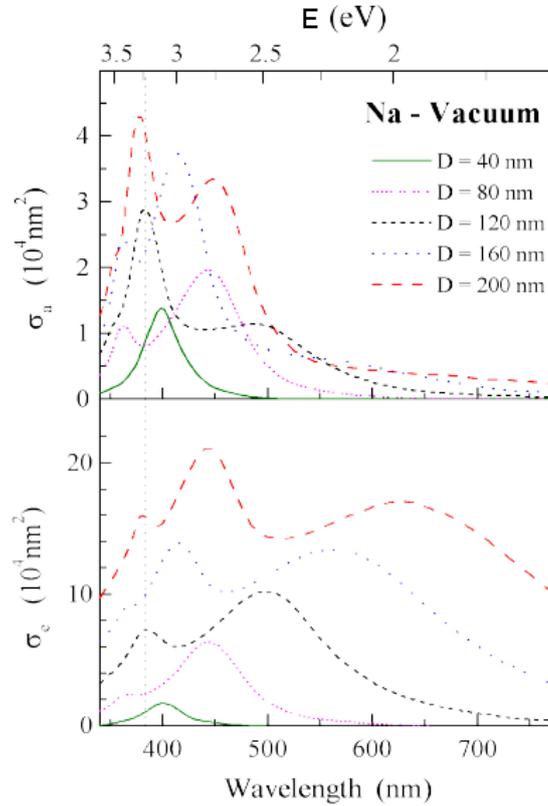


Figura 4.3: spettro di assorbimento e di estinzione per una nanoparticella di sodio di diametro variabile tra 40nm e 200nm [22].

### 4.3 Effetto dell'ambiente esterno

La frequenza di risonanza del plasmone di superficie di un metallo dipende dall'ambiente circostante attraverso la costante  $\epsilon_m$ : al crescere di  $\epsilon_m$ , la posizione spettrale del picco di risonanza si sposta verso lunghezze d'onda maggiori, dunque verso il rosso. Questo effetto si nota più facilmente nell'argento che nell'oro: in questo secondo caso, infatti, la risonanza si trova in prossimità delle transizioni interbanda e il profilo del picco non è sempre ben definito. Nell'oro, il contributo di queste transizioni, che compaiono intorno ai 540nm, si sovrappone a quello della risonanza, nel range tra 510 e 560 nm. Nel caso dell'argento, invece, questa sovrapposizione non si verifica mai dal momento che la risonanza si presenta sotto i 350 nm (figure: 4.5; 4.6; 4.7; 4.8).

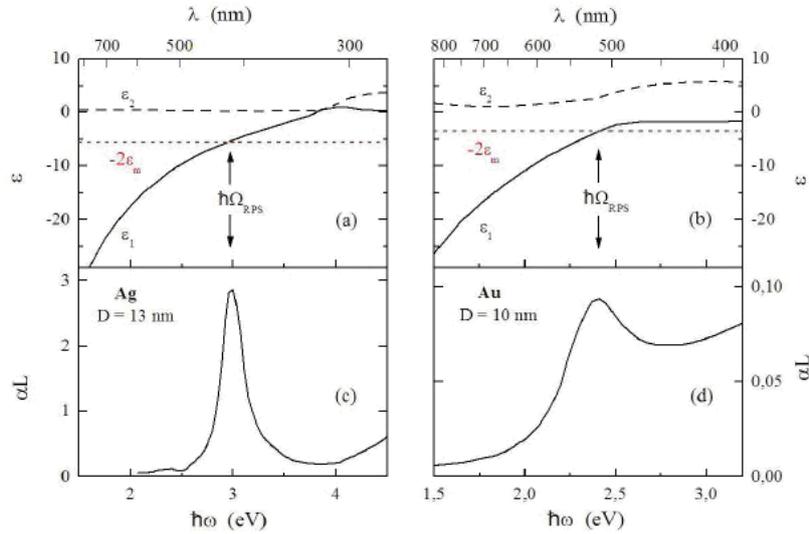


Figura 4.4: profilo spettrale di risonanza per una particella d'argento e per una d'oro di diametro simile ed immerse nella stessa matrice.

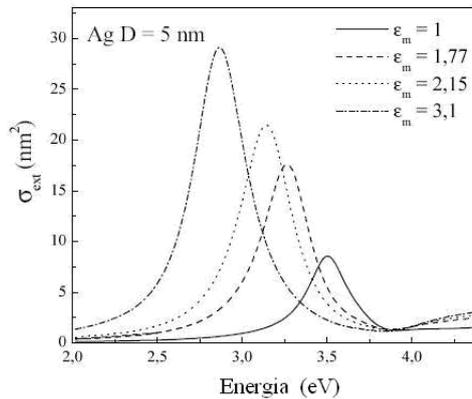


Figura 4.5: sezione efficace d'estinzione calcolata in approssimazione quasi-statica per una nanoparticella d'argento di diametro  $D = 5\text{nm}$  inserita in matrici diverse: vuoto ( $\epsilon_m = 1$ ), acqua ( $\epsilon_m = 1,77$ ), silicio ( $\epsilon_m = 2,15$ ) e alluminio ( $\epsilon_m = 3,1$ ) [21].

## 4.4 Effetto della forma

Finora, parlando di nanoparticelle, abbiamo sempre sottinteso di avere a che fare con particelle perfettamente sferiche. Tuttavia, anche in campioni di ottima qualità, la forma delle nanoparticelle spesso devia da quella di una nanosfera perfetta e un buon modello deve tenerne conto.

Negli ultimi anni è cresciuto sempre più l'interesse per nanoparticelle delle

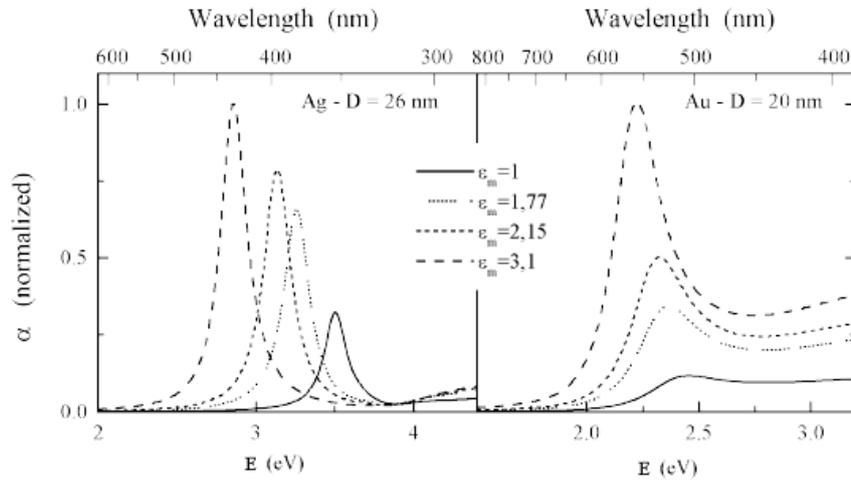


Figura 4.6: sezione efficace d'estinzione calcolata in approssimazione quasi-statica per una nanoparticella d'argento (a sinistra) e per una d'oro (a destra) in matrici diverse: vuoto ( $\epsilon_m = 1$ ), acqua ( $\epsilon_m = 1,77$ ), silicio ( $\epsilon_m = 2,15$ ) e alluminio ( $\epsilon_m = 3,1$ ) [22].

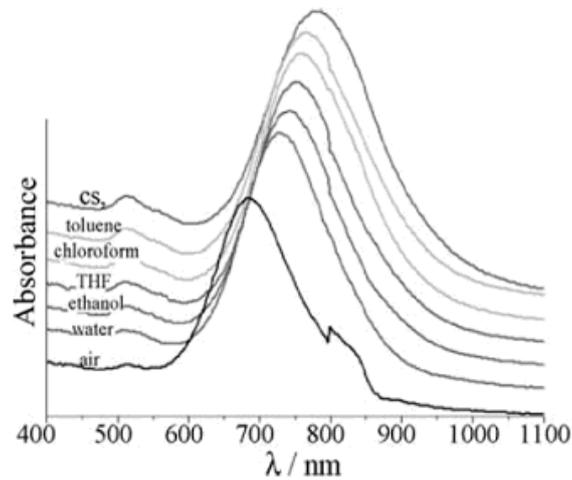


Figura 4.7: spettri sperimentali per particelle d'oro inserite in diversi mezzi. Si osserva un red shift per solventi maggiormente polarizzabili [23].

forme più diverse: ellittiche, triangolari, a conchiglia, ad anello. Lo studio di tali oggetti ha messo in luce le loro particolari proprietà e le loro possibili applicazioni in moltissimi ambiti, tra cui quello medico [24,25,26,27,28]. Di seguito riportiamo le principali proprietà ottiche di nanoparticelle di forme



Figura 4.8: nanoparticelle d'oro di diametro 16nm inserite in soluzioni colloidali realizzate con diversi solventi. S.Underwood, P.Mulvanay, Langmuir 1994.

particolari.

La generalizzazione immediata rispetto al caso di particelle sferiche è costituita da nanoellissoidi: noteremo che ciò che più caratterizza particelle di questo tipo è la comparsa di effetti legati alla polarizzazione della luce.

Si consideri un nanoellissoide definito dai suoi tre semi-assi  $a$ ,  $b$ ,  $c$  con  $a > b > c$  e volume  $V = 4\pi abc/3$ : In particelle di forma ellittica, la minor

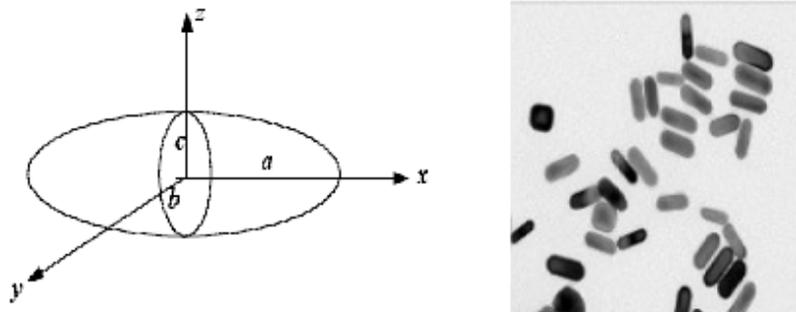


Figura 4.9: schema di un nanoellissoide ed immagine TEM di alcune nanoparticelle d'oro riconducibili a tale modello.

simmetria rispetto al caso sferico comporta una rimozione di degenerazione: nel loro spettro si possono infatti osservare tre picchi di risonanza (associati alla polarizzazione della luce lungo i tre assi dell'ellissoide  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), anziché uno solo.

Sia  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  la costante dielettrica complessa della particella ed  $\varepsilon_m$  quella della matrice esterna; considerando un'onda incidente polarizzata linearmente lungo uno degli assi principali  $i = x, y, z$  in approssimazione quasi statica ( $a \ll \lambda$ ) si ottengono le seguenti sezioni efficaci di diffusione e di assorbimento

[15]:

$$\sigma_s = \frac{8\pi^3 V^2 \varepsilon_m^2}{3\lambda^4 L_i^2} \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + \frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_m} \right|^2 \quad (4.1)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{2\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda L_i^2} \frac{\varepsilon_2}{\left| \varepsilon + \frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_m \right|^2} \quad (4.2)$$

Queste due espressioni sono molto simili a quelle trovate per una nanosfera: ora però compare un fattore geometrico  $L_i$ , dipendente dalla forma dell'ellissoide (per la sfera vale  $L_i = 1/3$ ). Per una certa polarizzazione  $i$  la frequenza di risonanza del plasmon di superficie è determinata, anche in questo caso, dalla costante dielettrica della particella e da quella della matrice; *in prima approssimazione, la dipendenza di  $\varepsilon$  dalle dimensioni è stata introdotta utilizzando le espressioni viste per la sfera, considerando  $D$  il diametro di una sfera di volume equivalente a quello dell'ellissoide.*

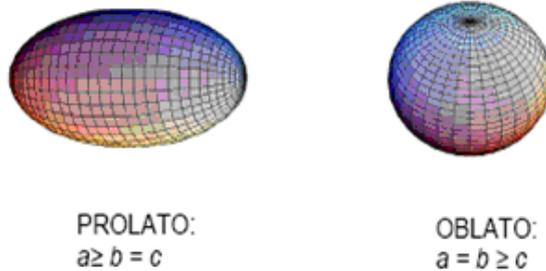
Una migliore approssimazione dovrebbe introdurre una dipendenza dalle dimensioni data dal rapporto tra la superficie e il volume della particella. In ogni caso, per le particelle analizzate in questo lavoro di tesi, l'errore commesso con la prima approssimazione è trascurabile.

Analogamente al caso sferico, anche per i nanoellissoidi la condizione di risonanza si riduce a:

$$\varepsilon(\Omega_{RPS}) + \frac{1 - L_i}{L_i} \varepsilon_m = 0 \quad (4.3)$$

Da questa espressione emerge bene il sorgere di tre possibili risonanze, una per ogni direzione di polarizzazione.

Tra le varie tipologie di nanoellissoidi citiamo quelle più comuni, gli *sferoidi*, caratterizzati da due semi-assi uguali. Gli sferoidi possono essere di due tipi, prolati o oblatti.



Nel caso degli sferoidi, sono state calcolate le espressioni analitiche per il

fattore geometrico  $L_i$ . Lungo l'asse  $x$ , per un sferoide prolato e per uno oblato, si ha rispettivamente [21]:

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left( -1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} \right) \quad (4.4)$$

$$L_x = \frac{(1 - e^2)^{1/2}}{2e^3} \left[ \frac{\pi}{2} - \arctan \left( \frac{(1 - e^2)^{1/2}}{e} \right) \right] - \frac{1 - e^2}{2e^2} \quad (4.5)$$

dove:

$$e^2 = 2 - \eta^2$$

$$\eta = c/a$$

L'espressione degli altri fattori geometrici sar , per un prolato e per un oblato rispettivamente:

$$L_y = L_z = \frac{1 - L_x}{2} > \frac{1}{3} > L_x \quad (4.6)$$

$$L_z = (1 - 2L_x) > \frac{1}{3} > L_x = L_y \quad (4.7)$$

Nel limite di approssimazione dipolare, lo spettro d'estinzione per uno sferoide presenta due risonanze, legate unicamente alla polarizzazione lineare della luce e alla forma dell'oggetto, e indipendenti dalle sue dimensioni. La separazione tra le due frequenze di risonanza cresce all'aumentare del rapporto  $\eta = c/a$ , come si pu  osservare in figura 4.10. Il plasmone corrispondente all'eccitazione relativa alla polarizzazione lungo l'asse maggiore dell'ellissoide   spostato verso lunghezze d'onda maggiori (red shifted), mentre quello corrispondente a una polarizzazione lungo l'asse minore si sposta verso lunghezze d'onda minori (blue shifted). Come nel caso di particelle sferiche, la risonanza   descritta da un picco ben definito solo se cade lontano dalla regione di transizioni interbanda:   il caso dell'argento, per il quale il picco   anche molto pi  sensibile agli effetti di forma, rispetto a quello dell'oro.

Nel caso in cui il fascio incidente sia polarizzato lungo l'asse maggiore di uno sferoide prolato d'oro, se la forma della particella devia poco dalla sfericit , il picco di risonanza si allarga molto poco e la frequenza subisce uno shift molto piccolo, se paragonato al caso di una nanoparticella sferica dello stesso volume. Nel caso dell'argento, invece, la maggior dipendenza della lunghezza d'onda di risonanza da  $\eta$  porta ad una maggiore separazione dei picchi.

In figura 4.11   mostrata l'evoluzione del picco di risonanza per particelle sferoidali d'argento immerse in una matrice di silice, con due differenti valori

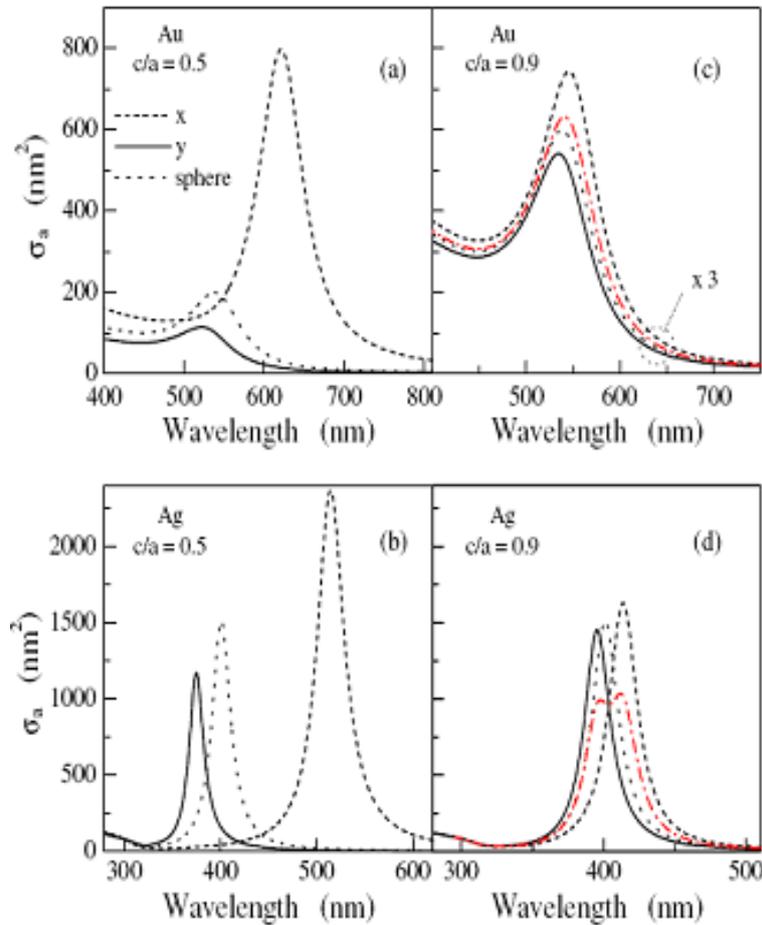


Figura 4.10: spettri d'estinzione calcolati per una particella d'argento e per una d'oro di tipo prolato, con  $\eta = c/a = 0,5$  e  $\eta = c/a = 0,9$ , inserite in una matrice trasparente di indice  $\varepsilon_m = 2,25$ . La linea rossa è relativa a luce non polarizzata [21].

di  $\eta$ . La risposta ottica mostra due risonanze, legate al tipo di polarizzazione, shiftate rispetto al picco di risonanza per una particella sferica dello stesso volume: ancora una volta si può notare che, minore è  $\eta$ , maggiore è lo shift. Fissata la polarizzazione lungo uno degli assi dello sferoide, per una particella di volume costante, una variazione della sua forma produce una variazione della lunghezza d'onda di risonanza simile a quella indotta dal cambiamento dell'indice di rifrazione della matrice esterna. La non-sfericità, dunque, influenza molto l'interpretazione degli spettri misurati e permette di determinare con accuratezza i parametri dell'ambiente esterno, usando le particelle come "nano-sensori".

Anche per piccoli  $\eta$  l'anisotropia della particelle può essere determinata mi-

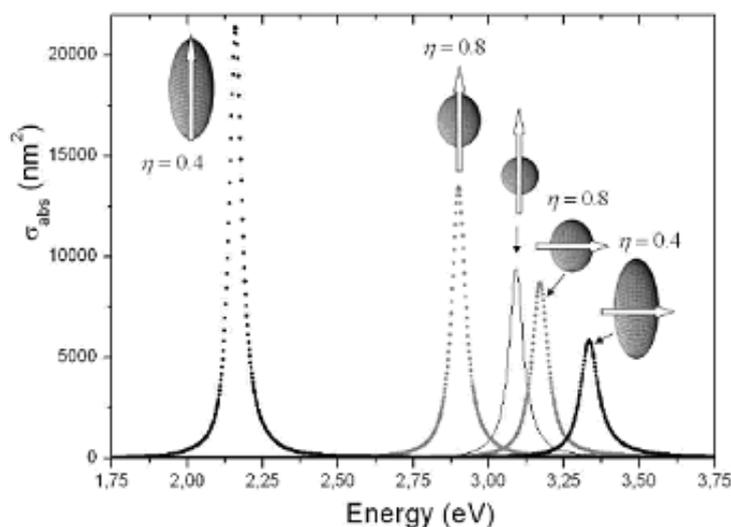


Figura 4.11: evoluzione del picco di risonanza dello spettro di assorbimento di nanoparticelle sferoidali d'argento inserite in una matrice di silice, al variare della loro forma. Il volume della particella è costante e corrisponde al volume di una particella sferica di 20nm di diametro. Il picco centrale è relativo al caso sferico [20].

surando la sezione efficace di assorbimento in funzione della direzione di polarizzazione della luce incidente. Presa una particella sferoidale, dal legame tra la lunghezza d'onda di risonanza e lo spettro d'assorbimento, è infatti possibile risalire facilmente al suo  $\eta$ .

I nanorod possono essere considerati un caso particolare di sferoidi e, pertanto, anche le loro proprietà ottiche variano in base a  $\eta$ . In figura 4.12 sono presentati gli spettri di assorbimento per nanorod d'oro (oggetto di studio di questa tesi) con diversi aspect ratio. In figura 4.13 è messo in evidenza un indicatore macroscopico della variazione microscopica di  $\eta$ : il colore del campione.

Oltre al caso degli sferoidi, appena approfondito, possono esserne citati molti altri. In figura 4.14 sono mostrati alcuni esempi: al variare della forma della nanoparticella, e in particolare delle sue estremità, la sua risposta ottica cambia in maniera apprezzabile. Passiamo ora ad un altro caso interessante. La risposta ottica di un nano-oggetto risulta alterata anche quando si opera con oggetti strutturati, ottenuti ad esempio unendo diversi materiali. L'esempio più semplice che si può studiare è quello dei nano-gusci sferici o ellittici, ottenuti ricoprendo una nanoparticella con un guscio di altro materiale, come schematizzato in figura 4.15. Le sezioni efficaci di scattering e di assorbimento per una particella di questo tipo possono essere calcolate

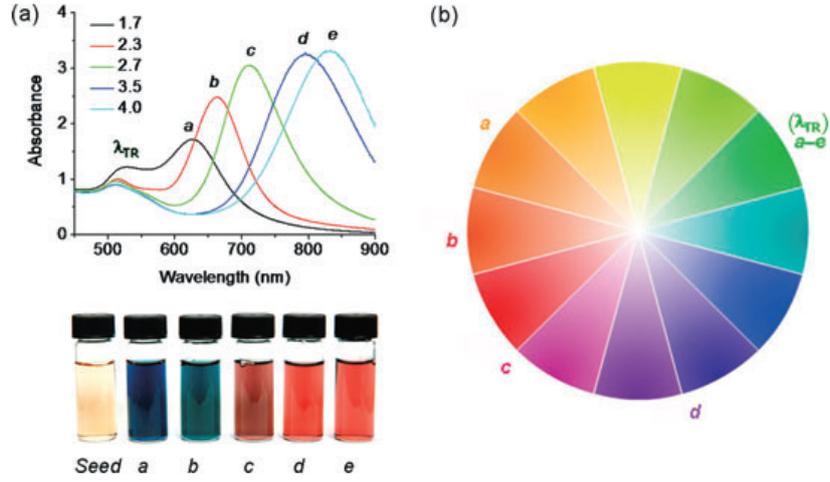


Figura 4.12: (a) Spettri di assorbimento per nanorod d'oro con diversi aspect ratio (*a-e*); (b) ruota cromatica, con riferimento alla regione di assorbimento dei nanorod (*a-e*). TR=transverse resonance.

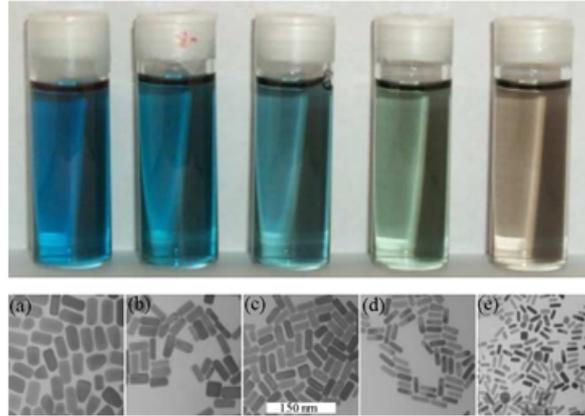


Figura 4.13: il colore di alcuni campioni di nanoparticelle d'oro cambia con variazioni piccolissime di  $\eta$ , compreso tra 3,6 e 2,4 [23].

analiticamente, sempre nell'ambito dell'approssimazione quasi-statica [15]:

$$\sigma_s = \frac{24\pi^3 V^2 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} \left| \frac{(\varepsilon_e - \varepsilon_m)(\varepsilon_i + 2\varepsilon_e) + p(\varepsilon_i - \varepsilon_e)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_e)}{(\varepsilon_e + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_i + 2\varepsilon_e) + 2p(\varepsilon_i - \varepsilon_e)(\varepsilon_e - \varepsilon_m)} \right|^2 \quad (4.8)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{6\pi V \varepsilon_m^{1/2}}{\lambda} \text{Im} \frac{(\varepsilon_e - \varepsilon_m)(\varepsilon_i + 2\varepsilon_e) + p_i(\varepsilon_i - \varepsilon_e)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_e)}{(\varepsilon_e + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_i + 2\varepsilon_e) + 2p_i(\varepsilon_i - \varepsilon_e)(\varepsilon_e - \varepsilon_m)} \quad (4.9)$$

dove  $V$  è il volume totale di nucleo e corona,  $p_i$  è la frazione di volume del

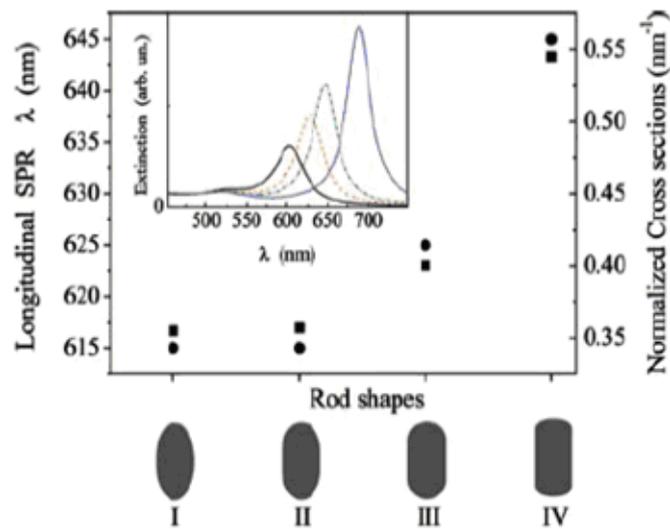


Figura 4.14: lunghezza d'onda di risonanza (pallini) e picco della sezione efficace di assorbimento (quadrati) per quattro diverse forme di nanoparticelle allungate. Nel riquadro in alto è riportato l'assorbimento al variare di  $\eta$  (1,75; 2; 2,15; 2,5 rispettivamente da sinistra a destra) per la tipologia III [29].

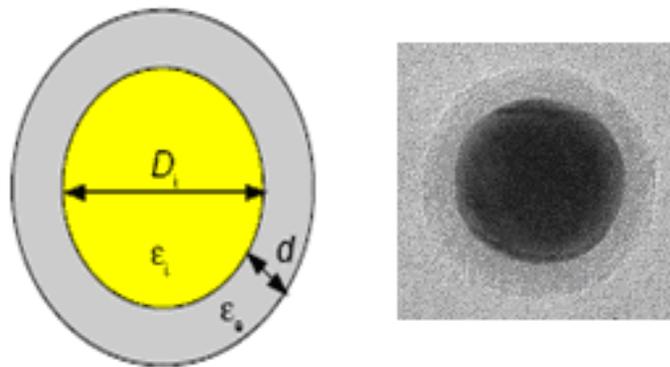


Figura 4.15: schema di un nano-guscio sferico e immagine TEM di una particella d'argento ricoperta da un guscio di silice.

nucleo centrale  $p_i = D_i^3 / (D_i + 2d)^3$  ed  $\epsilon_m$  è la costante dielettrica della matrice.

In questo caso la risonanza presenta una struttura molto complessa, con una forte dipendenza dai materiali presenti: in molti casi si ottiene uno spettro molto ampio, con più di due massimi. Le precedenti espressioni possono poi

essere generalizzate al caso di nanogusci ellittici, del tipo raffigurato nell'immagine 4.16. In entrambi i casi, queste espressioni permettono di calcolare la

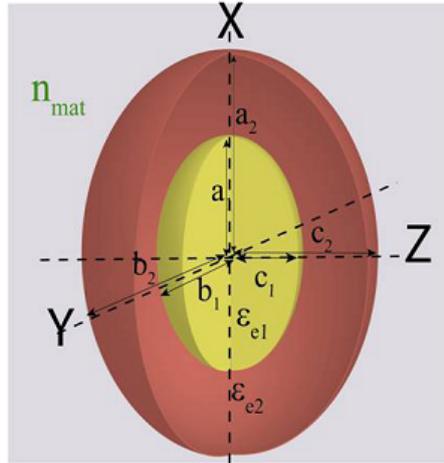


Figura 4.16: modello tridimensionale di un nano-guscio ellittico.

posizione del picco di risonanza in funzione dello spessore del guscio esterno. In questo modo è possibile stabilire la regione entro la quale la particella è sensibile all'ambiente esterno. Nel caso di una sfera, si osserva che tale regione è dell'ordine del raggio della particella: essa corrisponde alla zona in cui il campo elettromagnetico è accresciuto per effetto della risonanza.

All'aumentare dello spessore della corona è stato rilevato uno spostamento verso il rosso della risonanza del plasmon di superficie: questo risultato mostra che, per spessori del guscio superiori al raggio della nanoparticella metallica interna, è come se la particella fosse circondata da un mezzo omogeneo infinito di costante dielettrica  $\epsilon_{e2}$ .

Per particelle di forma più complessa (ad esempio prismi o particelle triangolari), non esiste più una soluzione analitica semplice e si può procedere solo attraverso simulazioni e metodi di approssimazione: due delle più comuni sono la DDA (discrete dipole approximation) e la FEM (finite element method). Nel primo caso l'idea è quella di scomporre idealmente la particella in volumi più piccoli, ognuno dei quali porta un momento di dipolo proprio, e sommare poi i diversi contributi; nel secondo caso, invece, si procede risolvendo numericamente le equazioni differenziali che descrivono il sistema, imponendo opportune condizioni al contorno.

# Capitolo 5

## Apparato sperimentale e tecnica di misura

### 5.1 Spettroscopia a modulazione spaziale

Nello studio e nella caratterizzazione di nanomateriali le tecniche ottiche rappresentano un utile strumento: esse sfruttano il legame che intercorre tra le proprietà ottiche di un nano-oggetto e le sue caratteristiche interne (tra cui la forma, le dimensioni, la composizione), nonché l'ambiente esterno in cui è inserito.

Inizialmente vennero condotte molte ricerche su grandi ensemble di particelle disperse in una matrice liquida o solida, oppure depositate direttamente su un substrato: grazie ad esse fu possibile avere una prima panoramica sulla risposta ottica di nanoparticelle.

Nonostante ciò, un'interpretazione precisa dei meccanismi elementari alla base delle proprietà osservate e il loro confronto con le previsioni teoriche erano ostacolati dal fatto che i dati sperimentali si riferivano a proprietà medie e andavano perciò analizzati su una base statistica: l'effetto di media nasconde gli effetti legati alle caratteristiche individuali, limitando le possibili applicazioni.

La discrepanza tra le proprietà medie di un ensemble di particelle e le proprietà di una singola particella si può osservare sperimentalmente: quando molti nano-oggetti sono analizzati simultaneamente, le fluttuazioni delle loro proprietà individuali, dovute alle variazioni delle loro caratteristiche intrinseche e di quelle del mezzo circostante, si traducono in un allargamento disomogeneo delle misure ottiche, come si osserva in figura 5.1. Per avere informazioni precise sulle proprietà del singolo oggetto e per riuscire a fare una correlazione con i modelli teorici, è dunque indispensabile riuscire a trattare

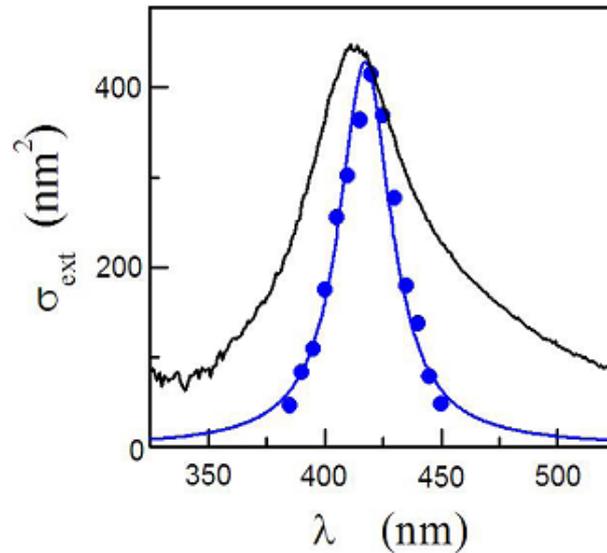


Figura 5.1: confronto tra la sezione efficace d'estinzione assoluta di una soluzione colloidale di nanoparticelle d'argento di diametro medio di 12nm (normalizzata, in nero) e quella di una singola nanoparticella d'argento dello stesso diametro (blu) [18].

una singola nanoparticella. Ecco perché oggi l'osservazione, lo studio e l'utilizzo di nano-oggetti individuali costituisce uno dei maggiori temi di ricerca nell'ambito delle nanoscienze e delle applicazioni nanotecnologiche.

In questo contesto va subito fatta una precisazione: le tecniche per osservare e investigare singoli nano-oggetti fortemente luminescenti (quali ad esempio molecole, quantum dot a semiconduttore o nanotubi di carbonio) attraverso la loro emissione di luce, sono ormai numerosissime e hanno permesso di acquisire molte informazioni sulle proprietà individuali di questi campioni. Queste tecniche non possono però essere applicate ad oggetti debolmente luminescenti, quali nanoparticelle metalliche, che risultano molto più difficili da osservare.

Per rilevare singole nanoparticelle d'oro è stata inizialmente sfruttata l'alta risoluzione spaziale di tecniche ottiche in campo vicino (SNOM, scanning near field optical microscope) [30-31]: l'interpretazione di questo metodo è tuttavia molto complessa, in quanto si ha un forte accoppiamento dipolare tra la punta dello strumento e la particella in esame.

Per questo ci si è concentrati maggiormente su tecniche in campo lontano, più semplici da mettere in atto e da interpretare, che sono oggi in pieno sviluppo. La loro limitata risoluzione spaziale (tipicamente la metà della lunghezza d'onda, circa 200-500 nm nel visibile), è compensata dall'utilizzo di sistemi molto diluiti (in genere meno di una particella per  $\mu\text{m}^2$ ), così che

nella zona analizzata si trovi approssimativamente una sola particella.

Queste tecniche si basano sulla rilevazione di un diretto effetto delle particelle sul fascio di luce incidente, vale a dire assorbimento o scattering. Nei primi studi realizzati su singole nanoparticelle metalliche, si misurò la luce da esse scatterata [32]. Tuttavia, poiché lo scattering diminuisce fortemente con le dimensioni della particella (diminuisce come il quadrato del suo volume  $V^2$ ), si potevano osservare soltanto particelle relativamente grandi, superiori ai 20 nm (i.e.  $2 \cdot 10^5$  atomi).

Un parametro che scala invece con il volume  $V$  è l'assorbimento e per questo, nella risposta ottica di oggetti molto piccoli, esso rappresenta il termine dominante: è perciò l'assorbimento il parametro da monitorare nei più recenti processi di misura.

L'osservazione di singole nanoparticella d'oro di dimensioni fino a 5 nm è stata inizialmente realizzata in maniera indiretta monitorando il riscaldamento locale della particella a seguito del suo assorbimento [33]. Questa tecnica richiede però il trasferimento di molta energia al campione, il che significa ricorrere ad una potenza del laser elevata (20mW).

Da pochi anni è stata sviluppata una nuova tecnica in campo lontano che, sfruttando una semplice modulazione spaziale della particella studiata (SMS: spatial-modulation spectroscopy), permette di misurarne direttamente l'assorbimento: in questo modo siamo in grado di localizzare ed analizzare singole nanoparticella. In realtà ciò che si misura sperimentalmente è l'estinzione del fascio laser incidente, ossia la somma di un contributo di scattering e di uno di assorbimento: cionostante, per particelle molto piccole, il primo contributo può essere trascurato e il segnale misurato può dunque essere legato direttamente all'assorbimento. Queste misure consentono di risalire a dimensioni, forma e orientazione spaziale di un oggetto molto più piccolo della lunghezza d'onda ottica. Questo metodo, sviluppato da due gruppi di ricerca a Lione e Bordeaux [29-34-35], è, ad oggi, il solo metodo che permette di determinare quantitativamente la risposta ottica di un nano-oggetto metallico individuale. Due dei principali vantaggi di questa tecnica sono i seguenti: richiede una sorgente di luce di media intensità e può essere facilmente utilizzata in misure di ottica non lineare [36].

## Tecnica sperimentale di modulazione spaziale

La sezione efficace di assorbimento  $\sigma_{abs}$  per una singola nanoparticella d'oro di 20nm di diametro è di qualche centinaia di  $\text{nm}^2$  ( $245\text{nm}^2$ ) e si arriva a qualche  $\text{nm}^2$  ( $3,5\text{nm}^2$ ) per particelle di diametro pari a 5nm. In figura 5.2 è riportata la sezione efficace di estinzione per due nanoparticelle d'oro di diametro 5nm e 20nm (valori calcolati al picco di risonanza del plasmon di

superficie, utilizzando la teoria di Mie con parametri  $\varepsilon_m = 1,6$  e  $g = 1$ ).

Sperimentalmente, avvalendosi di un obiettivo di microscopio, si focalizza il

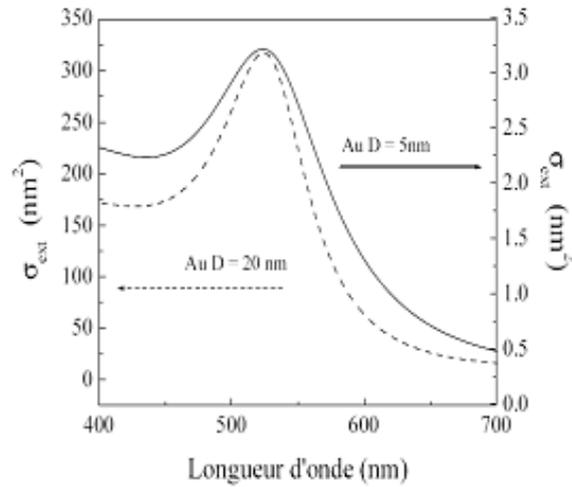


Figura 5.2: sezione efficace d'estinzione per due nanoparticelle d'oro di diametro 5nm e 20nm calcolata utilizzando la teoria di Mie.

fascio laser al limite di diffrazione e si ottiene così uno spot luminoso di diametro pari a qualche centinaia di nanometri. Volendo analizzare una singola particella la variazione di potenza trasmessa rispetto alla potenza incidente sarà perciò molto debole: più precisamente, si parla di  $\Delta P_{ext}/P_i = 10^{-5} - 10^{-3}$  per un fascio laser focalizzato in uno spot di diametro pari a 500nm. Segnali di questo tipo sono troppo deboli per poter essere rilevati da spettrometri tradizionali in quanto sovrastati dal rumore globale dell'apparato sperimentale. Variazioni di assorbimento così piccole possono essere tuttavia osservate ricorrendo ad una modulazione del segnale: questo può essere realizzato, ad esempio, modulando spazialmente la posizione della particella illuminata e rilevando in concomitanza la variazione di potenza trasmessa  $P_t$ .

Il principio su cui si basa la spettroscopia a modulazione spaziale è proprio questo: la posizione di un nano-oggetto viene modulata ad una certa frequenza controllata  $f$  all'interno di un fascio laser focalizzato e contemporaneamente, grazie ad un amplificatore lock-in, viene rilevata la trasmissione del fascio sincronizzata alla stessa frequenza  $f$  di riferimento. La rivelazione sincrona permette di estrarre il segnale alla frequenza  $f$  eliminando gran parte del rumore al di fuori della banda passante centrata su  $f$ .

L'apparato sperimentale comprende anzitutto una sorgente luminosa, collimata grazie a due obiettivi di microscopio identici tra i quali viene posizionato il campione. Il primo obiettivo focalizza il fascio incidente sul campione, la

cui posizione è modulata da un piezoelettrico (a frequenze che possono andare da qualche centinaia di Hertz a qualche chiloHertz). Il secondo obiettivo è invece finalizzato a raccogliere la luce trasmessa. La modulazione della posizione della nanoparticella attraverso lo spot luminoso si traduce in una modulazione della trasmissione del campione equivalente a una modulazione della potenza trasmessa; in termini di variazione relativa vale:

$$\frac{\Delta T_{ext}}{T_i} = \frac{\Delta P_{ext}}{P_i} \quad (5.1)$$

dove  $\Delta T$  è la variazione di trasmissione dovuta alla presenza del nano-oggetto nello spot e  $T$  è il valore di trasmissione senza particelle all'interno dello spot. La potenza media  $P_i$  incidente sul campione è rilevata direttamente dal fotodiode. La modulazione della potenza trasmessa ( $\Delta P_{ext}$ ), invece, viene estratta utilizzando un amplificatore lock-in a rivelazione sincrona. Questo set up permette di misurare valori di  $\Delta T/T$  dell'ordine di  $10^{-5}$ .

Il campione e il piezoelettrico sono montati su una placca mobile in grado di garantire spostamenti lungo gli assi X e Y perpendicolari al fascio incidente. In questo modo è possibile fare delle cartografie di zone del campione variando lentamente le coordinate X e Y durante l'oscillazione rapida del piezoelettrico alla frequenza  $f$ : il massimo range di spostamento è pari a  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . La posizione della nanoparticella sul substrato viene determinata con una precisione di qualche decina di nanometri. Ciò dipende dal tipo di misura effettuato, dalle dimensioni della particella, nonché dalla lunghezza d'onda incidente. In questo lavoro di tesi, la posizione del campione è stata modulata periodicamente nella direzione  $y$  perpendicolare alla direzione di propagazione del fascio, ad una frequenza di 1,5kHz. Possiamo modellizzare quanto detto finora considerando che per un fascio laser incidente su una singola nanoparticella di coordinate  $(x, y)$  sulla superficie, la potenza  $P_t$  trasmessa attraverso il campione è:

$$P_t = P_i - P_{ext} \quad (5.2)$$

Considerando la particella puntiforme e localizzata ad una posizione definita  $(x_0, y_0)$  sulla superficie del campione, in un piano perpendicolare al fascio incidente, l'estinzione del fascio dovuta alla presenza della particella si può esprimere così:

$$P_{ext}(x_0, y_0) = \sigma_{ext} I(x_0, y_0) \quad (5.3)$$

dove  $I(x_0, y_0)$  è l'intensità della luce nel punto  $(x_0, y_0)$  e  $\sigma_{ext}$  è la sezione d'estinzione.  $I(x, y)$  è semplicemente il profilo d'intensità spaziale, che si

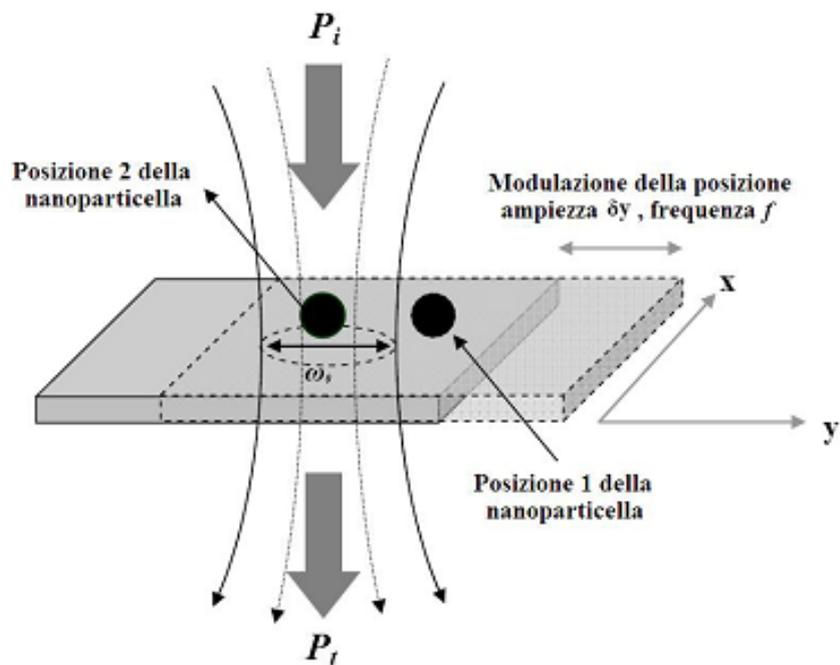


Figura 5.3: principio della tecnica SMS per rilevare e misurare l'assorbimento di nano-oggetti individuali.

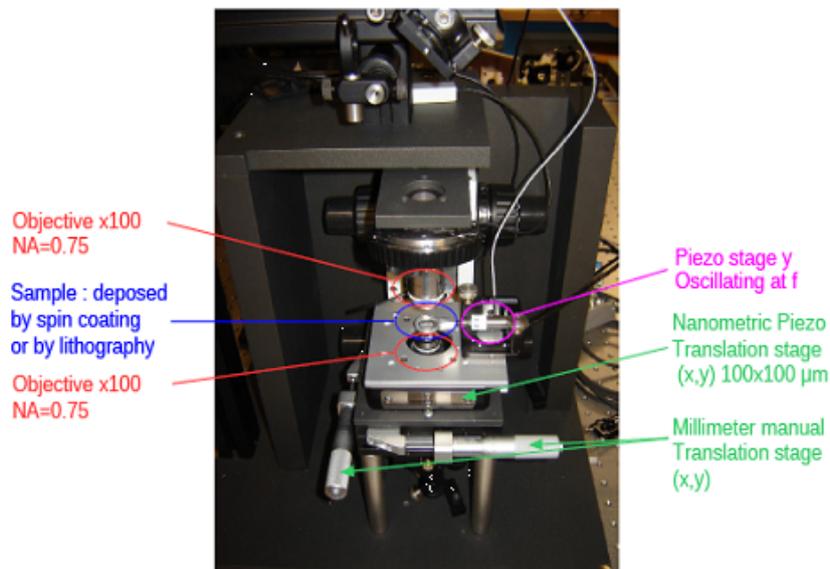


Figura 5.4: nanoscopio; in figura sono indicati i suoi elementi costitutivi principali.

assume essere di tipo gaussiano, con una larghezza a mezza altezza pari a  $d_{FWHM}$ . Supponendo che la posizione della particella sia modulata ad una frequenza  $f$  nella direzione  $y$  con un'ampiezza di modulazione  $\delta_y$ :

$$y(t) = y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft), \quad (5.4)$$

conseguentemente anche la potenza massima trasmessa sarà modulata:

$$P_t = P_i - \sigma_{ext} I(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)) \quad (5.5)$$

Se l'ampiezza di modulazione  $\delta_y$  è molto più piccola della dimensione del fascio incidente ( $\delta_y \ll d$ , con  $d$  diametro dello spot),  $P_t$  può essere sviluppata in serie:

$$P_t \approx P_i - \sigma_{ext} I(x_0, y_0) - \sigma_{ext} \frac{\partial I}{\partial y} \Big|_{y_0} \delta_y \sin(2\pi ft) - \frac{\sigma_{ext}}{2} \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \Big|_{y_0} \delta_y^2 \sin^2(2\pi ft) \quad (5.6)$$

E' utile riscrivere l'ultimo addendo, notando che:

$$\sin^2(2\pi ft) \propto 1 - \cos(2\pi(2f)t) \propto \sin(2\pi(2f)t)$$

Segue pertanto che la variazione relativa di trasmissione  $\Delta T/T = (P_t - P_i)/P_i$  contiene componenti oscillanti a  $f$  e a  $2f$  proporzionali, rispettivamente, alla derivata prima e alla derivata seconda dell'intensità  $I(x, y)$  rispetto a  $y$ .

Per migliorare la qualità del segnale, è dunque necessario massimizzare  $I'$  e  $I''$  (focalizzando il fascio) e avere un  $\delta_y$  grande. Tuttavia, per grandi  $\delta_y$ , l'approssimazione fatta in precedenza non è più valida e la potenza trasmessa deve essere calcolata numericamente. I risultati mostrano che le distribuzioni spaziali non variano molto: esse divengono semplicemente meno piccate, limitando così la risoluzione spaziale. Il massimo valore per  $\Delta T/T$  si ottiene per  $\delta_y \sim 0,8 d_{FWHM}$  per misure ad  $f$  e  $\delta_y \sim d_{FWHM}$  per misure a  $2f$ .

Effettuando delle cartografie attraverso uno scan del campione nel piano focale, è possibile rilevare qualunque oggetto che induca un'estinzione del fascio incidente. In figura 5.8 si vede che lavorando alla frequenza  $f$ , quando l'oggetto si sposta sotto il fascio del laser, si osserva un segnale che presenta due lobi di ampiezza simile ma di segno opposto lungo la direzione dell'oscillazione. Lavorando invece a  $2f$ , si osserva un lobo centrale più intenso e due piccoli lobi laterali di ampiezza inferiore e di segno opposto. Il segnale misurato ad  $f$  in funzione della posizione della particella si annulla quando la particella

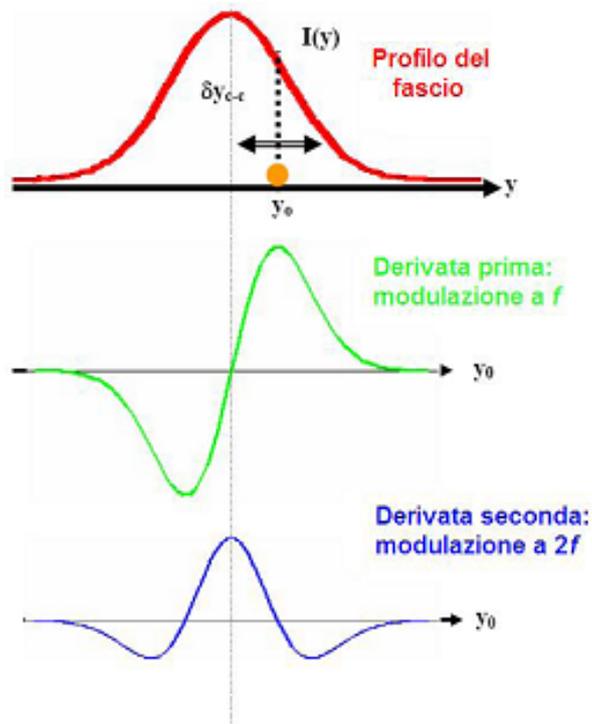


Figura 5.5: profilo di intensità luminosa e oscillazione della singola nanoparticella (in alto); profilo del segnale di modulazione alla frequenza  $f$  d'oscillazione in funzione della posizione media della particella (al centro); profilo del segnale di modulazione alla frequenza  $2f$  d'oscillazione in funzione della posizione media della particella (in basso).

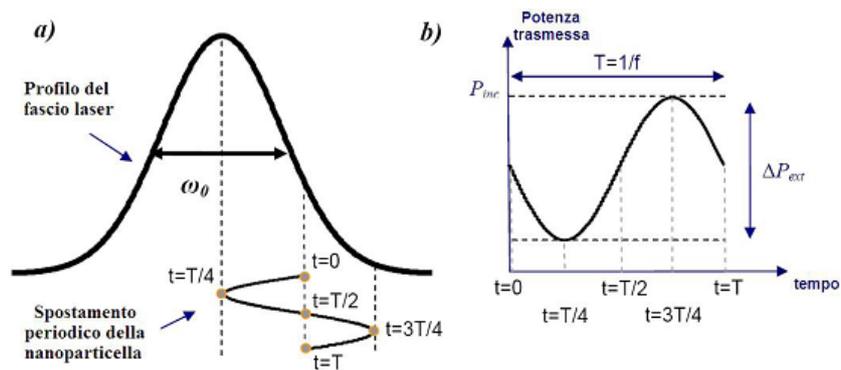


Figura 5.6: (a) La particella viene portata periodicamente all'interno del fascio luminoso; (b) la modulazione spaziale induce una modulazione della potenza trasmessa (proporzionale alla sezione efficace di estinzione).

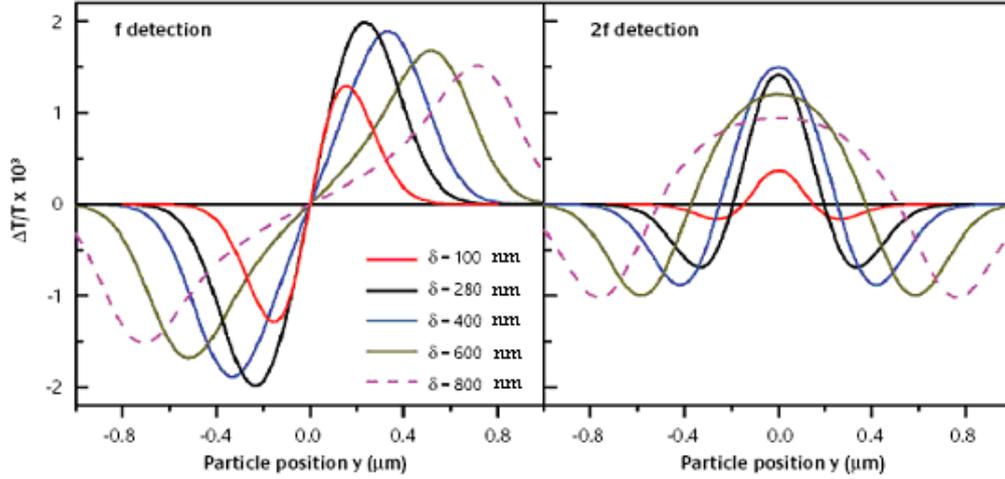


Figura 5.7: variazione relativa di trasmissione modulata a  $f$  o  $2f$  per un fascio gaussiano centrato in  $(x = 0; y = 0)$ ; il segnale è dato dall'estinzione di una nanoparticella di sezione efficace  $\sigma_{ext} = 290\text{nm}^2$  e la cui posizione è modulata in direzione  $y$ . Le diverse curve sono state calcolate per diverse ampiezze di modulazione, rispettivamente 100nm, 280nm, 400nm, 600nm, 800nm.

si trova nel centro del fascio e presenta due estremi nella direzione  $y$ .

Una misura a  $2f$ , invece, mostra un massimo quando la particella è nel centro del fascio. La posizione dell'oggetto è pertanto tra i due lobi nel primo caso e in corrispondenza del lobo centrale nel secondo.

Essendo la spettroscopia a modulazione spaziale una tecnica in campo lontano, la risoluzione spaziale è dell'ordine del diametro dello spot focale. La posizione della particella è così determinata con una precisione della decina di nanometri. Dovendo operare con questa bassa risoluzione, è necessario analizzare campioni molto diluiti, in modo che nella zona sondata si trovi approssimativamente una sola particella (si richiede dunque una densità di circa una particella per  $\mu\text{m}^2$ ).

La modulazione spaziale del campione sotto lo spot luminoso permette così di rilevare e misurare direttamente la sezione efficace d'estinzione di una singola nanoparticella: dalla formula (5.6), infatti, emerge chiaramente che, sia che si lavori a  $f$  o a  $2f$ , l'ampiezza del segnale risulta proporzionale alla sezione efficace di estinzione  $\sigma_{ext}$  dell'oggetto osservato alla lunghezza d'onda di lavoro  $\lambda$ .

Disponendo di una sorgente luminosa in grado di fornire un'ampia gamma di frequenze è dunque possibile misurare lo spettro di estinzione della singola nanoparticella: a tal fine, si può utilizzare un laser con cavità tunelabile (nel

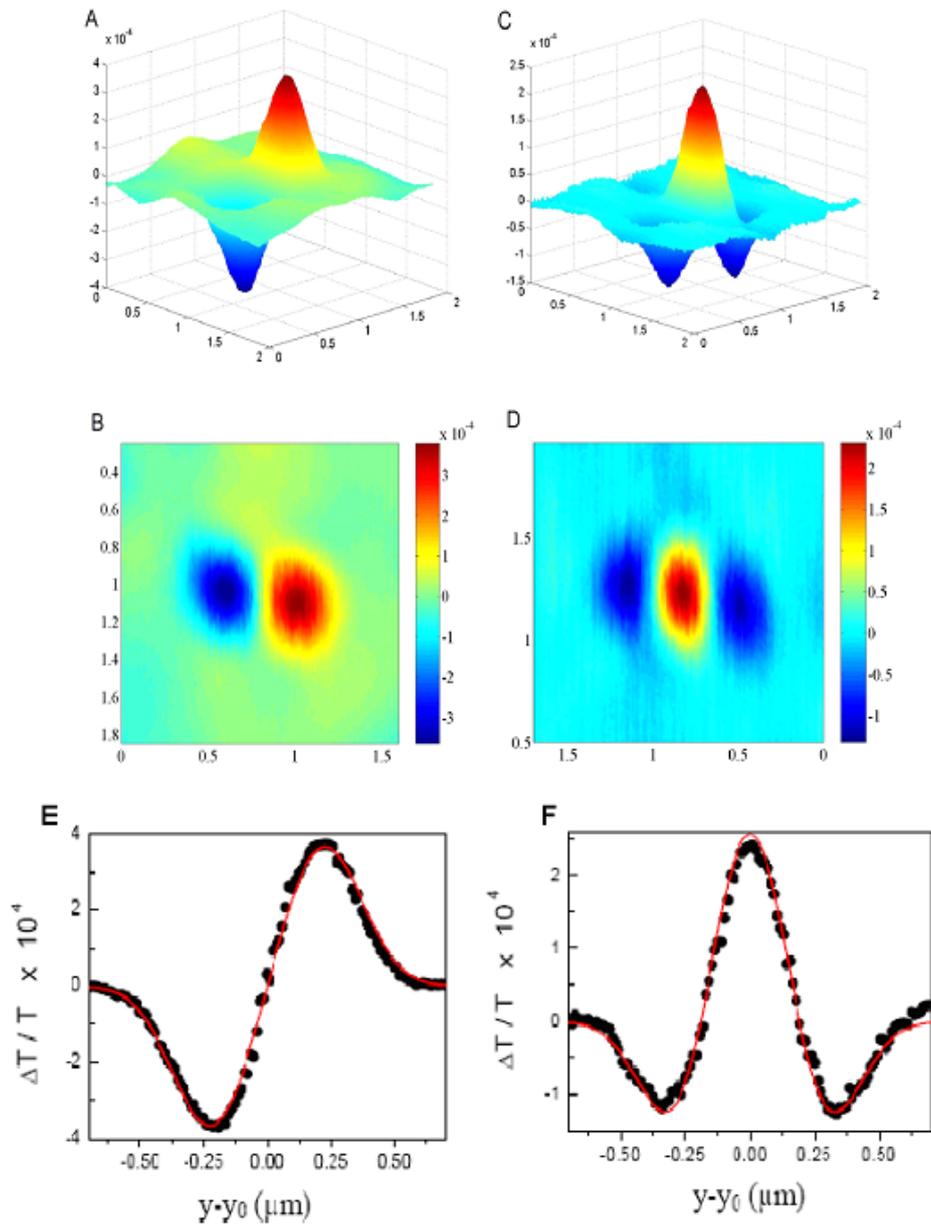


Figura 5.8: ampiezza del segnale  $\Delta T/T$  per una misura a  $f$  (A,B) e per una misura a  $2f$  (C,D) con modulazione lungo l'asse  $y$ .

nostro caso il Chameleon della società Coherent), oppure una sorgente di luce bianca che tuttavia, avendo una minore luminosità, è meno adatta per esperimenti con tecnica SMS. La lampada bianca, in ogni caso, ha il pregio di

coprire tutte le lunghezze d'onda (da 330nm a qualche micrometro) e dunque di registrare spettri molto estesi, anche se con un alto rumore di fondo: per questo motivo è molto utile nello studio di particelle di diametro superiore ai 40 nm. Il laser risulta invece l'unica scelta possibile quando si devono analizzare particelle molto piccole.

## 5.2 Set up sperimentale

Dopo aver presentato la tecnica sperimentale adottata, verrà ora descritto in dettaglio l'apparato sperimentale utilizzato per realizzare questo lavoro di tesi. Particolare attenzione verrà dedicata al principio di funzionamento e alle caratteristiche dei due strumenti più importanti dell'intero set up: il laser al femtosecondo e l'amplificatore lock-in.

Il fascio laser in uscita dal Chameleon Ultra II (descritto in dettaglio nel paragrafo successivo), attraverso un sistema di specchi e beam splitter, viene indirizzato verso il centro del banco ottico, dove sono montate tre linee ottiche distinte: la prima linea viene utilizzata quando si vuole operare con la frequenza del fascio originale; la seconda linea è invece utilizzata per raddoppiare la frequenza del fascio incidente: l'elemento fondamentale di questo percorso ottico è un cristallo non lineare BBO, necessario per la generazione della seconda armonica. Ai lati del cristallo sono poste due lenti, di focale 5cm, che servono per focalizzare il fascio in entrata e in uscita dal cristallo. Una lamina  $\lambda/2$ , posta subito dopo la prima lente, ha il compito di invertire la polarizzazione della radiazione: il fascio in uscita dal laser è polarizzato orizzontalmente, mentre il BBO necessita di una componente polarizzata verticalmente per massimizzare l'efficienza di conversione. Dopo la seconda lente sono posizionati un filtro blu (spesso circa 1cm, che toglie dal fascio di seconda armonica la componente rossa residua) e una lamina  $\lambda/4$  che polarizza la luce circolarmente: in questo modo si potrà successivamente incidere sul campione con una polarizzazione lineare, semplicemente inserendo un polarizzatore.

Si ricorre infine alla terza linea ottica quando si vuole disporre di frequenze particolari: in tal caso si deve generare un supercontinuo. Il fascio viene indirizzato all'interno di una fibra ottica che, partendo da una radiazione a  $\lambda = 750\text{nm}$ , è in grado di generare in uscita una luce bianca: il fascio viene poi riflesso su un reticolo di diffrazione che ne separa le diverse componenti. Attraverso due lenti, il fascio viene collimato e focalizzato su una fenditura mobile che permette di selezionare la frequenza voluta.

Dopo aver percorso una di queste tre linee ottiche, il fascio laser viene riflesso da una coppia di specchi che lo portano su due filtri grigi, uno dei quali variabile girevole, che ne attenuano la potenza; successivamente, il fascio viene separato in due parti mediante un altro beam splitter: una parte va ad una camera CCD, indispensabile per la focalizzazione del fascio sul campione. Essa raccoglie anche la luce riflessa dal nanoscopio e mostra su uno schermo l'immagine del campione in esame. La seconda parte del fascio viene inviata all'interno del nanoscopio e focalizzata sul campione. La potenza in uscita

dal nanoscopio viene misurata da un fotodiodo. L'allineamento del fascio è reso possibile grazie ad alcune iridi poste lungo il cammino ottico.

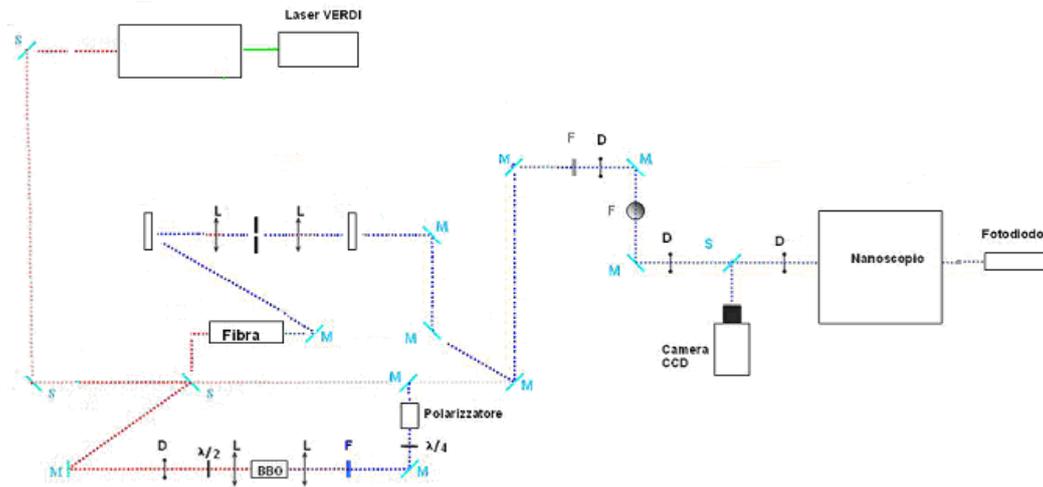


Figura 5.9: schema del set up sperimentale.

## Il laser al femtosecondo

In questo lavoro sperimentale è stato utilizzato un laser al femtosecondo (Chameleon Ultra II della società Coherent): si tratta di un laser titanio:zaffiro a regime impulsato, accordabile in maniera automatica tra 680nm e 1080nm. Il repetition rate è pari a 80MHz, mentre la durata del singolo impulso è inferiore ai 140 fs.

Presentiamo di seguito lo schema generale di questa classe di laser.

Un laser è un oscillatore ottico che genera un raggio di luce altamente direzionato e coerente, ad una precisa lunghezza d'onda. Esso è costituito essenzialmente da tre componenti:

- uno specchio altamente riflettente;
- un mezzo attivo;
- uno specchio di uscita parzialmente riflettente.

La regione di spazio compresa tra il primo specchio e quello di uscita è detta "cavità del laser".

Gli atomi nel mezzo attivo, adeguatamente preparati, sono in grado di amplificare la luce che li attraversa. Lo specchio altamente riflettente e quello di uscita permettono alla luce amplificata nella cavità di ritornare al mezzo

attivo per un'ulteriore amplificazione. Solo la luce che viaggia perfettamente perpendicolare ai due specchi passerà molte volte all'interno del mezzo attivo e sarà così notevolmente amplificata: questo fa sì che il laser sia caratterizzato da un raggio altamente direzionato.

L'output del laser è semplicemente una parte della luce che circola nella cavità, trasmessa attraverso lo specchio d'uscita. Tale specchio riflette la maggior parte della luce incidente, ma permette ad una piccola parte di questa di essere trasmessa, andando a formare l'output del laser.

Nella maggior parte dei materiali la luce viene assorbita, piuttosto che amplificata. Vediamo cosa accade a livello atomico: gli atomi si trovano normalmente nello stato di minima energia ma, mediante un processo di assorbimento, sono in grado di acquistare energia da un fascio di luce incidente. Essi passano così in uno stato eccitato nel quale, se colpiti da un altro fascio luminoso, possono emettere luce per mezzo di un fenomeno di emissione stimolata. Se la luce incidente e quella stimolata hanno la stessa lunghezza d'onda, la quantità di luce che lascia la regione dell'atomo sarà maggiore rispetto a quella che arriva. La luce è così amplificata. Per garantire un processo di amplificazione è dunque necessario portare gli atomi su uno stato eccitato con un'azione esterna: si parla di pompaggio. Nel caso del laser titanio:zaffiro, il mezzo attivo del laser che permette l'inversione di popolazione è il cristallo di zaffiro, drogato con ioni di titanio ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ ). Questo mezzo laser è un sistema quantistico a quattro livelli che garantisce l'emissione stimolata a guadagno lineare in funzione dell'energia di pompa. Il pompaggio è effettuato otticamente per mezzo di un laser di modello V-10 (Verdi 10W, il cui mezzo attivo è un cristallo  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ ) che emette a 532nm e che è incorporato all'interno del Chameleon. La potenza di pompaggio è tipicamente dell'ordine di 9,5W. La scelta di questo tipo di laser è stata dettata dalla necessità di accedere alle scale di tempo caratteristiche del sistema in esame: per le nanoparticelle questi tempi sono dell'ordine dei femtosecondi (il più breve tempo caratteristico che si può osservare otticamente in una nanoparticella è dell'ordine del centinaio di femtosecondi). Questo strumento è fondamentale sia nello studio di singole nanoparticelle che nello studio di dinamiche elettroniche mediante misure pump-probe risolte in tempo. Nel primo caso si sfrutta l'accordabilità di questa sorgente nelle lunghezze d'onda dell'infrarosso; nel secondo caso, invece, è fondamentale la durata dei singoli impulsi.

L'elevata intensità di questo strumento, permette inoltre di realizzare processi di ottica non lineare, quali la generazione di seconda armonica mediante un cristallo non lineare di BBO (metaborato di bario,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ): in questo modo si ottiene una sorgente accordabile nel blu; semplicemente focalizzando il fascio infrarosso all'interno del cristallo non lineare BBO se ne raddoppia

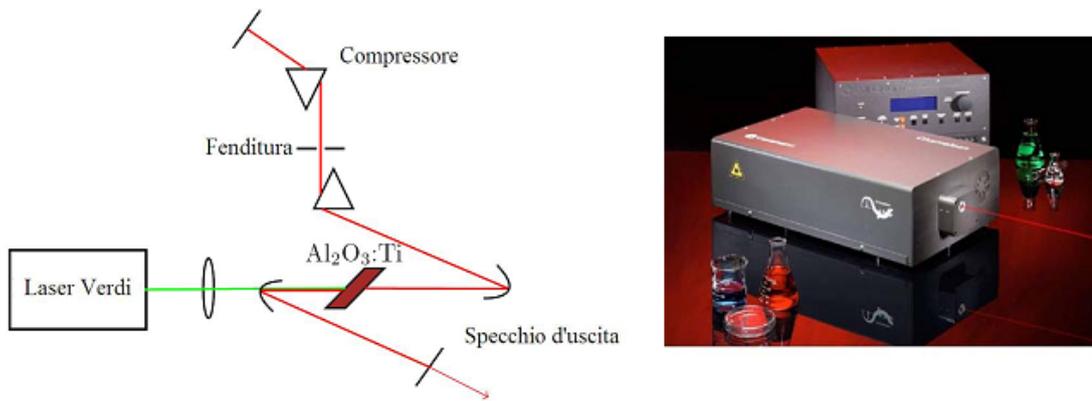


Figura 5.10: schema di funzionamento del laser Ti:Zaffiro.

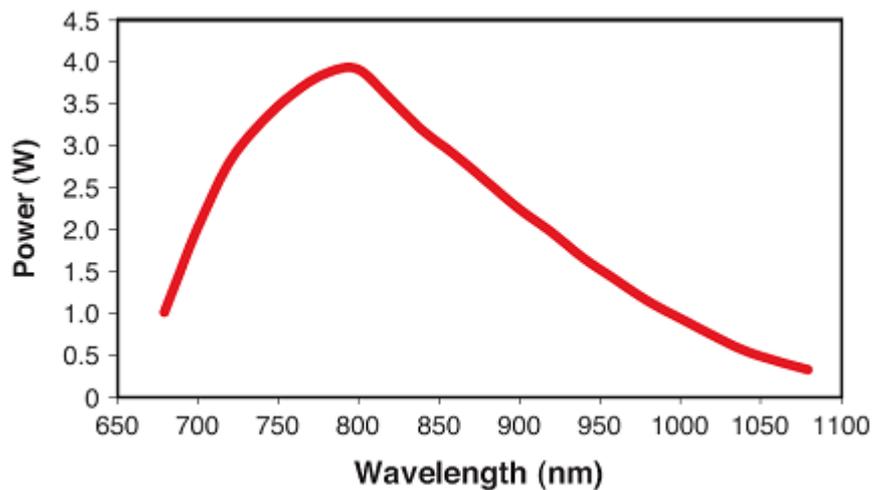


Figura 5.11: tipica curva di tuning per un Chameleon Ultra II.

la frequenza mediante generazione di seconda armonica (UV-blu). Grazie a questo processo non lineare è così possibile accedere al range di lunghezze d'onda comprese tra i 340 e i 540 nm, indispensabili per poter misurare lo spettro di estinzione di nanoparticelle d'argento e d'oro. La parte di spettro inferiore ai 340 nm non può essere esplorata a seguito dell'assorbimento degli obiettivi del microscopio in questa gamma spettrale.

Al fine di ottenere l'intero spettro di risonanza del plasmone di superficie dell'oro, è necessario disporre di lunghezze d'onda comprese tra 540 nm e 680 nm. Questo intervallo spettrale non può essere coperto né dal titanio:zaffiro (680-1080 nm), né dal cristallo BBO che ne raddoppia la frequenza (340-540

nm): si ricorre così ad una fibra fotonica non lineare (PCF, photonic crystal fiber) in grado di generare un supercontinuo. Si tratta della formazione di un largo spettro continuo da parte di impulsi laser ad alta potenza attraverso un mezzo non lineare. Questo fenomeno venne osservato per la prima volta nel 1970 da Alfano e Shapiro. Iniettando la fibra con impulsi di un laser al femtosecondo di lunghezza d'onda 780 nm e con una potenza di circa 100mW, si ottiene una sorgente luminosa coerente che copre la zona dello spettro visibile fino a circa 450 nm. Al centro di un sistema composto da una coppia di reticoli di diffrazione e da due lenti, è posta una piccolissima fenditura montata su una base che si può muovere utilizzando una vite micrometrica. In questo modo si va a selezionare una piccola porzione dello spettro, ottenendo la lunghezza d'onda desiderata.

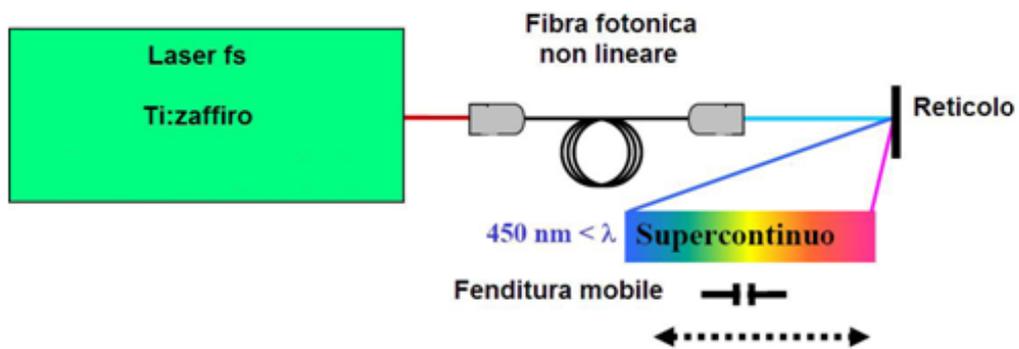


Figura 5.12: generazione del supercontinuo per mezzo di un laser al femtosecondo iniettato in una fibra fotonica non lineare.

## L'amplificatore lock-in SR830

Un amplificatore lock-in viene utilizzato per rilevare e misurare segnali AC molto piccoli ed è perciò fondamentale nello studio di nanoparticelle, dove i segnali in gioco sono debolissimi. Il modello da noi utilizzato in questo lavoro è il SR830 della Stanford Research Systems.

Grazie a questo strumento è possibile realizzare misure accurate anche quando il segnale, molto debole, è oscurato da un rumore estremamente più grande. L'amplificatore lock-in sfrutta una tecnica nota come *phase-sensitive detection* (PSD) in grado di isolare una componente del segnale, di frequenza e fase specifiche. Il rumore a frequenze diverse da quella di riferimento

viene filtrato. Per poter realizzare una misura con questo strumento è dunque necessario impostare la frequenza di riferimento. Nell'esperimento sviluppato per questo lavoro di tesi, la modulazione alla frequenza di riferimento veniva data dalla vibrazione costante a 1,5kHz, del supporto del campione.

Il segnale rilevato è  $V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig})$ , dove  $V_{sig}$  è l'ampiezza del segnale che si vuole misurare, rilevato direttamente dal fotodiodo. L'amplificatore lock-in genera una propria onda sinusoidale di riferimento  $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref})$  e amplifica il segnale del fotodiodo moltiplicandolo per il proprio riferimento. L'output del phase-sensitive detector è semplicemente il prodotto delle due onde sinusoidali:

$$V_{psd} = V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) =$$

$$= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos[(\omega_r - \omega_L)t + \theta_{sig} - \theta_{ref}] - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos[(\omega_r + \omega_L)t + \theta_{sig} + \theta_{ref}]$$

Si hanno così due segnali AC, uno alla frequenza differenza  $(\omega_r - \omega_L)$  e l'altro alla frequenza somma  $(\omega_r + \omega_L)$ . Se questa uscita viene passata per un filtro passa basso, i segnali AC vengono rimossi. Tuttavia, nel caso in cui  $\omega_r = \omega_L$ , la componente alla frequenza differenza sarebbe un segnale DC. In tal caso l'uscita del PSD risulterebbe:

$$V_{psd} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref})$$

E' quindi un segnale continuo proporzionale all'ampiezza del segnale da misurare. Supponendo ora che l'input sia formato dal segnale cui siamo interessati, cui si somma del rumore. Il PSD e il filtro passa basso rilevano solo segnali la cui frequenza è prossima a quella di riferimento del lock-in: tali segnali comporteranno degli output AC a frequenza molto bassa, dal momento che  $|\omega_{rumore} - \omega_{ref}|$  è piccolo. Solo il segnale esattamente alla frequenza di riferimento risulterà in un vero output DC e supererà inalterato il filtro passa basso: si tratta proprio del segnale che si vuole misurare.

Fin qui abbiamo richiesto che  $\omega_r = \omega_L$ , ma non basta: è necessario assicurarsi che la fase dei segnali non possa variare nel tempo; se così fosse, infatti,  $\cos(\theta_{sig} - \theta_{ref})$  cambierebbe e  $V_{psd}$  non sarebbe più un segnale DC. Il riferimento del lock-in deve dunque essere agganciato in fase al segnale di riferimento.

Sia  $\theta = \theta_{sig} - \theta_{ref}$ . Aggiustando opportunamente la fase  $\theta_{ref}$  dell'oscillatore di riferimento del lock-in, si può rendere  $\theta$  pari a zero, così da avere  $\cos \theta = 1$ . Se invece  $\theta = 90^\circ$ , non ci sarà alcun output. Questa dipendenza dalla fase

può essere eliminata aggiungendo un secondo PSD che moltiplica il segnale per l'oscillatore di riferimento spostato di  $90^\circ$ , ossia  $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref} + 90^\circ)$ . Dopo il filtro passa basso avremo:

$$V_{psd} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \sin(\theta_{sig} - \theta_{ref})$$

In questo modo abbiamo due output, uno proporzionale a  $\cos \theta$  e l'altro a  $\sin \theta$ , chiamati X e Y. Queste due quantità rappresentano il segnale come un vettore relativo all'oscillatore di riferimento del lock-in. X è la componente "in fase" e Y la componente "quadratura": quando  $\theta = 0$ , infatti, X misura il segnale, mentre Y è zero. Calcolando l'ampiezza del vettore segnale, si perde la dipendenza dalla fase:

$$R = (X^2 + Y^2)^{1/2} = V_{sig}$$

R misura l'ampiezza del segnale e non dipende dalla fase tra il segnale e il riferimento del lock-in. Un lock-in con un singolo PSD è detto single-phase lock-in e il suo output è  $V_{sig} \cos \theta$ . Un dual-phase lock-in come l'SR830 da noi utilizzato, permette di misurare X, Y e R direttamente. Inoltre, in base alla relazione:

$$\theta = \tan^{-1}(Y/X)$$

si risale anche alla fase tra il segnale e il riferimento del lock-in.



Figura 5.13: amplificatore lock-in utilizzato in questo set up sperimentale. Sul display a destra si può osservare la frequenza impostata per la vibrazione del campione a 1,5kHz, corrispondente a 0,376V.

### 5.3 Presentazione dei campioni analizzati: tecniche di sintesi e proprietà

In questo lavoro di tesi è stata studiata la risposta ottica di diverse tipologie di nanoparticelle: alcuni campioni di nano-bastoncini d'oro (gold nanorods) sono però stati i nostri principali oggetti di studio. I campioni studiati sono stati preparati partendo da soluzioni colloidali d'oro caratterizzate mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM).

Il primo campione preso in esame (Au Rods) è stato realizzato da un gruppo di chimici dell'Università di Lione: si tratta di una soluzione di nano-bastoncini d'oro di dimensioni abbastanza uniformi; la loro lunghezza media è stimata attorno ai 35nm, mentre il loro diametro è di circa 10nm. Il loro spettro di assorbimento è riportato in figura 5.14<sup>1</sup> Di seguito riportiamo alcu-

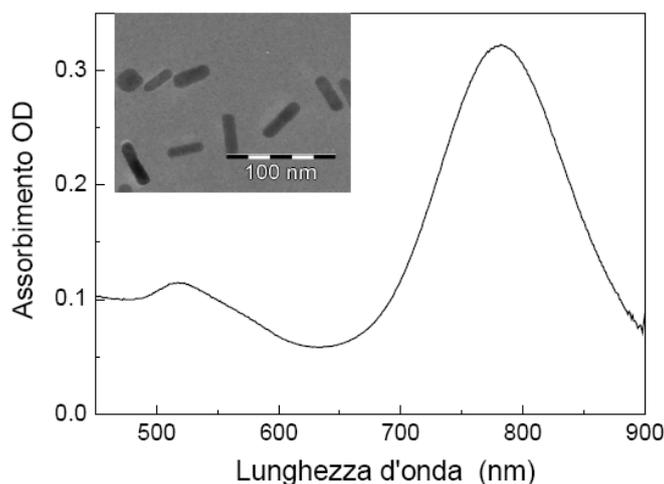


Figura 5.14: spettro di assorbimento per il campione di nanoparticelle d'oro realizzato da un gruppo di chimici dell'Università di Lione.

<sup>1</sup>In grafico è riportata l'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda. In spettroscopia, l'assorbanza (o densità ottica) è una grandezza adimensionale (U.A.) definita come il logaritmo decimale dell'inverso della trasmittanza, vale a dire:  $A = \log_{10} \frac{1}{T} = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$  dove  $I$  è l'intensità della luce ad una precisa lunghezza d'onda che attraversa il campione (intensità trasmessa) ed  $I_0$  è l'intensità luminosa incidente. L'assorbanza di un campione è proporzionale al suo spessore e alla concentrazione di elementi assorbenti presenti al suo interno. Per misurarla vengono solitamente realizzate misure di trasmittanza mediante uno spettrometro UV/visibile: i valori ottenuti vengono poi convertiti analiticamente nei corrispondenti valori di assorbanza. E' necessario sottolineare che la trasmittanza è data dalla somma di assorbimento e scattering ma per tutti i campioni analizzati quest'ultimo è trascurabile. Per questo motivo, il concetto di assorbanza può essere assimilato a quello di assorbimento.

ne immagini TEM del campione (figura 5.15): si può osservare che la forma dei nano-bastoncini è ben definita; inoltre, visto il gran numero di aggregati, per poter studiare particelle singole, si rende necessaria una diluizione del campione originario.

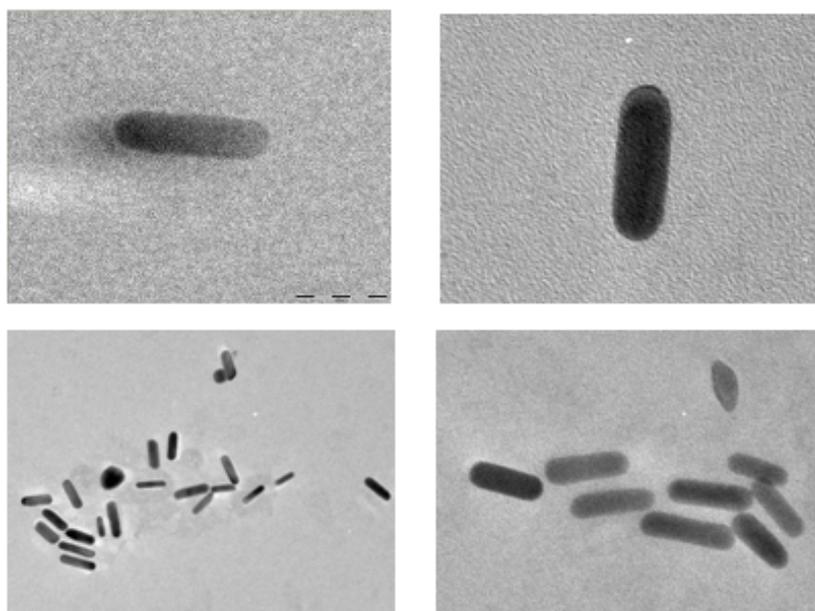


Figura 5.15: immagini TEM del campione Au Rods.

Per quanto riguarda invece la seconda tipologia di nanoparticelle analizzate, si tratta di nano-bastoncini d'oro avvolti da un sottile guscio di silice ( $\text{SiO}_2$ ): campioni di questo tipo sono stati realizzati dal gruppo di ricerca di Luis M. Liz-Marzàn dell'Università di Vigo, in Spagna. In questo lavoro di tesi sono stati analizzati tre di questi campioni, in ciascuno dei quali variavano le dimensioni dei nano-bastoncini e lo spessore del guscio.

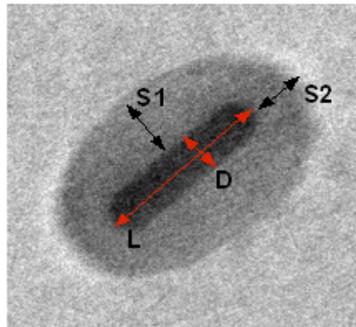


Figura 5.16: schema di un nanorod d'oro ricoperto da un guscio di silice.

Di seguito riportiamo i parametri caratteristici di ciascun campione:

- CAMPIONE 1A (nano-bastoncini sottili)
  - Lunghezza (L):  $31,76 \pm 3,34 \text{ nm}$ ;
  - Diametro (D):  $8,67 \pm 0,84 \text{ nm}$ ;
  - Spessore del guscio ( $S_1$ ):  $10,4 \pm 1,0 \text{ nm}$ ;
  - Spessore del guscio ( $S_2$ ):  $9,5 \pm 1,3 \text{ nm}$ ;
  - Aspect ratio:  $3,68 \pm 0,47$ ;
  - Numero di particelle misurate: 112.
  
- CAMPIONE 2B
  - Lunghezza (L):  $48,0 \pm 4,2 \text{ nm}$ ;
  - Diametro (D):  $17,0 \pm 2,5 \text{ nm}$ ;
  - Spessore del guscio ( $S_1$ ):  $15,8 \pm 1,6 \text{ nm}$ ;
  - Spessore del guscio ( $S_2$ ):  $14,2 \pm 1,9 \text{ nm}$ ;
  - Aspect ratio:  $2,88 \pm 0,44$ ;
  - Numero di particelle misurate: 30.

- CAMPIONE 3A  
 Lunghezza (L):  $72,8 \pm 10,2$ nm;  
 Diametro (D):  $21,9 \pm 2,0$ nm;  
 Spessore del guscio ( $S_1$ ):  $18,5 \pm 1,6$ nm;  
 Spessore del guscio ( $S_2$ ):  $15,6 \pm 1,5$ nm;  
 Aspect ratio:  $3,33 \pm 0,43$ ;  
 Numero di particelle misurate: 166.

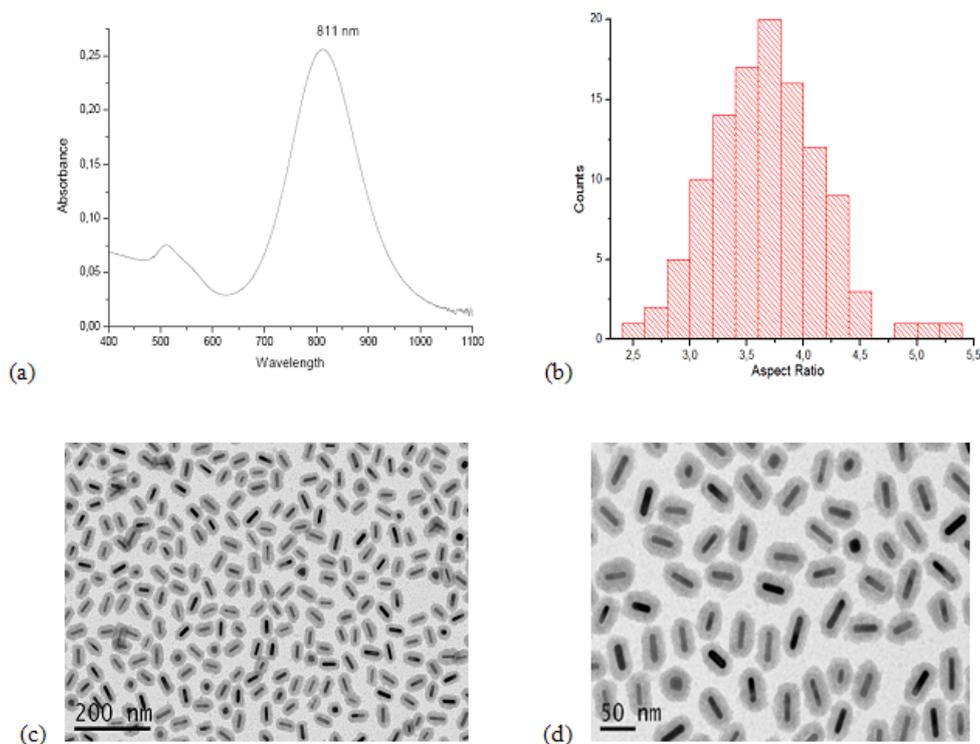


Figura 5.17: spettro di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda, distribuzione dell'aspect ratio delle particelle e immagine TEM del campione 1A.

Contrariamente al caso precedente, per questa seconda tipologia di campione disponevamo di interessanti informazioni riguardo la tecnica di sintesi. Si parla di *seeded growth method with AgNO<sub>3</sub>*: in una soluzione acquosa vengono inserite sferette d'oro di circa 3-6nm di diametro, ottenute riducendo dei sali d'oro in presenza di citrato. Queste piccolissime sfere servono come centri di enucleazione. Aggiungendo alcuni reagenti e seguendo una dettagliata procedura si procede alla crescita dei nanobastoncini: controllando le condizioni sperimentali di crescita nel mezzo acquoso è possibile sintetizzare

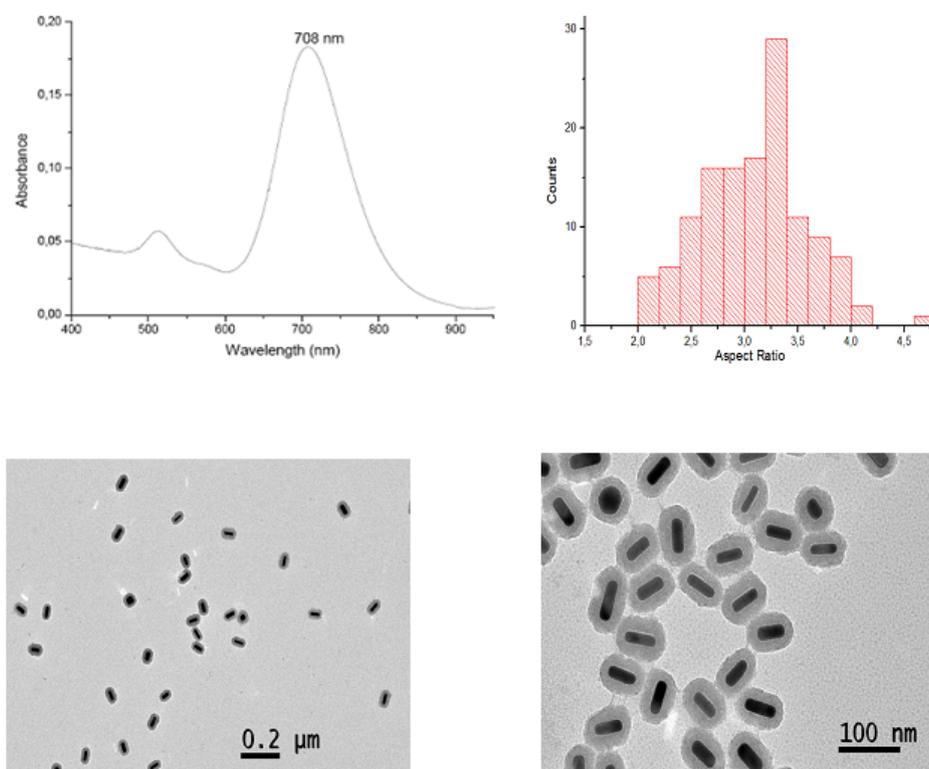


Figura 5.18: spettro di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda, distribuzione dell'aspect ratio delle particelle e immagini TEM del campione 2B.

nanoparticelle delle dimensioni volute. È stato osservato che l'aggiunta in soluzione di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ), garantisce un miglior controllo della forma e della struttura cristallina delle nanoparticelle sintetizzate. Il meccanismo con cui gli ioni d'argento modificano la forma della particella metallica non è ancora ben noto ai chimici che, a riguardo, hanno avanzato solo alcune ipotesi.

I nanobastoncini d'oro così ottenuti vengono trasferiti in etanolo dove, attraverso un procedimento standard (che prevede l'aggiunta di precise concentrazioni di acqua, ammoniaca e tetraetossilano (TEOS) come fonte di silice), viene creato il guscio di silice (figura 5.20). Una centrifuga finale è consigliata per rimuovere eventuali nuclei di silice liberi. I gusci così ottenuti appaiono uniformi ed omogenei e, seguendo questa procedura, è possibile controllare con precisione il loro spessore, per qualsiasi dimensione della particella metallica.

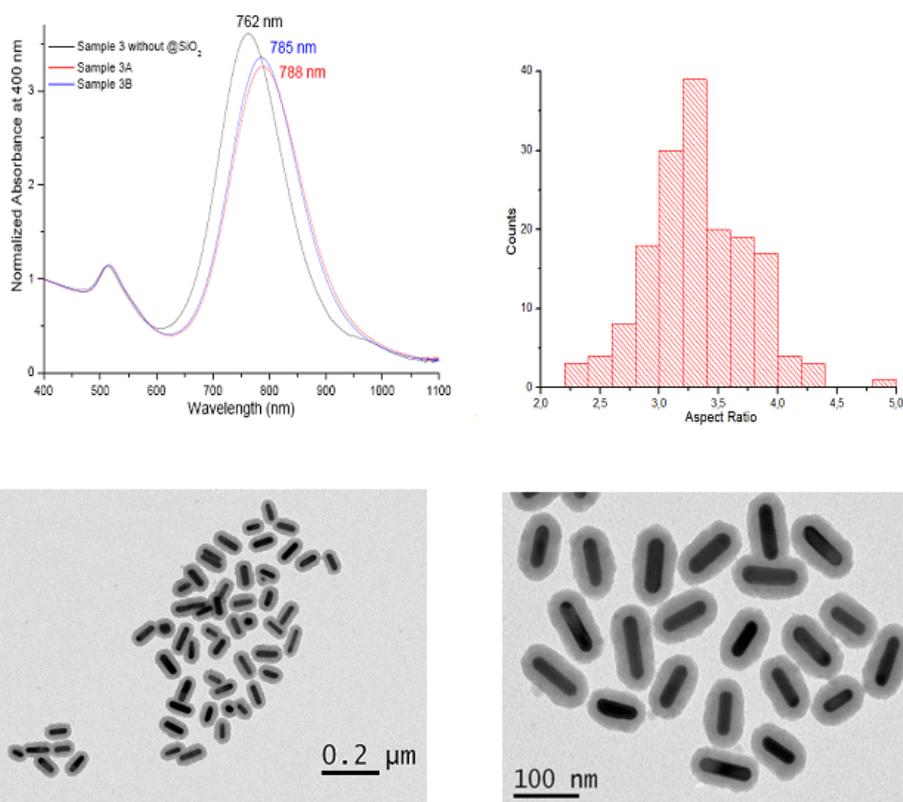


Figura 5.19: spettro di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda del campione 3 prima della crescita del guscio di silice, del campione 3A e del campione 3B (in questo secondo caso il diametro delle particelle è minore rispetto a 3A e il guscio di silice appare meno omogeneo); distribuzione dell'aspect ratio delle particelle e immagini TEM del campione 3A.

## 5.4 Preparazione dei campioni

Dal momento che la spettroscopia a modulazione spaziale è una tecnica in campo lontano, la sua risoluzione spaziale è dell'ordine dello spot focale, vale a dire di qualche centinaia di nanometri. Per poter studiare un singolo oggetto è dunque necessario che nella zona analizzata si trovi una sola particella. Per questa ragione si utilizzano campioni molto diluiti, costituiti da nanoparticelle depositate su una superficie con una densità inferiore a una particella per micrometro quadrato. Densità di questo tipo si possono ottenere preparando opportunamente il campione mediante una tecnica di spin-coating: una o due gocce di una soluzione colloidale di nanoparticelle

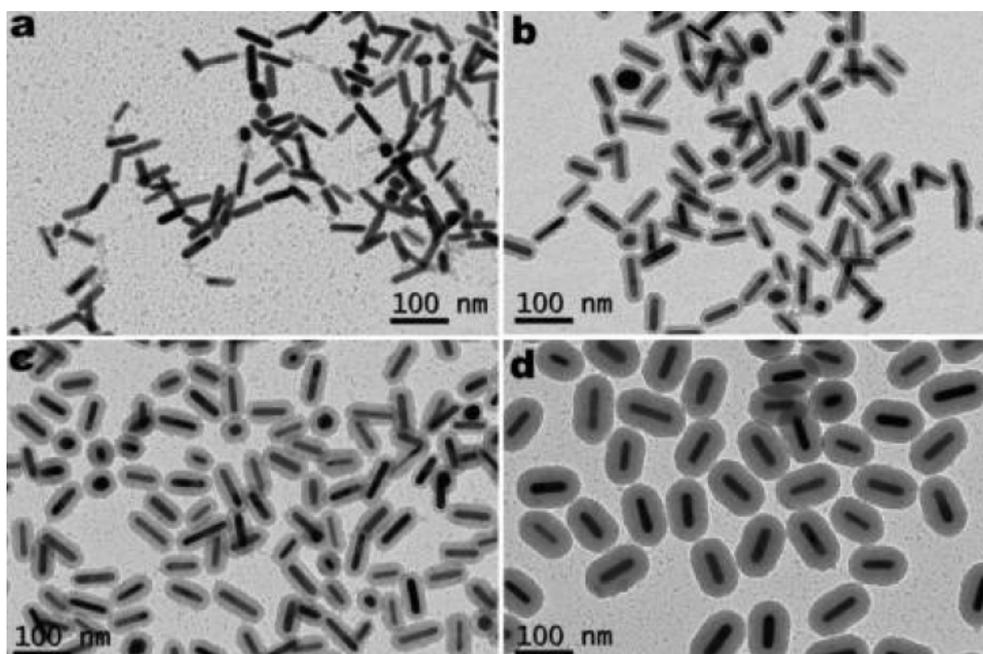


Figura 5.20: immagini TEM di nanobastoncini d'oro (lunghezza 67,4nm; spessore 14,3nm) ricoperti da gusci di silice di diverso spessore: (a)  $3,7 \pm 0,5$ nm; (b)  $9,1 \pm 1,6$ nm; (c)  $18,9 \pm 1,6$ nm; (d)  $30,7 \pm 2,5$ nm.

vengono depositate, con l'aiuto di una micropipetta, su un substrato trasparente in rotazione (solitamente si utilizza una frequenza di rotazione pari a 1kHz). In questo modo, il solvente e l'eccesso di tensioattivo<sup>2</sup> della soluzione vengono eliminati per effetto della forza centrifuga, mentre le nanoparticelle, ricoperte di micelle<sup>3</sup> di tensioattivo si fissano sul substrato per mezzo delle interazioni di Van der Waals. In alcuni casi abbiamo aggiunto un polimero (PVOH, polivinil-alcol) per garantire maggiore stabilità delle nano-particelle sul substrato.

Come substrato si può utilizzare, a seconda del tipo di misura che si vuole realizzare, una lamella di vetro oppure una griglia apposita per misure TEM. La densità delle nanoparticelle depositate dipende, oltre che dal tipo di substrato scelto, anche da altri parametri quali la diluizione della soluzione colloidale, il tipo di solvente, le dimensioni delle nanoparticelle, il tempo e la frequenza di rotazione. Al fine di ottenere la giusta concentrazione (una den-

<sup>2</sup>I tensioattivi o surfattanti sono sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la miscibilità tra liquidi diversi. In genere sono composti organici con un gruppo polare e un gruppo non polare.

<sup>3</sup>Si tratta di un aggregato di molecole in fase colloidale, in genere con proprietà tensioattive.

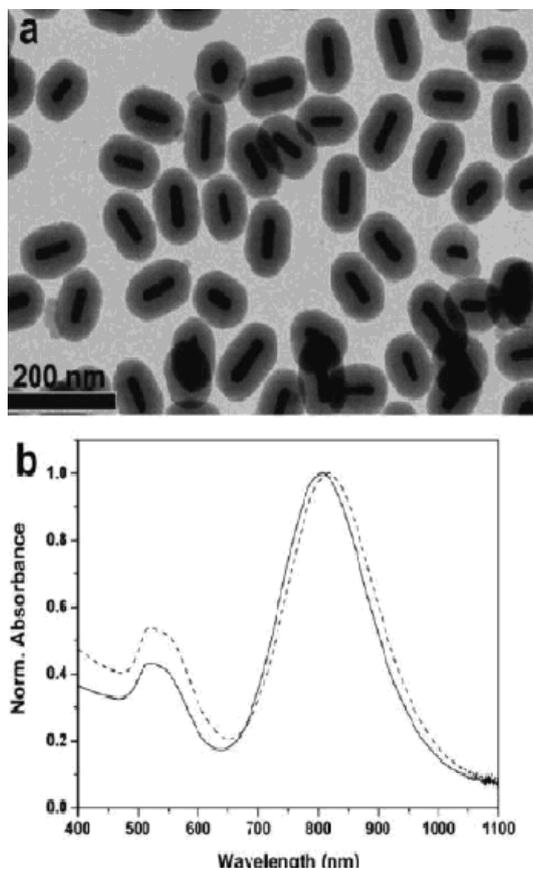


Figura 5.21: immagini TEM di un campione di nanobastoncini d'oro ricoperti di silice e spettro di assorbimento del campione prima (-) e dopo (—) la crescita dei gusci di silice.

sità sufficiente per riuscire ad osservare singole particelle, inferiore a una nanoparticella per micrometro quadrato) solitamente si effettuano molte prove, cercando ogni volta di ottimizzare i diversi fattori in gioco: diluizione, numero di gocce, proprietà della rotazione. Grazie alle immagini ottenute con il nanoscopio o con la spettroscopia a trasmissione (TEM) è possibile controllare la qualità della diluizione depositata per spin-coating.

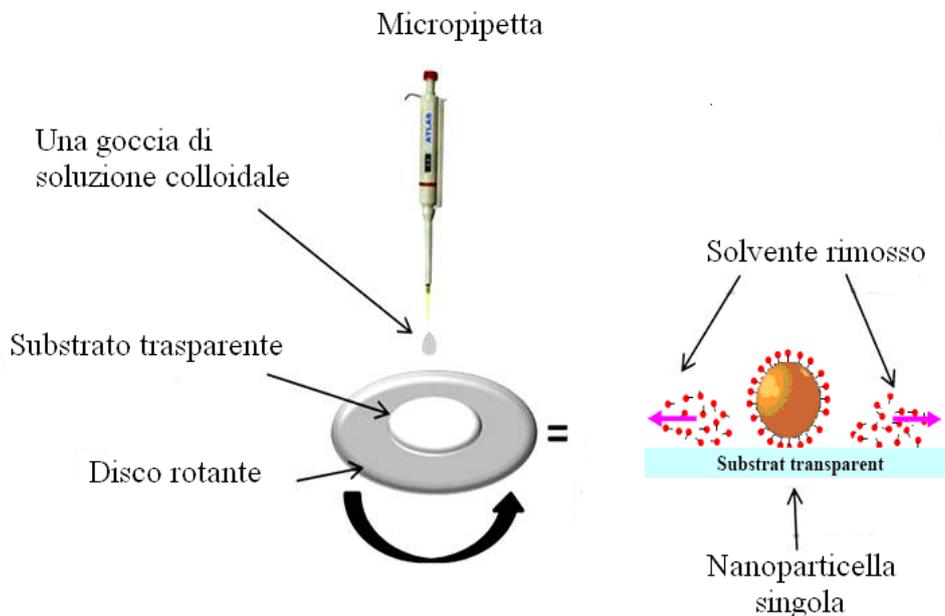


Figura 5.22: deposito di nanoparticelle su un substrato trasparente mediante la tecnica dello spin-coating.

## 5.5 Substrati utilizzati

Per poter correlare le misure spettrali d'assorbimento all'effettiva dimensione e alla forma di una nanoparticella, dapprima si studia l'oggetto otticamente, attraverso il nanoscopio, e poi si acquisiscono immagini TEM dello stesso oggetto. Per poter misurare la risposta ottica di un singolo nano-oggetto e, allo stesso tempo, acquisirne immagini TEM, il substrato utilizzato deve essere compatibile con le due tecniche di misura. Ciò significa che il supporto deve essere costituito da una membrana trasparente e resistente sia ai fotoni (per la tecnica SMS) sia agli elettroni (per le misure TEM). I substrati da noi utilizzati per la microscopia elettronica hanno la forma di una griglia circolare a base di rame, nickel o silicio e sono ricoperte da un sottile film di circa 40nm di  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1,46$ ) o di Formvar<sup>4</sup> ( $n = 1,45$ ) (figura 5.23). Nel primo caso, la griglia è caratterizzata da ventiquattro caselle di  $50 \times 50 \mu\text{m}$  non numerate, mentre nel secondo caso si hanno 300 caselle di  $100 \times 100 \mu\text{m}$  numerate per facilitarne la localizzazione. In realtà questo secondo tipo di griglia (meno costosa della precedente) è stato utilizzato in questo lavoro di tesi soltanto per valutare il grado di concentrazione del campione analizzato.

<sup>4</sup>Si tratta di una resina che può essere facilmente resa sottile (30nm) e omogenea.

Per realizzare una buona correlazione SMS-TEM sono sempre state utilizzate griglie di silice. Facendo misure ottiche su questo tipo di supporto abbiamo riscontrato un rumore di fondo maggiore rispetto a substrati di vetro, a causa della maggiore rugosità della superficie: questo rendeva difficile individuare particelle particolarmente piccole, il cui segnale si confondeva con il fondo.

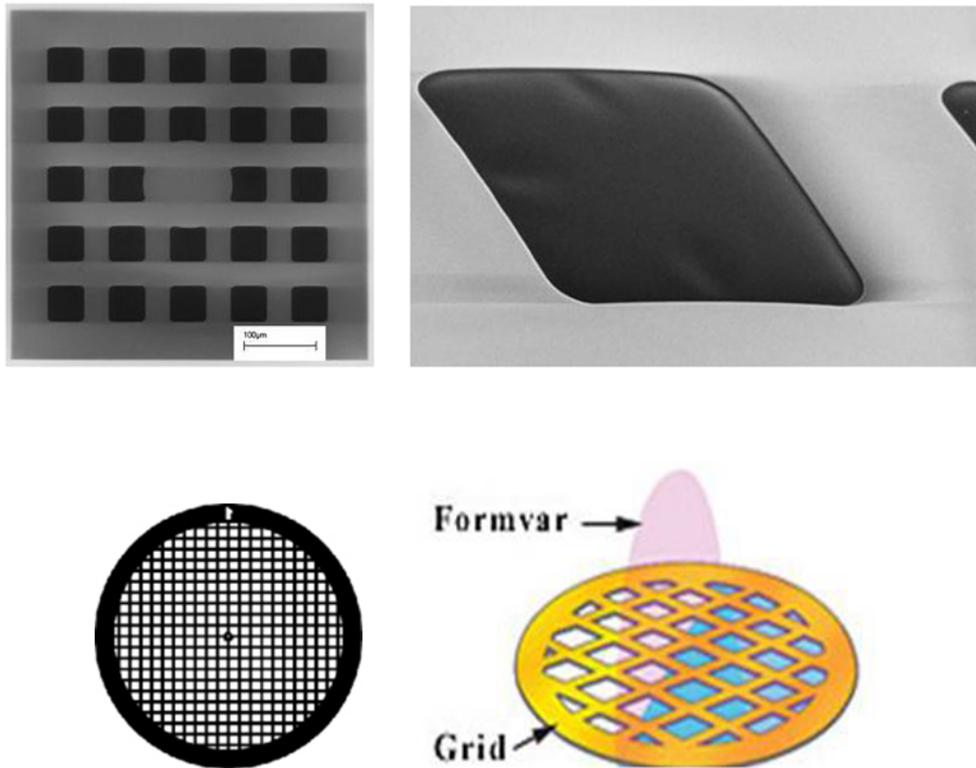


Figura 5.23: supporti per microscopia elettronica a trasmissione realizzati con silice (in alto) e con Formvar (in basso). L'immagine a destra mostra un particolare della pellicola di Formvar applicata sopra la griglia metallica.

Quando si era interessati soltanto a misure ottiche e non ad una correlazione SMS-TEM, si ricorreva ad un altro tipo di substrato: lamine di vetro sulle quali sono incise 520 caselle alfanumeriche, ciascuna di dimensioni  $0,6 \times 0,6$ mm, che servono come riferimento per individuare le nanoparticelle depositate sul substrato. In figura 5.24 ne è riportata una schematizzazione. Nel caso si scegliesse di utilizzare questo tipo di substrato è necessaria una precisa procedura di pulizia per facilitare il processo di misura: la procedura prevede l'utilizzo di un sapone particolare, l'immersione in etanolo e acetone, e un ripetuto ciclo di lavaggio in ultrasuoni.



0A	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	AA	BA	CA	DA	EA	FA	GA	HA	IA	JA
0B	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	AB	BB	CB	DB	EB	FB	GB	HB	IB	JB
0C	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	AC	BC	CC	DC	EC	FC	GC	HC	IC	JC
0D	1D	2D	3D	4D	5D	6D	7D	8D	9D	AD	BD	CD	DD	ED	FD	GD	HD	ID	JD
0E	1E	2E	3E	4E	5E	6E	7E	8E	9E	AE	BE	CE	DE	EE	FE	GE	HE	IE	JE
0F	1F	2F	3F	4F	5F	6F	7F	8F	9F	AF	BF	CF	DF	EF	FF	GF	HF	IF	JF
0G	1G	2G	3G	4G	5G	6G	7G	8G	9G	AG	BG	CG	DG	EG	FG	GG	HG	IG	JG
0H	1H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H	AH	BH	CH	DH	EH	FH	GH	HH	IH	JH
0I	1I	2I	3I	4I	5I	6I	7I	8I	9I	AI	BI	CI	DI	EI	FI	GI	HI	II	JI
0J	1J	2J	3J	4J	5J	6J	7J	8J	9J	AJ	BJ	CJ	DJ	EJ	FJ	GJ	HJ	IJ	JJ
0K	1K	2K	3K	4K	5K	6K	7K	8K	9K	AK	BK	CK	DK	EK	FK	GK	HK	IK	JK
0L	1L	2L	3L	4L	5L	6L	7L	8L	9L	AL	BL	CL	DL	EL	FL	GL	HL	IL	JL
0M	1M	2M	3M	4M	5M	6M	7M	8M	9M	AM	BM	CM	DM	EM	FM	GM	HM	IM	JM
0N	1N	2N	3N	4N	5N	6N	7N	8N	9N	AN	BN	CN	DN	EN	FN	GN	HN	IN	JN
0O	1O	2O	3O	4O	5O	6O	7O	8O	9O	AO	BO	CO	DO	EO	FO	GO	HO	IO	JO
0P	1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P	8P	9P	AP	BP	CP	DP	EP	FP	GP	HP	IP	JP
0Q	1Q	2Q	3Q	4Q	5Q	6Q	7Q	8Q	9Q	AQ	BQ	CQ	DQ	EQ	FQ	GQ	HQ	IQ	JQ
0R	1R	2R	3R	4R	5R	6R	7R	8R	9R	AR	BR	CR	DR	ER	FR	GR	HR	IR	JR
0S	1S	2S	3S	4S	5S	6S	7S	8S	9S	AS	BS	CS	DS	ES	FS	GS	HS	IS	JS
0T	1T	2T	3T	4T	5T	6T	7T	8T	9T	AT	BT	CT	DT	ET	FT	GT	HT	IT	JT
0U	1U	2U	3U	4U	5U	6U	7U	8U	9U	AU	BU	CU	DU	EU	FU	GU	HU	IU	JU
0V	1V	2V	3V	4V	5V	6V	7V	8V	9V	AV	BV	CV	DV	EV	FV	GV	HV	IV	JV
0W	1W	2W	3W	4W	5W	6W	7W	8W	9W	AW	BW	CW	DW	EW	FW	GW	HW	IW	JW
0X	1X	2X	3X	4X	5X	6X	7X	8X	9X	AX	BX	CX	DX	EX	FX	GX	HX	IX	JX
0Y	1Y	2Y	3Y	4Y	5Y	6Y	7Y	8Y	9Y	AY	BY	CY	DY	EY	FY	GY	HY	IY	JY
0Z	1Z	2Z	3Z	4Z	5Z	6Z	7Z	8Z	9Z	AZ	BZ	CZ	DZ	EZ	FZ	GZ	HZ	IZ	JZ

Figura 5.24: schema alfanumerico inciso sulle lamine di vetro utilizzate come substrati.

# Capitolo 6

## Risultati sperimentali

Prima di presentare tutte le misure sperimentali alla base di questo lavoro di tesi, riassumiamo le diverse tipologie di campioni analizzate (le cui caratteristiche sono state discusse in dettaglio nel capitolo precedente): nelle pagine seguenti, ciascuno di essi verrà identificato con il nome indicato in tabella.

TIPOLOGIA DI CAMPIONE	NOME CAMPIONE
Nanorod d'oro	Au Rods
Nanorod d'oro con guscio di silice	Vigo Sample 1A,2B,3A
Nanotori d'oro	Nanotori Litog.
Nanoibridi metallo-semiconduttore	CdS-Au

Tabella 6.1: campioni analizzati in questo lavoro di tesi.

### 6.1 Rilevazione e caratterizzazione ottica di un singolo nanorod

Il primo obiettivo di questo lavoro di tesi è stata la rilevazione, mediante tecnica SMS, di una singola particella d'oro di forma allungata (Au Rods), posta su un substrato di vetro. Per tutte le misure effettuate sono stati utilizzati i seguenti parametri: il voltaggio applicato per garantire la vibrazione del campione è pari a  $V=0,376V^1$ , la modulante del piezoelettrico è 1500Hz e si opera sempre in modalità  $2f$ .

---

<sup>1</sup>Si tratta di un valore ottimale ottenuto dagli studi di un'equipe di ricercatori greci guidati da Dimitris Christofilos.

Dopo aver pulito un substrato di vetro, viene effettuato un primo scan (di cui un esempio è riportato in figura 6.1) per essere certi di aver rimosso polveri o altre impurezze dalla superficie: solitamente si ottiene una risposta dell'ordine di  $\Delta T/T \sim 10^{-5}$  per il fondo e di  $\Delta T/T \sim 10^{-4}$  per piccole impurezze. Valori di questo tipo non mineranno la bontà delle misure, dal momento che la risposta di una particella è dell'ordine di  $\Delta T/T \sim 10^{-3}$ .

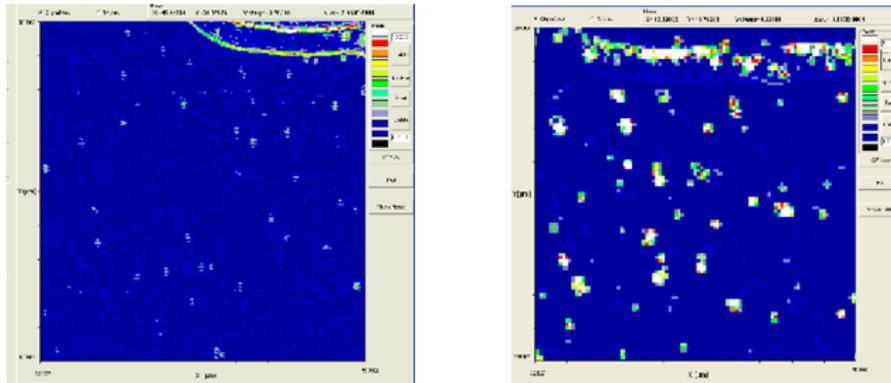


Figura 6.1: scansione eseguita mediante tecnica SMS su un substrato di vetro prima e dopo la deposizione di un campione di nanobastoncini d'oro.

Si procede quindi alla deposizione del campione, precedentemente diluito in soluzione acquosa, mediante spin coating. Grazie all'utilizzo di una telecamera è possibile ritornare nella stessa regione del primo scan, ed effettuare un secondo: come emerge chiaramente dalla figura 6.1, dopo la deposizione la superficie si è popolata di oggetti, che andranno analizzati singolarmente. Essendo interessati a particelle singole, si tende a trascurare gli spot con segnali molto intensi ( $> 5/6 \cdot 10^{-3}$ ) o troppo vicini tra loro: nel primo caso è molto forte il sospetto di avere di fronte un aggregato; nel secondo caso, le particelle circostanti potrebbero influenzare la qualità delle misure.

Una volta individuato un buon candidato, si procede ad un'analisi in polarizzazione: si fissa una lunghezza d'onda in uscita dal laser (solitamente nell'infrarosso) e, avvalendosi di un polarizzatore, si incide sulla particella a diversi angoli con una radiazione lineare. Per ogni angolo viene registrato il valore  $\Delta T/T$  corrispondente e infine si plotta lo spettro completo. Dello spettro si valuta anzitutto il minimo, che deve corrispondere ad un  $\Delta T/T$  molto piccolo, vicino a zero: questa è una prima conferma del fatto che l'oggetto in esame abbia una forma allungata. L'analisi in polarizzazione è fondamentale per verificare la forma della particella dal momento che, anche in un ottimo campione, possono essere presenti particelle dalla forma irregolare: nel caso di un oggetto sferoidale, ad esempio, la risposta in polarizzazione sarebbe

molto debole, mentre per le particelle allungate oggetto della nostra indagine tale risposta deve presentare forti variazioni con l'angolo di polarizzazione. Dallo spettro in polarizzazione si ricava l'angolo per cui è massima l'intensità del segnale e si va a misurare lo spettro di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda proprio in corrispondenza di questo angolo. Ciò che si misura è sempre  $\Delta T/T$ : per passare da  $\Delta T/T$  a  $\sigma_{abs}$  si moltiplicano semplicemente i dati ottenuti per un fattore noto, che dipende dalle dimensioni dello spot del fascio<sup>2</sup>. Il picco di risonanza così ottenuto viene da ultimo plottato con una lorentziana per ricavarne i principali parametri di forma. È interessante notare che, se per una nanosfera d'oro il picco di risonanza è localizzabile attorno ai 500nm, per una particella allungata vi sono due picchi: uno lungo l'asse minore, situato attorno ai 500nm, ed uno relativo all'asse maggiore, shiftato verso i 700/800nm. Il picco da noi misurato è proprio quest'ultimo: quello a 500nm, infatti, è difficilmente individuabile a causa di effetti interbanda che ne deformano il profilo.

La risonanza longitudinale del plasmon di superficie (con  $\lambda$  compresa tra 620 e 800nm) mostra una forte dipendenza dalla polarizzazione della radiazione incidente, permettendo così di definire l'orientazione dell'asse maggiore della particella sul piano del substrato.

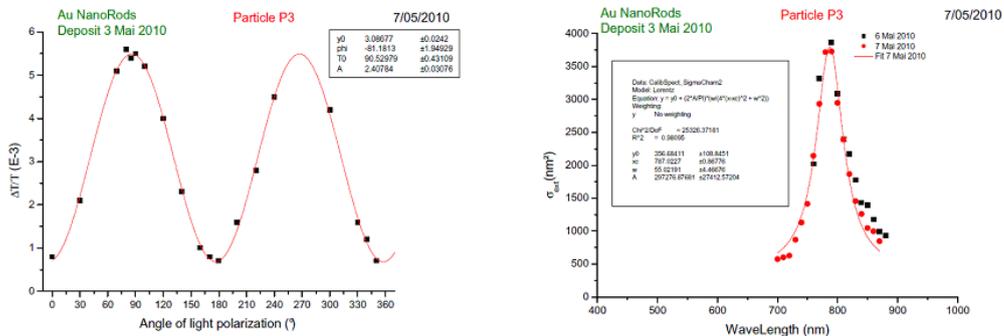


Figura 6.2: spettro in polarizzazione e picco di risonanza di uno singolo nanobastoncino d'oro; il picco si trova a 790nm. Per lo spettro di assorbimento, sono riportate due misure, realizzate in giorni diversi: questo ha confermato la stabilità del campione nel tempo e dunque la scarsa influenza dell'ambiente esterno sulle proprietà delle particelle.

Analogo procedimento è stato seguito per il secondo campione studiato (Vigo Sample 1A): nanoparticelle di forma allungata, ricoperte da un guscio di

<sup>2</sup>Basti osservare che  $\Delta T/T \sim \Delta P_{ext}/P_{inc}$  è proporzionale a  $\sigma_{ext}/\pi\omega_0^2$ , dove  $\omega_0$  è la larghezza a mezza altezza dello spot luminoso. Si noti inoltre che  $d_{FWHM} = (0,515/N.A.)\lambda$  con  $N.A.$  apertura dell'obiettivo.

silice. In questo caso, uno degli aspetti più critici è stato stabilire la concentrazione ottimale per la misura: il campione era particolarmente soggetto a fenomeni di aggregazione che rendevano molto difficile l'individuazione di singole particelle. Dopo vari tentativi, è stato deciso di utilizzare una soluzione diluita di cento volte rispetto all'originale (la cui concentrazione è di  $1,6 \cdot 10^{12}$  particelle/ml). In questo modo il rapporto particelle isolate/aggregati era abbastanza buono.

In figura 6.3 sono riportate le misure realizzate per le due nanoparticelle evidenziate nello scan.

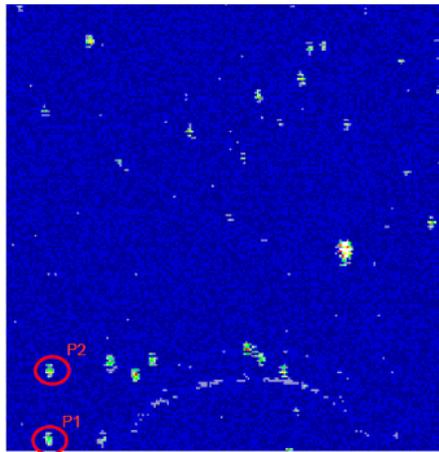


Figura 6.3: scan di una regione  $50 \times 50 \mu m$  del substrato di vetro.

In figura 6.4 sono state riportate le misure effettuate per due nanoparticelle del campione Vigo Sample 1A. Da un primo confronto con le misure relative al campione precedente, emerge una minore ampiezza dello spettro in polarizzazione ( $\Delta T/T_{max} \sim 5,5 \cdot 10^{-3}$  per il primo campione e  $\Delta T/T_{max} \sim 2 \cdot 10^{-3}$  per il secondo) e dello spettro di assorbimento ( $\sigma_{abs} \sim 4000 \text{nm}^2$  per il primo campione e  $\sigma_{abs} \sim 1400 \text{nm}^2$  per il secondo): questa diminuzione nella risposta è imputabile alle minori dimensioni delle nanoparticelle.

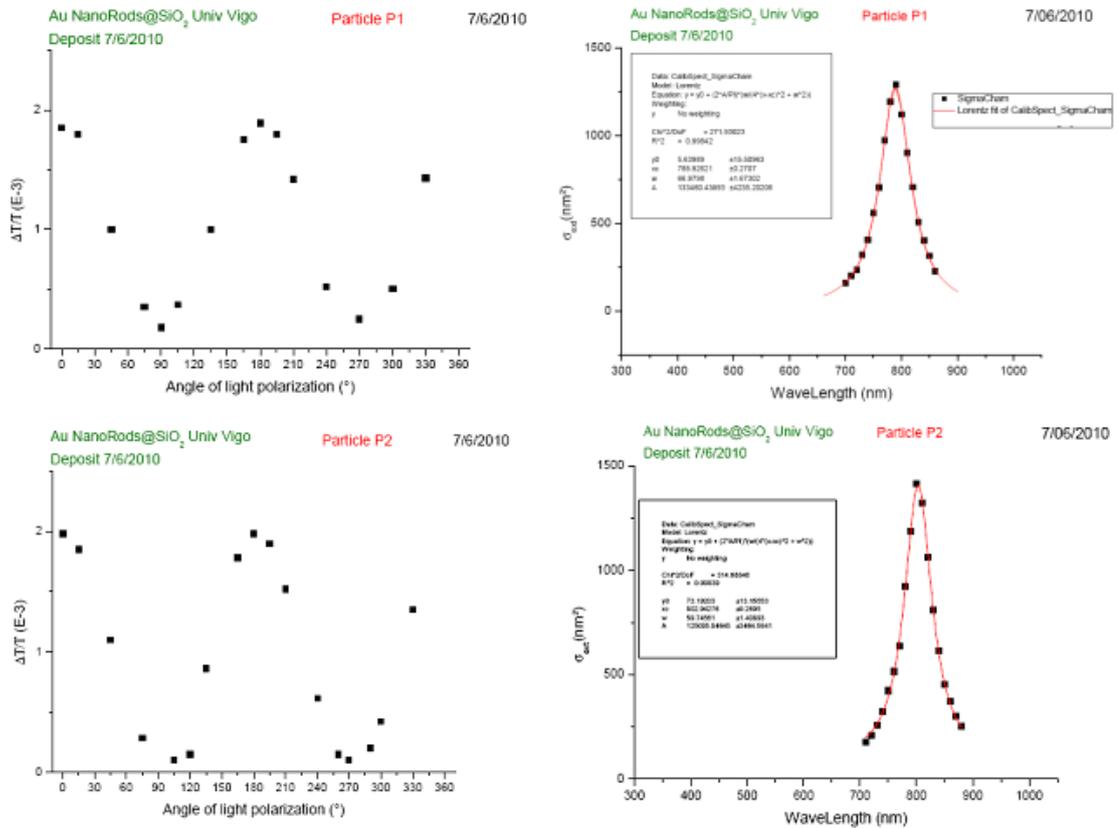


Figura 6.4: spettro in polarizzazione e picco di risonanza di due distinti nanobastoncini d'oro ricoperti da un guscio di silice; il picco si trova intorno a 800nm.

## 6.2 Correlazione tra spettroscopia a modulazione spaziale (SMS) e spettroscopia elettronica a trasmissione (TEM)

Parallelamente alle misure di spettroscopia a modulazione spaziale descritte in precedenza, sono state effettuate misure di microscopia elettronica a trasmissione (TEM): la correlazione tra le due tecniche fornisce un'ulteriore conferma della bontà della tecnica SMS per lo studio di particelle individuali. In secondo luogo, le immagini TEM permettono di ricavare importanti informazioni sull'ottimale grado di diluizione del campione, ma anche sulle dimensioni precise e sulla forma del nano-oggetto studiato otticamente.

Per riuscire a realizzare questo tipo di correlazione, è necessario depositare il campione su un'apposita griglia di silice, trasparente alla luce e adatta per

la microscopia elettronica a trasmissione. Sul campione vengono effettuate misure SMS, cercando di individuare il maggior numero possibile di particelle singole con una buona risposta ottica. Attorno a ciascuna particella vengono realizzati molti scan (figura 6.6), in modo da avere una topografia dettagliata della regione: questo faciliterà la localizzazione della singola particella con il microscopio a trasmissione. Per lo stesso motivo, vengono solitamente privilegiate particelle posizionate vicino ai bordi della griglia, oppure vicino a polveri o grandi aggregati: questi sono infatti facilmente localizzabili nel corso delle misure TEM. Le immagini TEM acquisite consentono di risalire ai fattori di forma delle particelle, legati alla posizione del picco di risonanza nello spettro di assorbimento, nonché alla loro orientazione nello spazio, legata invece allo spettro in polarizzazione. In figura 6.5 e 6.6 sono riportate alcune misure SMS e immagini TEM del campione Au Rods.

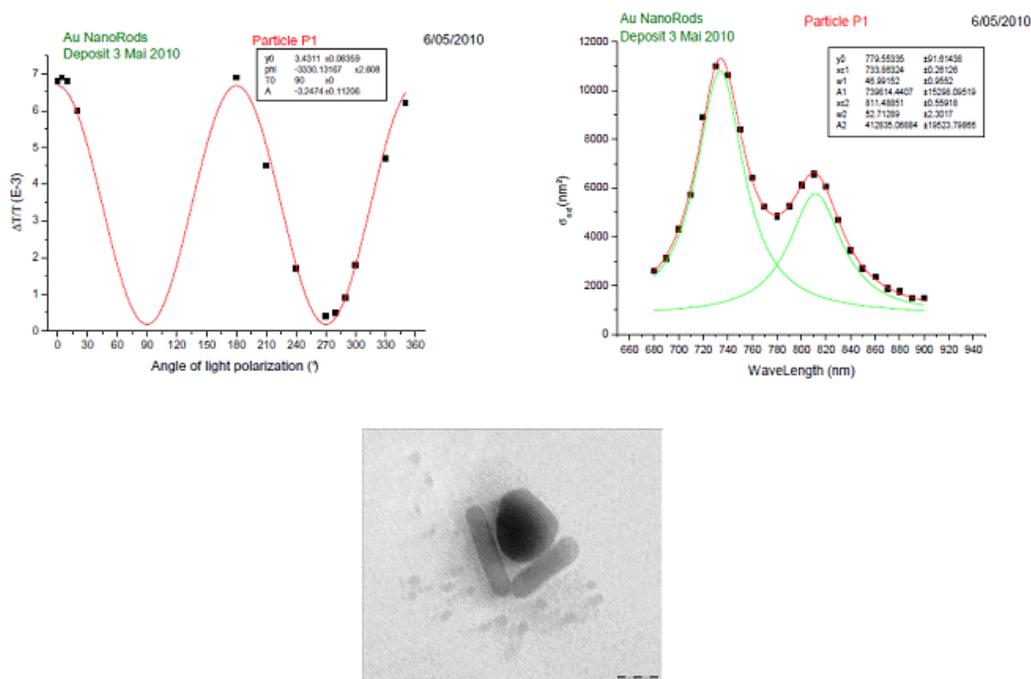


Figura 6.5: spettro di polarizzazione e spettro di assorbimento per la particella P1; come rivela l'immagine TEM, non si tratta di un buon candidato. L'ampiezza dello spettro in polarizzazione, maggiore di quella attesa per una particella singola, e il doppio picco di risonanza erano indizi dell'impossibilità di avere di fronte una singola particella. La scala dell'immagine TEM è di 20nm.

Un'analisi del tutto analoga alla precedente, è stata realizzata anche sul secondo campione in esame (Vigo Sample 1A). Di seguito sono riportati spettri

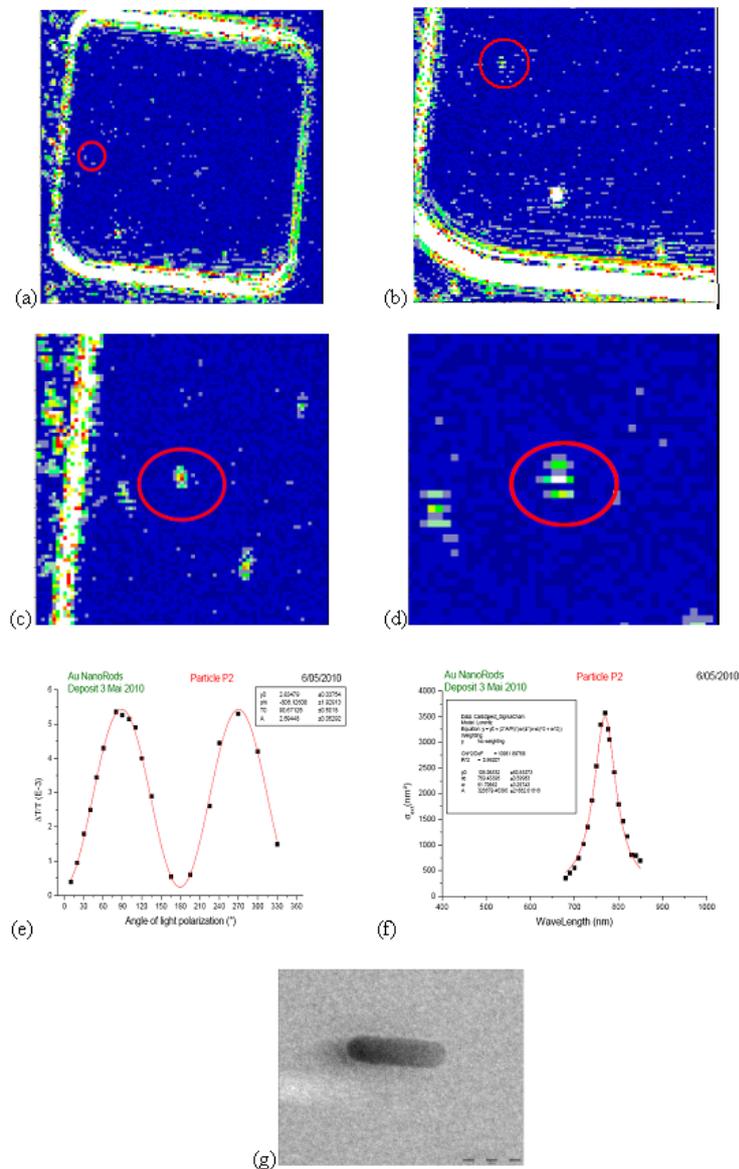


Figura 6.6: sequenza di scan realizzati mediante tecnica SMS ((a)  $60 \times 60 \mu\text{m}$ ; (b)  $30 \times 30 \mu\text{m}$ ; (c)  $20 \times 20 \mu\text{m}$ ; (d)  $10 \times 10 \mu\text{m}$ ), centrati attorno alla particella P2. (e) Spettro di polarizzazione e (f) spettro di assorbimento della particella P2. (g) Immagine TEM della particella P2: scala 20nm. Fattore di ingrandimento 83000 $\times$ . Dimensioni: 34,6nm x 9,7nm.

e immagini TEM per cinque di queste nanoparticelle (figure 6.7-6.11).

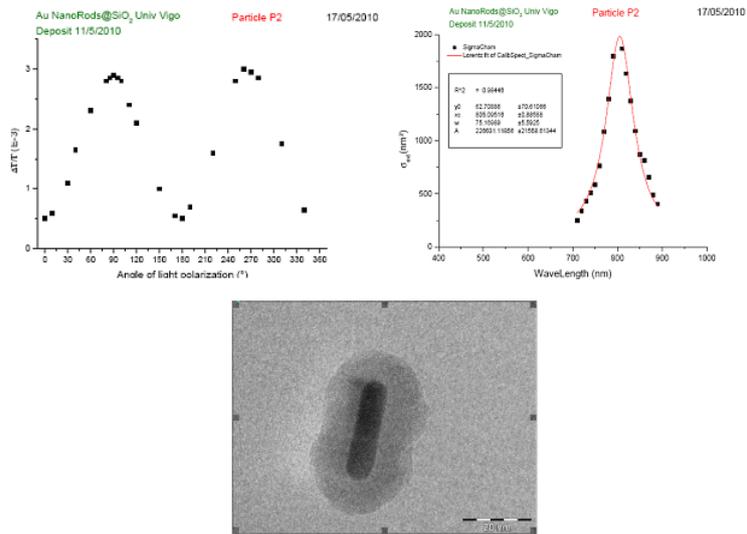


Figura 6.7: spettro di polarizzazione e di assorbimento della particella P2. La scala dell'immagine TEM è di 20nm, il fattore di ingrandimento 110000×. Dimensioni rod: 33,88nm × 9,28nm. Spessore guscio: 13,76nm (in punta); 11,03nm (al centro).

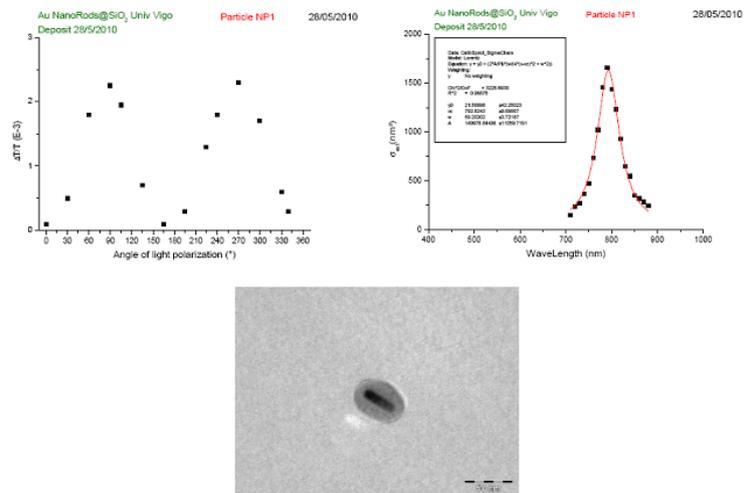


Figura 6.8: spettro di polarizzazione e spettro di assorbimento della particella NP1. La scala dell'immagine TEM è di 50nm. Fattore di ingrandimento 83000×. Dimensioni rod: 33,34nm × 10,15nm. Spessore guscio: 11,34nm (in punta); 15,83nm (al centro).

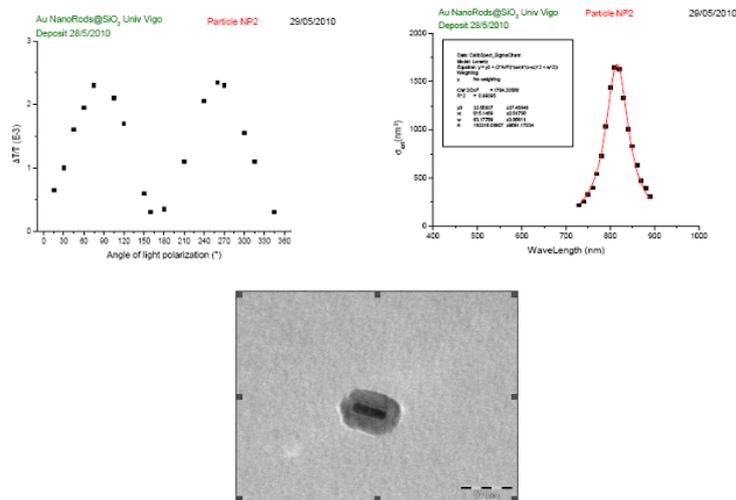


Figura 6.9: spettro di polarizzazione e spettro di assorbimento della particella NP2. La scala dell'immagine TEM è di 50nm. Fattore di ingrandimento 83000×. Dimensioni rod: 33,12nm × 9,34nm. Spessore guscio: 12,66nm (in punta); 16,73nm (al centro).

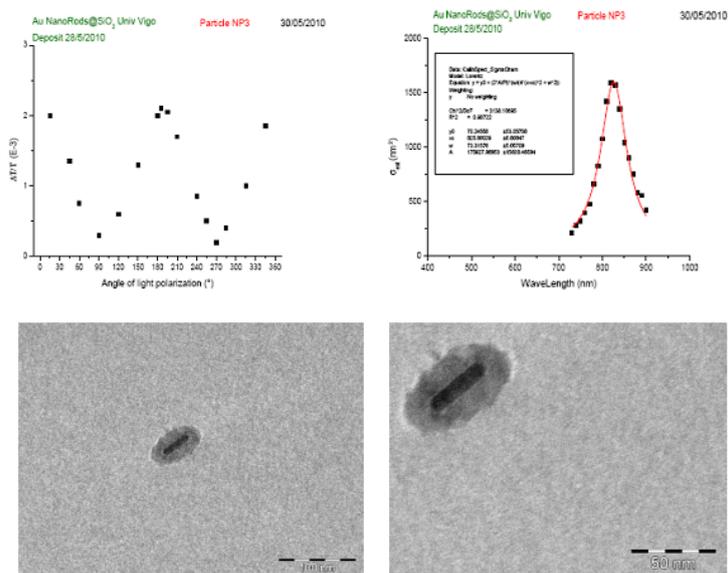


Figura 6.10: spettro di polarizzazione e spettro di assorbimento della particella NP3. La scala dell'immagine TEM è di 50nm (fattore di ingrandimento 110000×). Dimensioni rod: 34,89nm × 9,03nm. Spessore guscio: 14,03nm (in punta); 13,04nm (al centro).

Per la particella NP4 è riportato anche un diretto confronto tra topografia SMS e TEM (figura 6.12): le due grandi polveri ai lati, ben visibili in en-

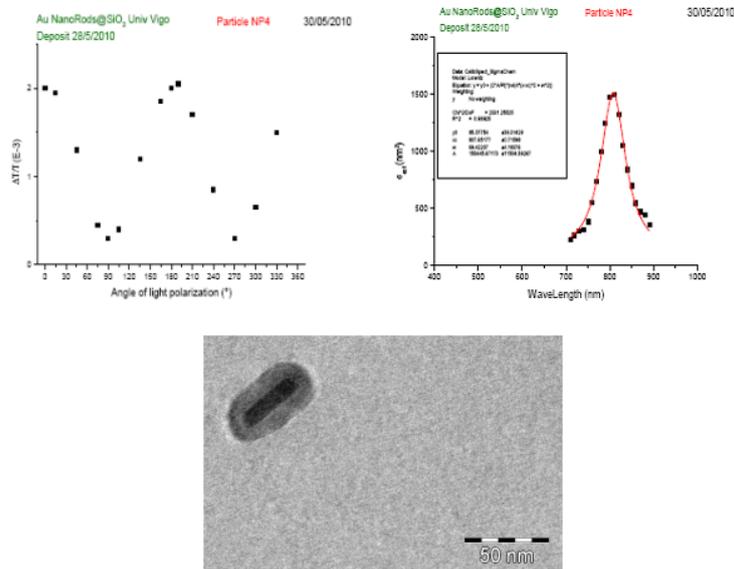


Figura 6.11: spettro di polarizzazione e spettro di assorbimento della particella NP4. La scala dell'immagine TEM è di 50nm. Fattore di ingrandimento 83000×. Dimensioni rod: 33,95nm × 8,73nm. Spessore guscio: 8,16nm (in punta); 9,55nm (al centro).

trambi le immagini, hanno permesso di riconoscerla facilmente nel corso delle misure TEM.

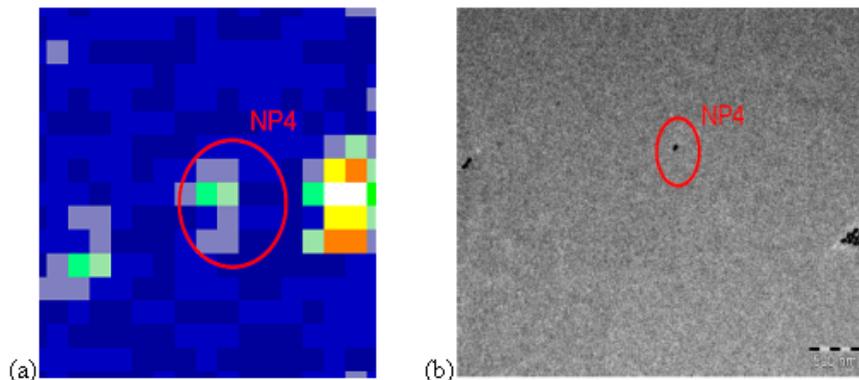


Figura 6.12: scan 5×5μm realizzato con spettroscopia a modulazione spaziale attorno alla particella NP4 (a sinistra); immagine TEM centrata attorno a NP4: fattore di ingrandimento 8300× (a destra).

Dall'analisi delle immagini TEM e dal loro confronto con gli spettri in polarizzazione delle particelle d'oro ricoperte di silice (figure 6.8-6.11), è emerso

un fatto interessante: nello spettro in polarizzazione, le particelle NP1 e NP2 mostrano un picco di  $\Delta T/T$  a  $90^\circ$ , mentre per NP3 e NP4 il picco risulta shiftato intorno ai  $180^\circ$ . Questa evidenza sperimentale trova conferma anche nelle immagini TEM: le prime due particelle, infatti, risultano essere parallele tra loro e ortogonali alle altre due. Ciò dimostra che le misure con tecnica SMS possono fornire informazioni anche sull'orientazione di una singola nanoparticella nello spazio.

### 6.3 Confronto dei dati sperimentali con simulazioni teoriche

Partendo dai dati sperimentali ottenuti nell'ambito della correlazione SMS-TEM, sono state sviluppate alcune interessanti simulazioni teoriche. Per riprodurre gli spettri di assorbimento misurati sperimentalmente per una singola particella d'oro posizionata su una griglia TEM di silice, è stato utilizzato il metodo numerico noto come FEM (Finite Element Method): esso permette di modellizzare l'assorbimento di un'onda elettromagnetica all'interno di un oggetto di forma e composizione arbitrarie. Questo metodo ha conosciuto un grande successo soprattutto negli ultimi anni, in seguito alla creazione e alla commercializzazione di software come COMSOL Multiphysics.

Le simulazioni di seguito riportate sono il risultato di una collaborazione tra il laboratorio LASIM dell'Università Claude Bernard di Lione e l'Università Ryerson di Toronto: per realizzarle è stato utilizzato un codice numerico sviluppato dai due gruppi di ricerca per Comsol Multiphysics 3.5a, applicato a due modelli FEM: modello omogeneo (Homogeneous model o scattered field formulation model) e modello a strati (Layered model o full field formulation model). In ciascuno di questi due modelli il sistema in esame è descritto attraverso una precisa geometria, raffigurata in figura 6.13.

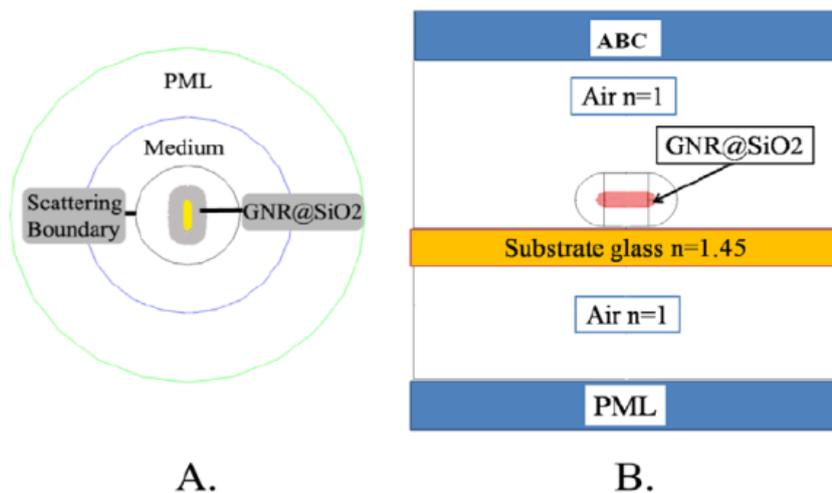


Figura 6.13: geometria alla base del modello Homogeneous e del modello Layered.

Nel primo caso si ipotizza che la particella sia inserita all'interno di tre regioni sferiche concentriche. Gli anelli sferici corrispondono ad un "perfect matched layer" (PML), ad un mezzo e al dominio di scattering. Il PML è

semplicemente uno strato che assorbe la radiazione incidente senza produrre alcun riflesso e che possiede lo stesso indice di rifrazione dello strato adiacente. Nel caso di PML sferici, il campo elettromagnetico scatterato è assorbito lungo la direzione radiale dal centro, mentre risultano trasparenti al campo elettrico incidente. Il mezzo è un dominio intermedio tra l'oggetto in esame e l'ambiente omogeneo che lo circonda. Il dominio di scattering, infine, è un confine sferico posizionato artificialmente attorno alla particella, necessario per il calcolo della sezione efficace di estinzione.

Spesso definire analiticamente la propagazione del campo elettromagnetico all'interno di un mezzo non omogeneo può risultare complesso. In questi casi si ricorre al modello Layered. Si considera il sistema nell'ambito di una geometria rettangolare, suddivisa nei seguenti domini: uno strato assorbente in alto (absorbing boundary condition, ABC), un PML in basso, uno strato intermedio di SiO<sub>2</sub>, sul quale è posizionata la particella, e infine due regioni riempite d'aria sopra e sotto lo strato intermedio. Il campo elettrico incidente originato nello strato ABC è una semplice onda piana che viaggia dall'alto verso il basso con una polarizzazione lungo l'asse longitudinale della particella. In entrambi i casi, le dimensioni delle nanoparticelle d'oro sono state ottenute dalle immagini TEM, acquisite per realizzare la correlazione con le misure SMS.

Applicando l'Homogeneous model devono essere ottimizzati due parametri:

- l'indice di rifrazione  $n_m$  della matrice omogenea che circonda la particella; tale indice influenza soltanto la posizione del picco di risonanza e viene scelto in un range compreso tra  $n=1$  dell'aria e  $n=1,46$  del substrato di silice delle griglia TEM;
- un parametro di forma  $A$ , legato alla FWHM del picco di risonanza;  $A$  compare nella funzione dielettrica del metallo (confronto con 2.16) per tener conto della dipendenza dalle dimensioni:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{drude}(\omega) + \delta\varepsilon^{ib}(\omega) = \varepsilon^{ib} - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i(\gamma' + Av_F/L_{eff})\omega}$$

Questa espressione è la stessa già ricavata nel capitolo 2 e nella quale, per uniformare la notazione a quella usata nelle simulazioni, è stato posto  $g = A$  ed  $R = L_{eff}$ , dove  $L_{eff}$  è il libero cammino medio per gli elettroni: nel caso di particelle di forma arbitraria, si pone  $L_{eff} = 4V/S$ , con  $V$  volume e  $S$  superficie dell'oggetto. Se si pone  $A = 0$  significa che si ricorre ai valori della funzione dielettrica tabulati da Johnson e Christy per descrivere le proprietà ottiche dell'oro [9]. Se invece si sceglie  $A > 0$ , le costanti ottiche tabulate vengono modificate per meglio

fittare il FWHM del picco di risonanza dello spettro di assorbimento ottenuto sperimentalmente.

Nel Layered model, invece, i parametri da ottimizzare sono:

- il fattore di forma  $A$ ;
- le dimensioni dei nanobastoncini: prendendo sempre come riferimento le misure TEM, queste vengono lievemente modificate per cercare di migliorare la sovrapposizione del modello teorico con i dati sperimentali.

Entrambi i modelli sono stati utilizzati per modellizzare sia la risposta di singoli nanobastoncini d'oro, sia quella di nanobastoncini d'oro ricoperti di silice.

Il primo caso che analizziamo è quello della particella d'oro P2 (Au Rods), di dimensioni stimate  $34,6 \times 9,7 \text{ nm}$ .

La figura 6.14 mostra un diretto confronto tra i dati sperimentali (pallini gialli) e i risultati delle simulazioni teoriche: la curva nera si riferisce al modello Layered, mentre quelle colorate sono state ottenute applicando il modello Homogeneous con diversi parametri. A causa di un'imprecisa calibrazione del microscopio elettronico a trasmissione, ci si è accorti solo in un secondo momento che in molte immagini TEM le reali dimensioni delle particelle erano state distorte. Per questo motivo, come si può notare dai valori indicati nel riquadro in alto, le dimensioni del nanobastoncino nelle simulazioni con Homogeneous model sono state modificate per meglio riprodurre i dati sperimentali: l'aspect ratio iniziale della particella, tuttavia, è stato mantenuto costante. Il miglior fit è stato ottenuto considerando una particella di dimensioni  $38,06 \times 10,67 \text{ nm}$  e ponendo  $A = 0,6$  e  $n_m = 1,36$ . Questo modello mostra buoni risultati applicando un indice di rifrazione medio prossimo a quello dell'acqua: è stato dunque ipotizzato che, nel corso delle misure, fossero presenti acqua o molecole di tensioattivo sulla superficie della griglia TEM. Il modello Layered, invece, non trova un buon accordo con i dati sperimentali: il miglior fit, infatti, pone il picco di risonanza attorno ai  $680 \text{ nm}$  anziché attorno ai  $770 \text{ nm}$  attesi.

La figura 6.15 si riferisce invece alle simulazioni realizzate applicando il modello Homogeneous ad una particella d'oro analoga alla precedente, di dimensioni  $38,83 \times 10,55 \text{ nm}$ . Come riferimenti sperimentali sono stati considerati due spettri di assorbimento della particella acquisiti in giorni diversi, in modo da verificare che il campione non si alterasse nel tempo.

E' stata modellizzata anche la risposta ottica di un altro tipo di particelle

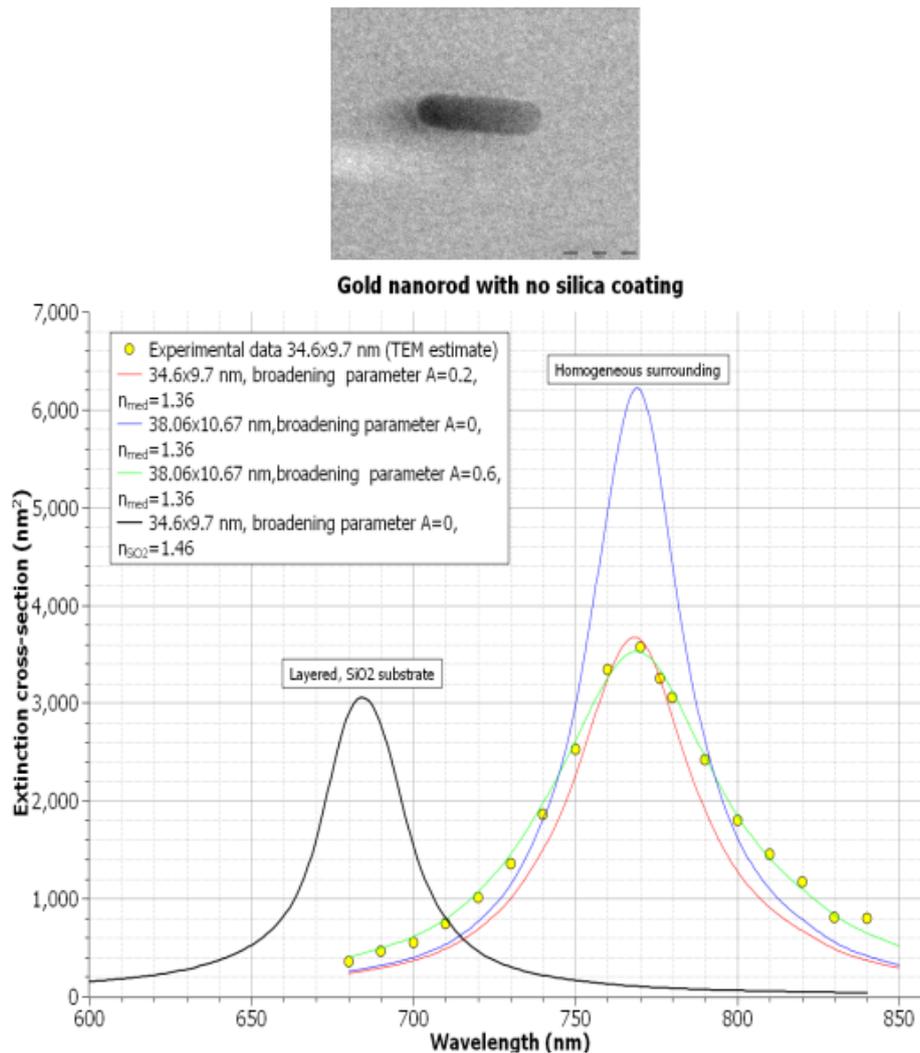


Figura 6.14: risultati delle simulazioni teoriche (Homogeneous model e Layered model) per una singola nanoparticella d'oro di forma allungata di dimensioni 34,6×9,7nm. In alto è riportata un'immagine TEM della particella in esame.

(Vigo Sample 1A). In figura 6.16 e 6.17 sono riportati i risultati relativi ad una particella di dimensioni 29,02×7,83nm. Nel primo grafico sono riassunte solamente le simulazioni realizzate con metodo Layered, al variare di A e delle dimensioni stimate per la particella. Nel secondo, invece, sono presentati anche i risultati ottenuti applicando il modello Homogeneous. Il miglior fit è stato ottenuto con il modello Layered, considerando  $A = 0,43$ ,  $n_m = 1,46$  e dimensioni della particella pari a 32,88×8,87nm.

Modificando in modo opportuno le dimensioni della particella e il fattore di

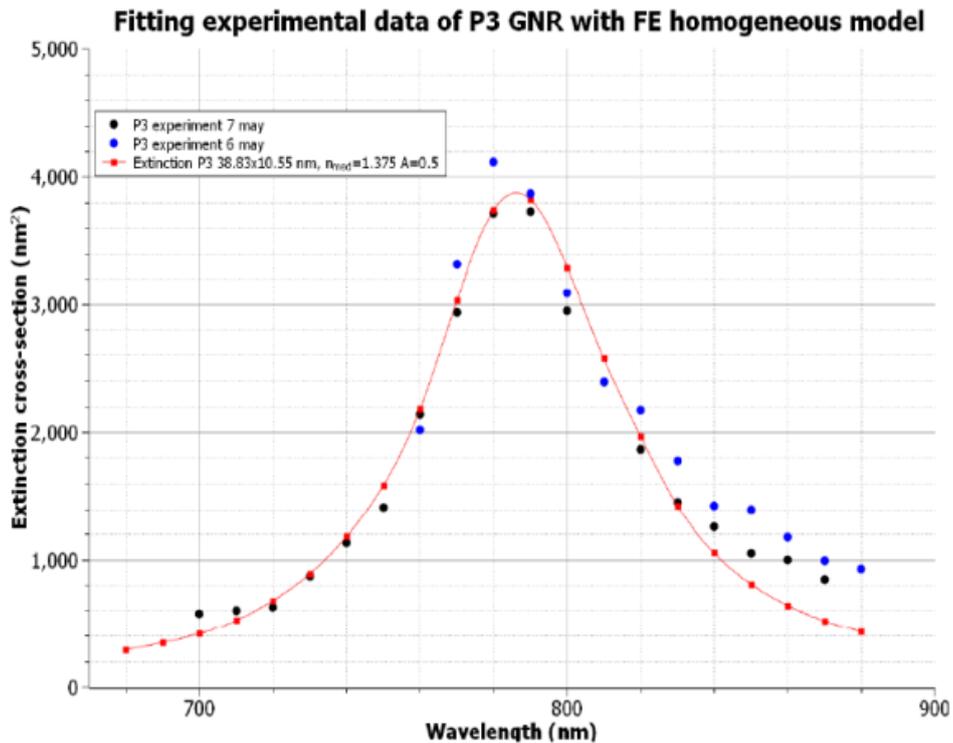
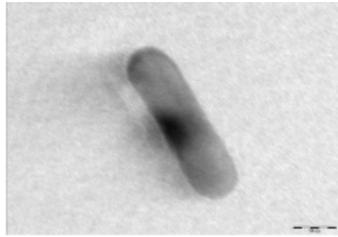


Figura 6.15: risultati delle simulazioni teoriche (Homogeneous model) per una singola nanoparticella d'oro di forma allungata di dimensioni  $38,83 \times 10,55 \text{ nm}$ . In alto è riportata un'immagine TEM della particella in esame.

forma  $A$  si è in grado di ottenere un buon accordo con i dati sperimentali con entrambi i modelli adottati. Dal momento che il guscio di silice che ricopre la particella è abbastanza spesso (in rapporto al diametro della particella d'oro), si può pensare che la particella d'oro si comporti come se si trovasse in un mezzo omogeneo infinito. Partendo da questa assunzione, nel modello Layered può essere eliminato un parametro: come indice di rifrazione del mezzo viene ora fissato il valore reale della silice ( $n_{SiO_2} = 1,46$ ). Fissando questo parametro nel modello Layered (linea blu) e ponendo  $A = 0,43$  nel modello Homogeneous (linea verde) si ottengono per entrambi i modelli buo-

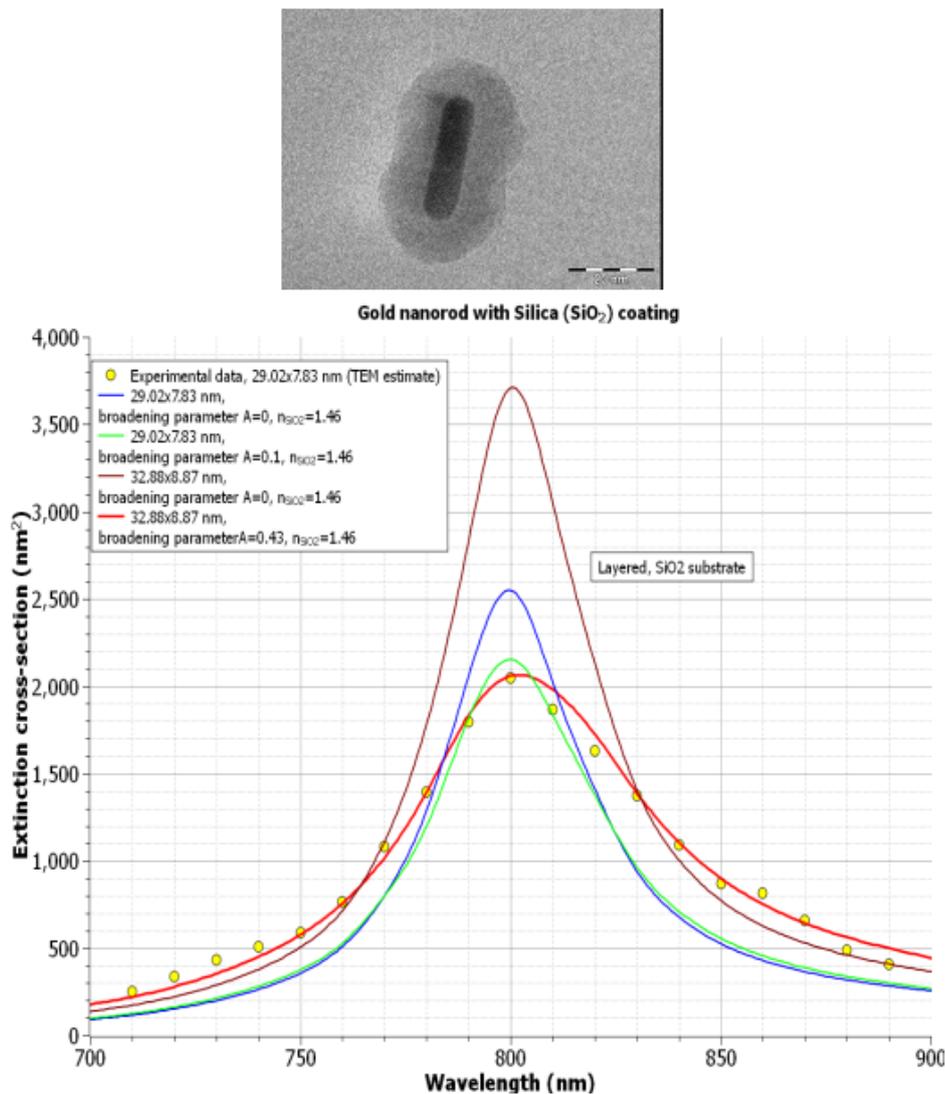


Figura 6.16: risultati delle simulazioni teoriche (Layered model) per una singola nanoparticella d'oro di forma allungata ricoperta da un guscio di silice (dimensioni 29,02×7,83nm). In alto è riportata un'immagine TEM della particella.

ni risultati, relativamente simili.

Questa analisi relativa al confronto tra dati sperimentali e simulazioni teoriche per singoli nanobastoncini d'oro può essere riassunta in pochi punti:

1. il modello Homogeneous è semplice da calcolare ma non tiene conto dell'effetto dell'ambiente "inomogeneo" in cui la particella è inserita, vale a dire il substrato sotto e l'aria sopra. L'indice del mezzo (parametro)

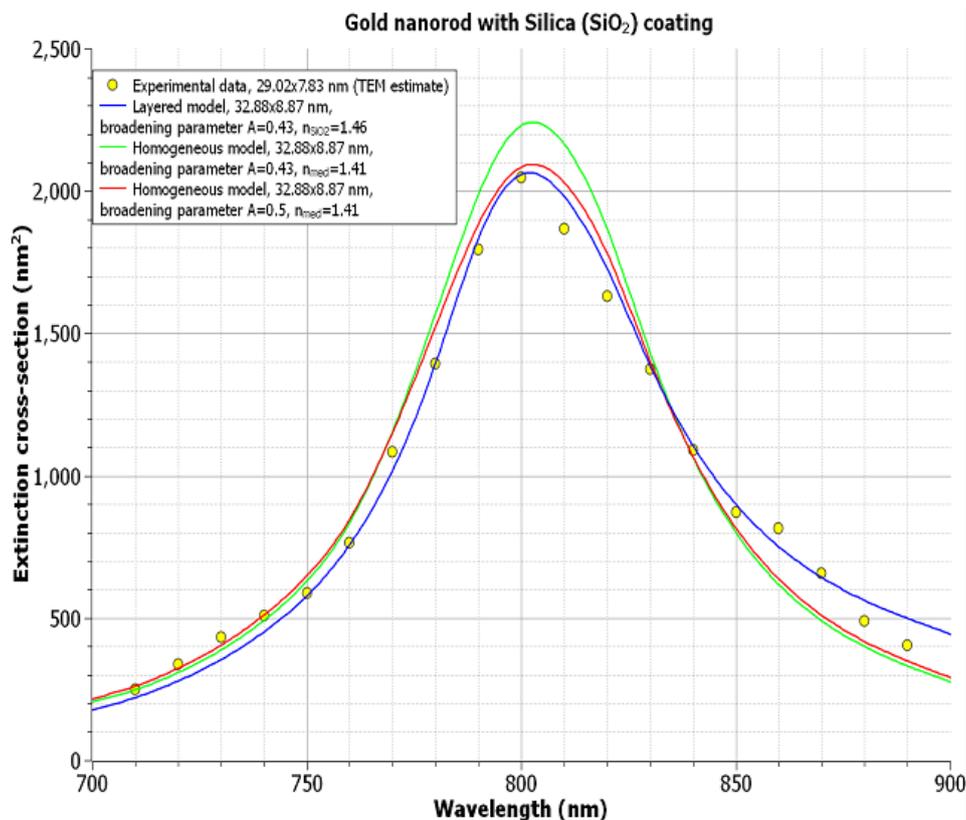


Figura 6.17: risultati delle simulazioni teoriche (Homogeneous model e Layered model) per una singola nanoparticella d'oro di forma allungata ricoperta da un guscio di silice (dimensioni 29,02×7,83nm).

rappresenta quindi un indice "effettivo" che riassume l'effetto del substrato e dell'environment della particella (surfattanti, acqua residua, aria);

2. il modello Layered, introdotto per cercare di migliorare la descrizione fatta dal modello precedente, è più completo e vicino alla realtà, ma anche più complesso da calcolare;
3. per singole particelle d'oro il modello in miglior accordo con i dati sperimentali è l'Homogeneous model; la simulazione è però resa difficoltosa dalla presenza di tre parametri di fitting ( $n_m$ ,  $A$ , reali dimensioni delle particelle);

4. per singole particelle d'oro ricoperte da un guscio di silice l'Homogeneous model è in accordo con i dati sperimentali, nonostante l'utilizzo di tre parametri di fitting da ottimizzare;
5. per singole particelle d'oro ricoperte da un guscio di silice il Layered model si avvicina leggermente di più ai dati sperimentali rispetto al modello precedente; in tale modello è richiesta l'ottimizzazione soltanto di due parametri ( $A$ , reali dimensioni della particella);
6. il Layered model non funziona per particelle non ricoperte di silice: ciò è dovuto al fatto che in questo caso non si conosce con esattezza l'environment in cui è inserita la particella (potrebbero essere presenti, ad esempio, molecole di tensioattivo);
7. il punto fondamentale di tale analisi è che si ottiene un'ottima corrispondenza quantitativa tra le dimensioni delle nanoparticelle dedotte dalle misure ottiche e quelle ricavate dalle immagini TEM.

## 6.4 Studio dell'andamento della larghezza del picco di risonanza in funzione delle dimensioni delle particelle

Dopo aver studiato due diverse tipologie di nanoparticelle (con e senza guscio di silice) mediante la tecnica di spettroscopia a modulazione spaziale e dopo aver realizzato una buona correlazione con la microscopia elettronica a trasmissione e con simulazioni teoriche, abbiamo indagato l'andamento della larghezza del picco di risonanza dell'assorbimento in funzione delle dimensioni delle nanoparticelle d'oro ricoperte di silice. I primi ad interessarsi a questo aspetto furono, nel 1966, Kawabata e Kubo [41], che modellizzarono il problema per particelle sferiche; successivamente, molti ricercatori hanno analizzato la dipendenza della larghezza del picco di risonanza dell'assorbimento in funzione delle dimensioni delle particelle analizzate [42-43]. Di seguito ne riportiamo un esempio.

Recenti studi realizzati su nanosfere d'argento ricoperte di silice [44] hanno dimostrato che la larghezza del picco di risonanza del plasmone di superficie (LSPR) cresce linearmente con l'inverso del diametro equivalente<sup>3</sup> ( $1/D_{eq}$ ) della particella; questo vale, però, a condizione che il diametro della particella non superi i 25nm: in tal caso intervengono effetti multipolari e la larghezza del picco mostra un brusco incremento all'aumentare delle dimensioni. In figura 6.18 sono riassunti i risultati ottenuti per le particelle d'argento.

Sulla base di questi precedenti studi, abbiamo analizzato l'andamento della larghezza del picco di risonanza per le particelle d'oro a nostra disposizione, in funzione delle loro dimensioni (lunghezza, diametro o raggio equivalente). Questo è stato reso possibile grazie alla collaborazione con i ricercatori di Vigo, che ci hanno fornito alcune varianti dello stesso campione di  $Au@SiO_2$  (Vigo Sample 1A, 2B, 3A), che differivano l'una dall'altra esclusivamente per le dimensioni delle nanoparticelle e del guscio di silice. In figura 6.19 sono riassunte le dimensioni (lunghezza, diametro e aspect ratio) delle particelle dei campioni analizzati e di alcuni campioni non ancora esaminati ma già disponibili in laboratorio. I due cerchi arancio si riferiscono invece alle dimensioni di nuovi campioni che dovrebbero essere sintetizzati in un prossimo futuro per poter avere una panoramica completa sul problema.

L'obiettivo è quello di plottare la larghezza a mezza altezza del picco di risonanza in funzione del raggio equivalente delle particelle. Sono stati analizzati tre diversi campioni di nanobastoncini d'oro: 1A, 2B e 3A. Per tutti e tre

---

<sup>3</sup>Si parla di diametro equivalente per particelle non perfettamente sferiche; il diametro equivalente è definito come il diametro di una sfera perfetta di uguale volume. Posto  $\eta = c/a$ ,  $D_{eq} = 2\eta^{2/3}a$ .

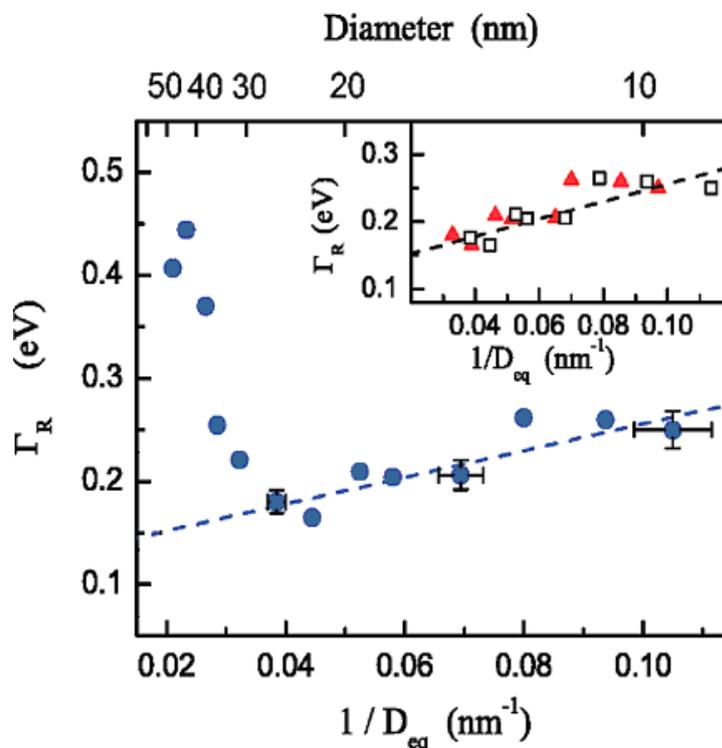


Figura 6.18: larghezza spettrale di LSPR per singole particelle di  $\text{Ag@SiO}_2$ , in funzione dell'inverso del loro diametro equivalente. La larghezza spettrale  $\Gamma_R$  è stata determinata otticamente fittando gli spettri di assorbimento delle particelle. Il fit lineare di colore blu è caratterizzato da un coefficiente  $g=0,7\pm 0,1$  (per la definizione di  $g$  si rimanda al capitolo 2). I valori di  $\epsilon$  sono quelli tabulati da Johnson e Christy. Nel riquadro in alto è stata seguita la stessa procedura ma il diametro equivalente è stato ottenuto fittando i dati sperimentali con valori di  $\epsilon$  riportati da [10] (triangoli) o integrando l'area sottesa alla curva di LSPR (quadrati). In ciascuno di questi casi, il fit lineare resta invariato.

sono stati misurati gli spettri di assorbimento di singole particelle mediante spettroscopia a modulazione spaziale. Plottando il picco di risonanza di tali spettri, ne è stata estratta la larghezza a mezza altezza  $\Gamma_R$ . Per risalire al raggio equivalente, invece, il primo passo è stato quello di stimare il volume della singola particella mediante uno dei seguenti metodi:

1. con un programma di simulazione basato sulle equazioni di Mie, chiamato SigmaMie [45]; inserendo i dati sperimentali acquisiti con il nanoscopio e parametri quali l'indice di rifrazione della matrice (nel nostro caso  $n_{\text{silice}}=1,45$ ) e il metallo di cui è costituita la particella, questo

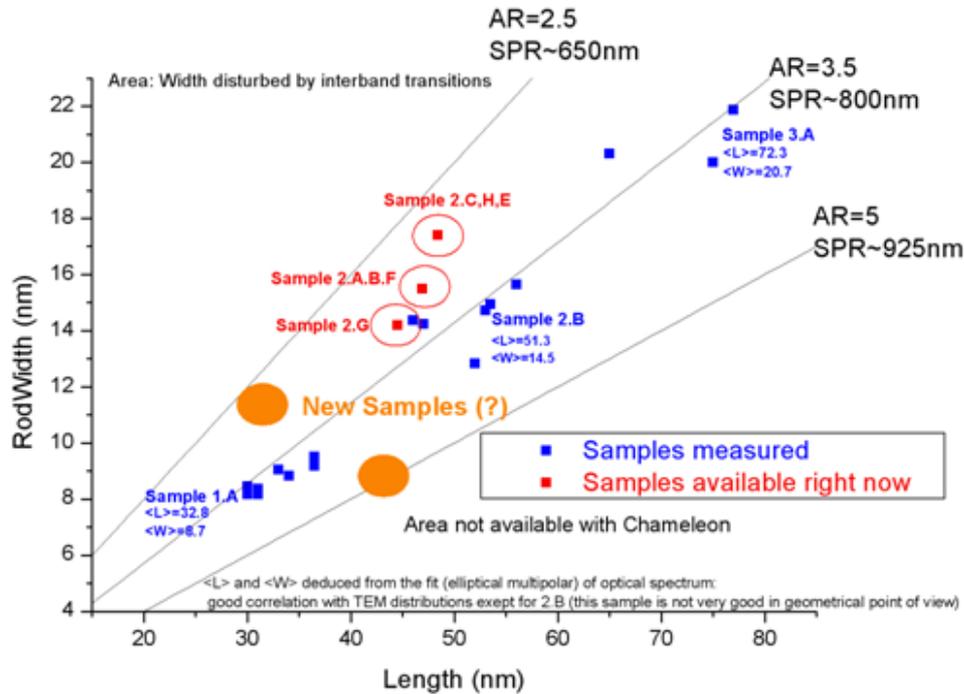


Figura 6.19: schema riassuntivo dei campioni analizzati e delle loro dimensioni. In grafico sono stati inseriti i campioni analizzati e quelli ancora da misurare, ciascuno associato alla lunghezza (Length=L) e al diametro (RodWidth=W) caratteristici delle particelle, all'aspect ratio (AR) e al valore atteso per la risonanza del plasmon di superficie. La lunghezza e il diametro delle particelle sono stati dedotti da un fit (ellittico multipolare) dello spettro di assorbimento.

software è in grado di risalire all'aspect ratio (da cui si ricava W) e alla lunghezza L della particella; con tali dati si calcola il volume della particella applicando la seguente formula:

$$V = \frac{4}{3}\pi \frac{L}{2} \cdot \left(\frac{W}{2}\right)^2$$

- con un metodo "ibrido": si utilizza il programma SigmaMie per risalire esclusivamente all'aspect ratio della particella. Un fit lorentziano dei dati sperimentali permette di estrarre l'area sottesa alla curva di assorbimento<sup>4</sup> (da 0,5 a 3,2 eV, con fondo a zero): tale informazione da accesso al volume [44] della nanoparticella;

<sup>4</sup>Le dimensioni della particella, in particolare il suo diametro equivalente, è legato all'area sottesa al picco di risonanza del plasmon di superficie: fittando tale curva con una lo-

3. con simulazioni in Comsol, basate sul Finite Element Method (cfr. capitolo 4).

Se si ricorre ai primi due metodi si approssima la forma delle particelle a quella di un ellissoide. L'ultimo, invece, considera la reale forma delle particelle, assimilabile ad un rettangolo con due semisfere alle estremità.

VOLUME (nm <sup>3</sup> ) CALCOLATO CON IL METODO 1	VOLUME (nm <sup>3</sup> ) CALCOLATO CON IL METODO 2
1038.89654	1049.08344
1037.00405	1085.38811
1279.71733	1387.69393
1208.76272	1138.83297
1848.6638	1725.8162
1525.86934	1411.67424
1642.85274	1606.53742
1072.67075	1121.20611
5411.54189	4989.35139
4803.43683	4486.19743
6441.20986	6011.75129
7465.65295	7170.94556
6663.11072	6252.7878
5387.82742	4974.52865
22327	19282.58464
16075.3	14035.19694
17746.1	15700

Figura 6.20: volume delle nanoparticelle misurate. Tali valori sono stati ottenuti con due dei metodi descritti in precedenza. Il margine di scarto tra i valori è del 10-15 per cento.

Una volta noto il volume, è immediato risalire al raggio equivalente, attraverso la relazione:

$$V = \frac{4}{3}\pi R_{eq}^3$$

Di seguito riportiamo i grafici ottenuti per i tre campioni analizzati (figura 6.22).

Come emerge dalla figura, la miglior dipendenza lineare tra  $\Gamma_R$  e  $1/R_{eq}$  riguarda i due campioni le cui particelle hanno le dimensioni più piccole (figura

---

rentziana, quest'area può essere facilmente calcolata:  $\int \sigma_{abs}(\omega)d\omega = \pi V \epsilon_m^{3/2} \Omega_R^4 / (2\omega_P^2 c L_i^2)$ ; essendo proporzionale al volume, si risale direttamente al diametro equivalente.

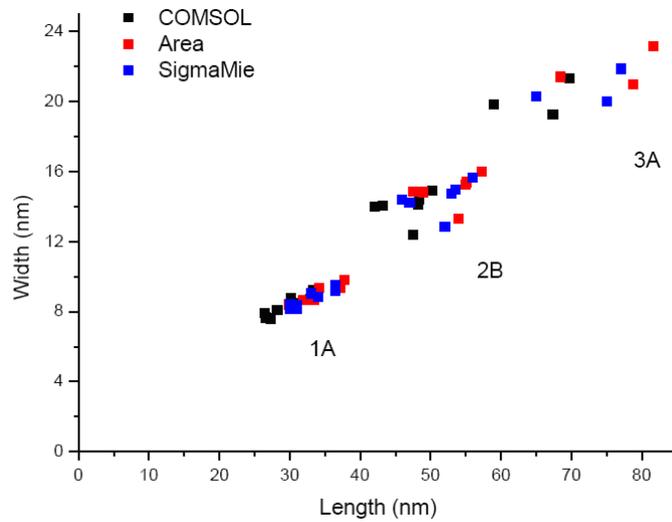


Figura 6.21: diametro delle particelle in funzione della loro lunghezza. Da questo grafico è possibile risalire all'aspect ratio medio dei vari campioni analizzati.

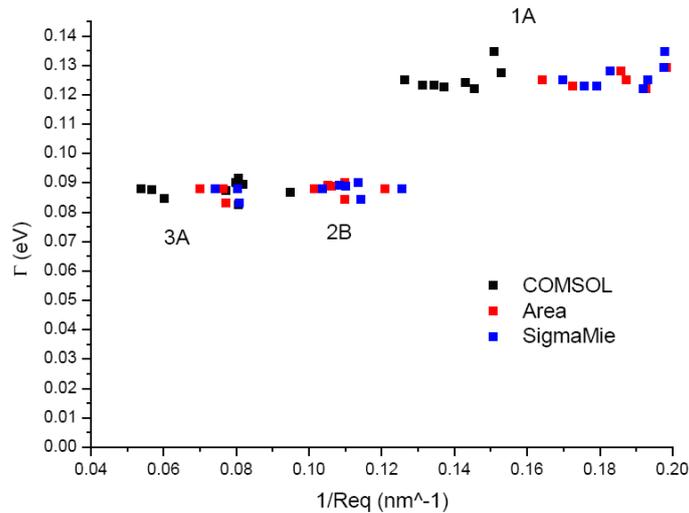


Figura 6.22: larghezza a mezza altezza del picco di risonanza per singole particelle di  $Au@SiO_2$ , in funzione dell'inverso del loro raggio equivalente. La larghezza spettrale  $\Gamma_R$  è stata determinata otticamente fittando gli spettri di assorbimento delle particelle.

6.23). Ricordando che, per l'oro,  $v_F = 1,4 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$ , applicando la formula seguente [confronta 2.15-2.20]:

$$\Gamma_R \propto 2g \frac{v_F}{D_{eq}} = g \frac{v_F}{R_{eq}}$$

si risale a  $g$ :

- $g = 0,6629$  (metodo integrale);
- $g = 0,6894$  (Sigma Mie).

Da queste misure preliminari abbiamo osservato che la larghezza del plasmone varia effettivamente come  $1/R_{eq}$ ; per le particelle analizzate, tuttavia, l'aspect ratio è prossimo a 1 e dunque  $W$  e  $L$  variano simultaneamente: ulteriori misure saranno dunque fondamentali per capire se la larghezza del plasmone dipende effettivamente da tutti e due i parametri oppure solo da  $L$  (come ci si aspetterebbe dal momento che si tratta di un plasmone longitudinale).

Pur essendo consapevoli dell'incompletezza di tale analisi, i valori ottenuti per  $g$  sono comunque in buon accordo con quello trovato per le nanoparticelle d'argento ( $g=0,7$ ) [44]: questo può dunque rappresentare un buon punto di partenza per indagini future.

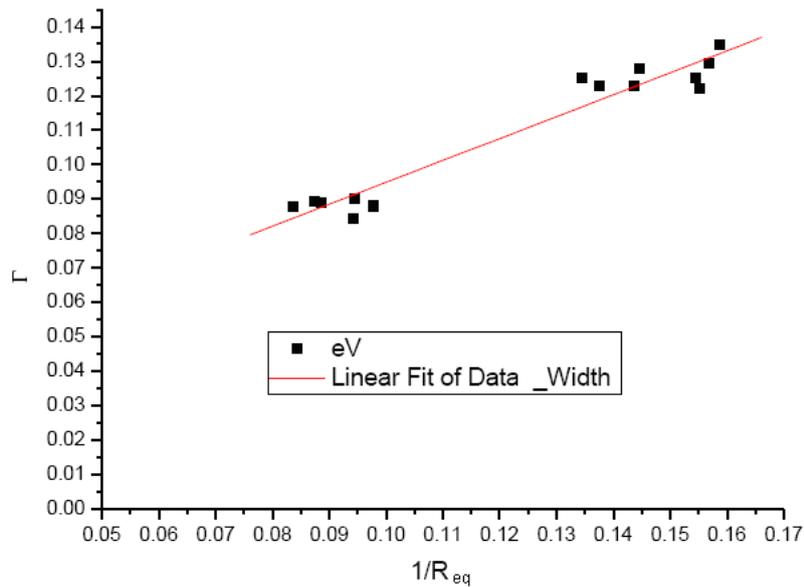


Figura 6.23: fit lineare di  $\Gamma_R$  in funzione di  $1/R_{eq}$  (con  $g = 0,67$ ), nel caso dei campioni 1A e 2B.

## 6.5 Correlazione tra spettroscopia a modulazione spaziale ed altre tecniche di microscopia (AFM, SEM)

Oltre che con immagini di microscopia elettronica a trasmissione, è possibile realizzare una correlazione tra misure SMS e altre tecniche di microscopia, quali AFM e SEM. Questo aspetto, di cui verranno forniti alcuni esempi in questo capitolo, è stato solo parzialmente approfondito nel presente lavoro di tesi ma permette di capire meglio la vasta applicabilità della spettroscopia a modulazione spaziale.

Un microscopio a forza atomica è stato utilizzato per individuare singole nanoparticelle ibride metallo-semiconduttore depositate su un substrato di vetro. Il campione è stato realizzato da un gruppo di ricerca di Gerusalemme, guidato da U.Banin: si tratta di ibridi di CdS-Au composti da una nanoparticella d'oro (di diametro pari a 13nm) cresciuta su un nanofilo di solfuro di cadmio (di lunghezza media pari a 58nm). L'AFM è stata utilizzata in modalità tapping, in modo da danneggiare il meno possibile gli ibridi. Il primo obiettivo di questa analisi è quello di determinare con precisione le reali dimensioni della particella d'oro posta all'estremità del nanorod di CdS: le immagini TEM, infatti, mostrano particelle non perfettamente sferiche, più allungate in una direzione. Sono state analizzate una decina di particelle, ottenendo i seguenti valori: per il diametro delle particelle d'oro sono stati ottenuti valori compresi tra 6nm e 8nm; l'altezza dei nanorods di CdS è invece compresa tra 3nm e 5nm. Dopo questa prima caratterizzazione del campione, abbiamo cercato di ritrovare le particelle con il nanoscopio per studiarne la risposta ottica e realizzare una correlazione tra i due metodi di misura AFM-SMS. Ciò non è però stato possibile: probabilmente a causa di un errore nel montaggio della punta AFM, il campione è risultato fortemente danneggiato<sup>5</sup>. Questo sarà dunque il punto di partenza per futuri studi in questa direzione. Oltre che per identificare singole particelle, l'AFM potrà inoltre essere utilizzata per studiare l'interazione delle nanoparticelle con il substrato: utilizzando la punta AFM, infatti, è possibile muovere le particelle, precedentemente individuate sul substrato mediante SMS, risalendo così all'entità delle forze attrattive con il substrato.

---

<sup>5</sup>Per avere comunque un termine di riferimento, si possono considerare i risultati ottenuti con il nanoscopio nel 2009, sullo stesso campione, dal gruppo di ricerca guidato da Natalia Del Fatti [46].

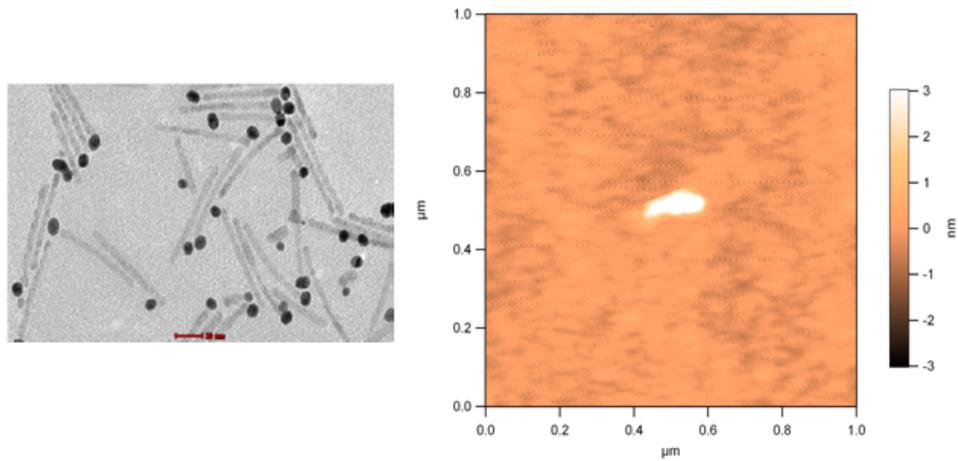


Figura 6.24: immagine TEM di ibridi CdS-Au [47] e immagine AFM di una singola particella situata su un substrato di vetro.

Anche un microscopio elettronico a scansione può essere utilizzato per realizzare una correlazione con misure SMS. In questo caso è stato utilizzato un campione realizzato per litografia elettronica e caratterizzato attraverso immagini SEM dall'equipe di M.El Sayed (USA). Si tratta di nanotori d'oro disposti ordinatamente su un sottile film di  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (spesso qualche decina di nanometri) e separati l'uno dall'altro da circa  $1\mu\text{m}$ .

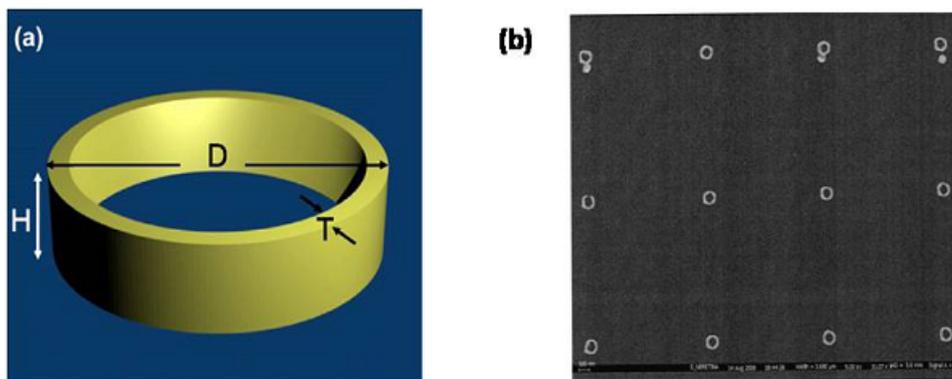


Figura 6.25: (a) Schema di un nanotoro di dimensioni  $D=120\text{nm}$ ,  $T=25\text{nm}$ ,  $H=30\text{nm}$ ; (b)immagine SEM di un reticolo di nanotori posti su un film di  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , separati l'uno dall'altro da una distanza di  $1\mu\text{m}$ .

La risposta ottica di un nanotoro è stata oggetto di numerosi studi sperimentali e teorici [47-53]: l'interesse verso questo tipo di nanoparticelle è dovuto

alla fortissima sensibilità della risonanza del loro plasmonone di superficie all'indice di rifrazione della matrice in cui è inserito (fino a cinque volte maggiore rispetto ad un nanodisco dello stesso diametro). Di seguito riportiamo alcune misure [18] realizzate con tecnica SMS per studiare la risposta ottica lineare di nanotori individuali, in correlazione con immagini SEM.

Una prima scansione (figura 6.26) è stata realizzata utilizzando una lunghezza d'onda incidente  $\lambda=425\text{nm}$ , vicina al limite di interazioni interbanda dell'oro. A tale lunghezza d'onda rispondono tutti i nano-oggetti d'oro presenti sul campione, qualunque sia la loro geometria. Nonostante lo scan sia stato realizzato a bassa risoluzione, è possibile individuare facilmente la struttura periodica del campione e correlare le due immagini.

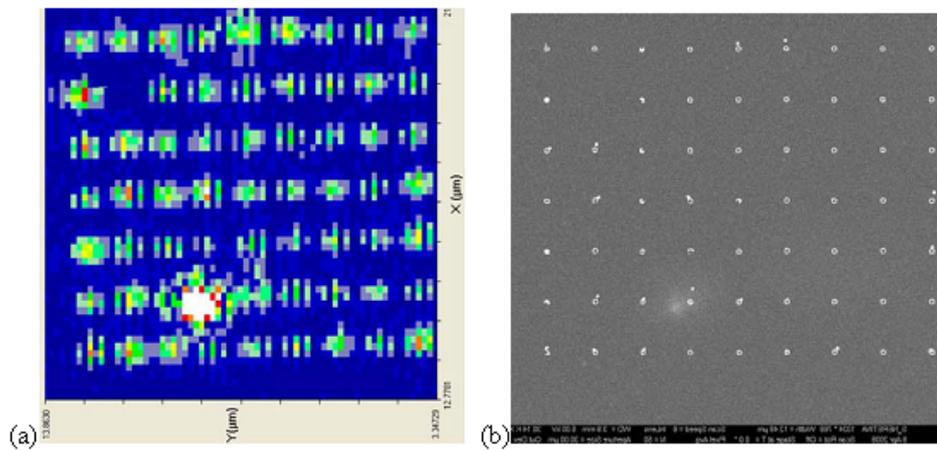


Figura 6.26: (a) cartografia ottica SMS di una zona del campione contenente nanotori individuali, realizzata a  $\lambda=425\text{nm}$ ; (b) immagine SEM della stessa regione.

Dal momento che la risonanza del plasmonone di superficie dei nanotori è molto sensibile alla loro forma, alle loro dimensioni e alla matrice in cui sono inseriti, sono stati realizzati scan a diverse lunghezze d'onda (figura 6.27): (a)  $\lambda=750\text{nm}$ , (b)  $\lambda=900\text{nm}$ , (c)  $\lambda=1040\text{nm}$ .

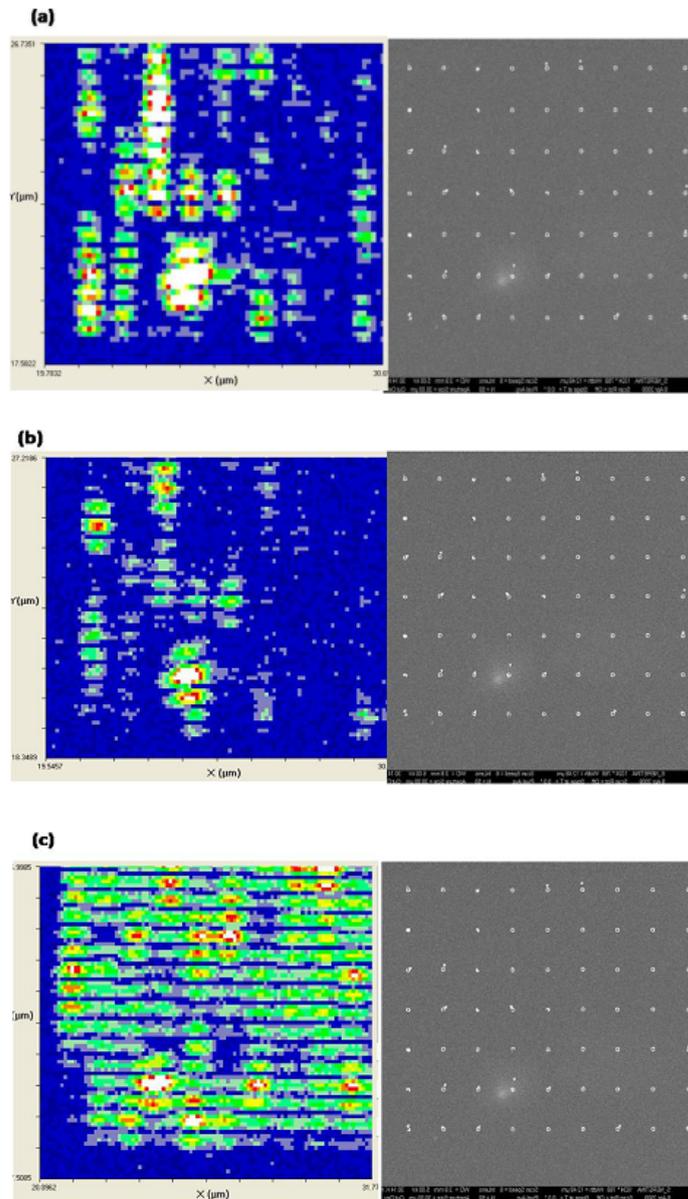


Figura 6.27: scan SMS di nanotori individuali, realizzati a diverse lunghezze d'onda (a)  $\lambda=750\text{nm}$ , (b)  $\lambda=900\text{nm}$ , (c)  $\lambda=1040\text{nm}$ , e immagini SEM corrispondenti.

Confrontando le precedenti misure SMS con l'immagine SEM della stessa regione, si può osservare che questi nanotori posti su un film di  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (caratterizzato da un indice di rifrazione molto elevato, pari a  $n=2,1$ ) presentano un picco di risonanza del plasmone di superficie spostato verso grandi lunghezze d'onda: in effetti, a  $\lambda=1040\text{nm}$ , la maggior parte dei nanotori ha una

risposta ottica importante, mentre a  $\lambda=750\text{nm}$  e  $\lambda=900\text{nm}$  rispondono solo alcuni oggetti, in particolare quelli che presentano dei difetti di forma.

## 6.6 Problematiche sperimentali

Nel corso di questo lavoro di tesi è stato necessario affrontare diverse problematiche sperimentali: di seguito sono presentate le principali.

- Rumore di fondo dei substrati: utilizzando substrati di vetro si riescono a misurare segnali molto piccoli, dell'ordine di  $\Delta T/T \sim 10^{-5}$ . Non è così per le griglie TEM di silice, utilizzate per realizzare una correlazione con le misure SMS. In questo caso il rumore di fondo introdotto dal substrato rende più complessi i processi di misura, soprattutto per i nanorods ricoperti di silicio (di dimensioni inferiori rispetto a quelli senza shell), per i quali i segnali attesi erano piccoli, di  $\Delta T/T \sim 10^{-4}$ . Il rumore del substrato doveva necessariamente essere inferiore a tale valore. Prima di depositare i diversi campioni è stato dunque effettuato uno studio del rumore di fondo dei substrati in funzione della potenza e della lunghezza d'onda del fascio laser. Per i substrati di vetro si osserva un rumore di fondo pari o inferiore a  $5 \cdot 10^{-5}$  e che raggiungeva talvolta valori intorno a  $10^{-6}$ . Dopo aver depositato il campione si riscontrano valori leggermente maggiori ma comunque inferiori a  $10^{-4}$ : all'origine di questo lieve incremento può esserci la presenza di solvente non completamente evaporato durante il processo di spin coating. In ogni caso, utilizzando substrati di vetro non si incontrano particolari problemi nel rilevare singole particelle. Per realizzare una correlazione con immagini TEM degli spettri misurati per le nano particelle, tuttavia, i supporti di vetro non sono adatti: è necessario ricorrere a griglie FORMVAR o di silice. Il fondo misurato per queste griglie in assenza del campione è di poco superiore a quello trovato per le lamine di vetro, ma aumenta fino a valori di  $5 \cdot 10^{-4}$  quando si aggiunge la soluzione da analizzare. Questo è legato probabilmente al fatto che la griglia agisce da barriera durante lo spin coating, impedendo a tutto il solvente di essere espulso durante la rotazione. Rumori così alti limitano molto l'utilizzo di tali substrati e rendono difficile realizzare misure di spettroscopia a modulazione spaziale.
- Aggregazione dei campioni: uno dei maggiori problemi riscontrati nel corso della correlazione SMS-TEM è stato ottenere un buon grado di concentrazione del campione da depositare sul substrato. La presenza di aggregati, infatti, rende difficile l'individuazione di particelle singole e porta ad un'errata interpretazione dei dati sperimentali. Le immagini seguenti ne sono un esempio: una buona risposta in polarizzazione è in realtà associata a due nanorods allineati; ciò può emergere soltanto da

una correlazione con immagini TEM.

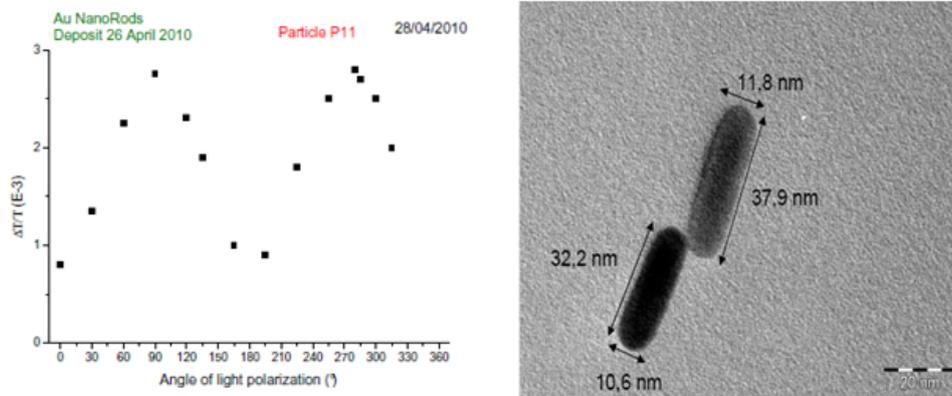


Figura 6.28: risposta in polarizzazione e immagine TEM di due nano particelle d'oro allineate.

Un esempio del tutto analogo è riportato in figura 6.29:

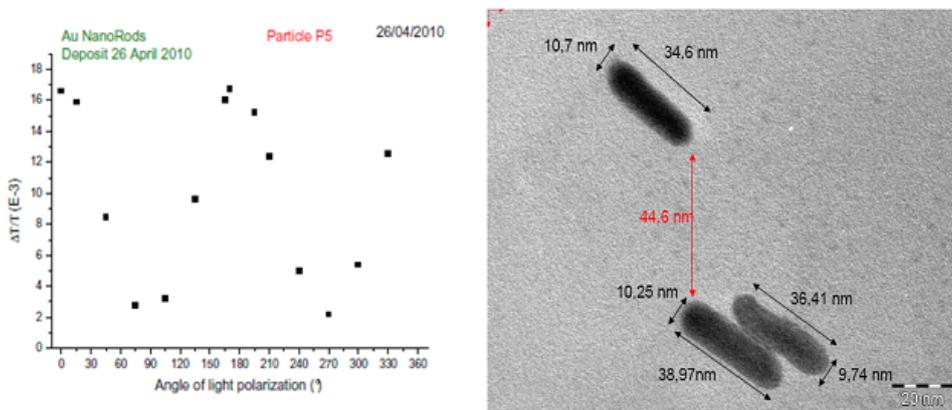


Figura 6.29: risposta in polarizzazione e immagine TEM di tre nano particelle d'oro allineate.

Per cercare di evitare situazioni di questo tipo, sulla base dei riscontri sperimentali ottenuti, si è deciso di studiare soltanto oggetti la cui risposta in polarizzazione fosse caratterizzata da un'ampiezza massima  $\Delta T/T \sim 3 - 4 \cdot 10^{-3}$  e da valori minimi prossimi a zero (dell'ordine

di  $\Delta T/T \sim 10^{-6}$ ): questi due aspetti non trovano riscontro nei due esempi sopra riportati.

- Calibrazione del microscopio elettronico a trasmissione: nel corso delle misure TEM è stata riscontrata una scarsa calibrazione di alcune telecamere del microscopio per l'acquisizione delle immagini. Solo le ultime misure sono state realizzate con una telecamera correttamente calibrata ad un voltaggio di lavoro di 120kV. Per risalire alle corrette dimensioni delle particelle misurate in precedenza, sono stati calcolati i coefficienti di proporzionalità tra le dimensioni ottenute dalle immagini acquisite con un certo fattore di ingrandimento con la telecamera calibrata e quelle acquisite con le altre. Tra le une e le altre è stato stimato un errore di circa  $\pm 2\text{nm}$ .

## 6.7 Conclusioni

Nel corso di questo lavoro di tesi sono state sviluppate varie linee di ricerca, tutte accomunate da un denominatore comune: l'analisi delle proprietà ottiche di una singola nanoparticella metallica. Di seguito cerchiamo di riassumere i principali punti di interesse trattati, commentando i risultati ottenuti:

- rilevazione e caratterizzazione ottica di un singolo nanorod: per tutte le nanoparticelle analizzate (semplici o con guscio di silice) è stata osservata un'ottima risposta in polarizzazione, legata alla loro forma allungata. A seguito di una buona analisi in polarizzazione, è stato realizzato uno spettro di assorbimento, il cui picco di risonanza risulta strettamente legato alle proprietà della particella e della matrice in cui essa è inserita: a seconda delle dimensioni e del tipo di particella, il picco di risonanza si sposta a diverse lunghezze d'onda. Nel caso di semplici rod d'oro il picco cade solitamente tra 770nm e 790nm; per nanorod con guscio di silice, invece, cade tra 790nm e 810nm.
- Correlazione SMS-TEM: una correlazione con immagini TEM ha permesso di legare la risposta ottica degli oggetti osservati con il nanoscopio alla loro effettiva forma. Grazie a questo studio è stato possibile stabilire alcuni parametri importanti per lo studio di singole particelle e non di aggregati (la possibilità di avere più particelle allineate anziché un singolo rod deve sempre essere valutata con attenzione). Inoltre,

grazie al confronto di immagini TEM relative a diverse particelle, abbiamo cercato di associare direttamente la risposta in polarizzazione alla loro orientazione spaziale.

- Correlazione SMS-simulazioni teoriche: a riprova della bontà della tecnica SMS, è stato riscontrato un buon accordo tra misure sperimentali e simulazioni teoriche sia per semplici nanorod d'oro, sia per nanorod d'oro con guscio di silice. Nel primo caso, tuttavia, il miglior fit è stato ottenuto con il modello Homogeneous; nel secondo, invece, sono stati ottenuti buoni risultati sia con il modello Homogeneous che con il Layered. La ragione di questa differenza risiede nel fatto che, per semplici nanorod, non si conosce esattamente la natura della matrice in cui sono inseriti. In effetti, uno dei principali motivi per cui si è scelto di analizzare particelle inserite in un guscio di silice, era la possibilità di conoscere con precisione le proprietà della matrice. Questi risultati ne sono una prova evidente.
- Andamento della larghezza del picco di risonanza in funzione delle dimensioni delle particelle: basandoci su analoghi studi recentemente effettuati per nanoparticelle sferiche d'argento, abbiamo indagato l'andamento della larghezza del picco di risonanza in funzione delle dimensioni delle particelle. Nonostante avessimo a disposizione poche misure (ricerche future potranno completare questo studio), sono stati ritrovati valori molto simili a quelli ottenuti con le particelle d'argento.
- Correlazione SMS-AFM e SMS-SEM: queste correlazioni, che si sono aggiunte alla correlazione SMS-TEM, hanno permesso di dimostrare la vasta applicabilità della spettroscopia a modulazione spaziale. Sfruttando queste diverse tecniche spettroscopiche in parallelo, è possibile ottenere preziose informazioni sulla reale topografia del campione, sulle dimensioni delle particelle, ma anche sulle forze attrattive tra particella e substrato (nel caso di correlazione SMS-AFM).

## Conclusione generale

In questo lavoro di tesi è stata studiata la risposta ottica lineare di singole nanoparticelle metalliche mediante spettroscopia a modulazione spaziale (SMS). Tutti gli esperimenti condotti nell'ambito di questo lavoro si inquadrano in un campo di ricerca, quello delle nanoscienze e delle nanotecnologie, in pieno sviluppo; lo studio dei materiali nanometrici, in particolare, ha suscitato negli ultimi anni un forte interesse per le innumerevoli applicazioni di questi materiali in diversi settori.

Nella prima parte di questa tesi sono state caratterizzate otticamente singole nanoparticelle di diversa natura: nanorod e nanorod ricoperti da un guscio di silice. In un secondo momento è stato effettuato un confronto tra i risultati così ottenuti e misure TEM: l'ottima correlazione riscontrata tra immagini ottiche di un singolo nano-oggetto ottenute attraverso misure SMS e quelle ottenute con un microscopio elettronico a trasmissione, ha confermato la bontà della tecnica di misura SMS. I risultati delle misure SMS sono stati confrontati anche con alcuni modelli teorici, che hanno permesso di descrivere con precisione la natura delle singole nanoparticelle e dell'ambiente circostante.

Un altro aspetto cui è stata prestata particolare attenzione è l'influenza delle dimensioni di una particella sulla larghezza della risonanza del plasmon di superficie. Pur essendo stato modellizzato più di quarant'anni fa per nanosfere, i primi studi quantitativi di questo effetto hanno potuto essere realizzati solo in un recentissimo passato: era infatti necessario poter disporre di tecniche sperimentali che permettessero lo studio di particelle individuali, e poter risalire con precisione alle effettive dimensioni di ciascuna particella analizzata. Abbiamo analizzato questo effetto nel caso di nanorod d'oro con guscio di silice, rilevando un aumento della larghezza della risonanza proporzionale all'inverso del raggio equivalente: per poter avere una panoramica completa e trarre conclusioni definitive, tuttavia, sarebbe necessario disporre di un maggior numero di risultati, per particelle di varie dimensioni. Questo è soltanto un primo risultato, da cui si potrebbe partire per ricerche future.

In questa tesi abbiamo dunque presentato un quadro dettagliato sullo stato attuale dello studio delle proprietà ottiche di singole nanoparticelle metalliche, facendo talvolta riferimento alle più recenti applicazioni di questi nuovi materiali in ambito medico e tecnologico.

In futuro, sempre restando nell'ambito dell'ottica lineare, potrebbe essere indagata in dettaglio la risposta ottica di nanoparticelle ibride (ad esempio metallo-semiconduttore), nanoparticelle metalliche di geometria e composizione più complessa, anche con l'aggiunta di materiale organico (nanorod o nanosfere metallo-vuoto-silice, nanotriangoli, oppure nanosfere metallo-

materiale organico); un altro interessante aspetto che può essere sviluppato a partire dalla correlazione tra misure SMS e misure AFM, è lo studio della forza esistente tra particella e substrato: la punta AFM potrebbe essere utilizzata per spostare le particelle posizionate sul substrato, valutando così la forza attrattiva che la tiene vincolata al substrato. Studi in questa direzione sono già stati avviati dall'equipe FemtoNanoOptics di Lione, in collaborazione con l'Università degli studi di Modena.

Nell'ambito dell'ottica non lineare, un possibile oggetto di approfondimento potrebbe essere lo studio delle dinamiche elettroniche e di trasporto all'interno di oggetti nanometrici, soprattutto di natura ibrida, mediante tecnica pump-probe.

Si tratta senza dubbio di un campo di ricerca in rapido sviluppo, i cui ingredienti fondamentali sono una spettroscopia sempre più precisa, affiancata ad una sintesi chimica dei campioni sofisticata, in grado di garantire un controllo individuale delle nanoparticelle create.

# Bibliografia

- [1] Mark Fox, *Optical properties of solids*, Oxford University Press, 2001.
- [2] Giuseppe Grosso, Giuseppe Pastori Parravicini, *Solid state physics*, Academic Press, 2000.
- [3] Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*, seventh edition (1996), John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [4] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, *Solid state physics*, Cornell University, 1976.
- [5] Max Born, Emil Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, seventh edition (2002), Cambridge University Press.
- [6] Stefan Hüfner, *Photoelectron spectroscopy, principles and applications*, third edition (2003), Springer.
- [7] Frederick Wooten, *Optical properties of solids*, Academic Press, 1972.
- [8] J.M.Ziman, *Principles of the theory of solids*, University Press of Cambridge (1969).
- [9] P.B.Johnson, R.W.Christy, *Optical constants of the noble metals*, Physical Review B6, 4370 (1972).
- [10] E.D.Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press Inc. London (1985).
- [11] H.Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer, 1988.
- [12] Natalia Del Fatti, *Proprietes electroniques et optiques des systemes metalliques*, tesi di dottorato, Ecole Polytechnique Paris (1999).

- [13] Clément Bonnard, *Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique*, tesi di dottorato, Université Claude Bernard-Lyon 1 (2006).
- [14] Fabrice Vallée, *Optical properties of metallic nanoparticles*, CNRS and Université Lyon 1 (2008).
- [15] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley ed. New York (1998).
- [16] J.C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. (London)* 203, 385 (1904).
- [17] Gustav Mie, *Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions*, *Annalen der Physik*, 25(3), 377 (1908).
- [18] H. Baida, *Propriétés optiques et spectroscopie non linéaire de nanoparticules métalliques individuelles*, tesi di dottorato, Université Claude Bernard Lyon 1 (luglio 2010).
- [19] P. Billaud, *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles*, tesi di dottorato, Université Claude Bernard Lyon 1 (dicembre 2006).
- [20] E. Cottancin, M. Broyer, J. Lermé, M. Pellarin, *Optical properties of metal clusters and nanoparticles*, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS.
- [21] O. Muskens, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, *Optical response of a single noble metal nanoparticle*, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 8 (2006), S264-S272.
- [22] N. Del Fatti, *Linear and nonlinear optics with a single metal nanoparticle*, LASIM, Université Lyon 1.
- [23] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzà, P. Mulvaney, *Gold nanorods: synthesis, characterization and applications*, *Coordination chemistry reviews* 249 (2005) 1870-1901.
- [24] E. Fourkal, I. Velchev, A. Taffo, C. Ma, V. Khazak, N. Skobeleva, *Photothermal cancer therapy using gold nanorods*, Department of radiation oncology, Philadelphia.
- [25] G.S. Terentyuk, G.N. Maslyakova, L.V. Suleymanova, N.G. Khlebtsov, B.N. Khlebtsov, G.G. Akchurin, I.L. Maksimova, V.V. Tuchin, *Laser-induced tissue hyperthermia mediated by gold nanoparticles: toward cancer phototherapy*, *Journal of biomedical optics* 14(2), 021016, March 2009.

- [26] X.Huang, I.H.El-Sayed, W.Qian, M.A.El-Sayed, *Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods*, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (6), 2115-2120.
- [27] L.Tong, Q.Wei, A.Wei, J.X.Cheng, *Gold nanorods as contrast agents for biological imaging: optical properties, surface conjugation and photothermal effects*, Photochemistry and Photobiology, 2009, 85, 21-32.
- [28] L.Tong, Y.Zhao, T.B.Huff, M.N.Hansen, A.Wei, J.X.Cheng, *Gold nanorods mediate tumor cell death by compromising membrane integrity*, Advanced Materials 2007, 19, 3136-3141.
- [29] O.L.Muskens, G.Bachelier, N.Del Fatti, F.Vallée, A.Brioude, X.Jiang, M.P.Pileni, *Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod*, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 8917-8921.
- [30] A.A.Mikhailovsky, M.A.Petruska, M.I.Stockman, V.I.Klimov, *Broadband near-field interference spectroscopy of metal nanoparticles using a femtosecond white-light continuum*, Optics Letters, 2003, 28, 1686-1688.
- [31] T.Klar, M.Perner, S.Grosse, G.Von Plessen, W.Spirkl, J.Feldmann, *Surface-Plasmon resonances in single metallic nanoparticles*, Phys.Rev. Lett., 1998, 80, 4249.
- [32] C.Soennichsen et al., New J. Phys. 4, 93.1 (2002).
- [33] D.Boyer, P.Tamarat, A.Maali, B.Lounis, M.Orrit, *Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers*, Science, 2002, 297, 1160.
- [34] A.Arbouet, D.Christofilos, N. Del Fatti, F.Vallée, J.R.Huntzinger, L.Arnaud, P.Billaud, M.Broyer, *Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption*, Physical Review Letters, 2004, 93 12.
- [35] N. Del Fatti, D.Christofilos, F.Vallée, *Optical response of a single gold nanoparticle*, Gold Bulletin 2008, 41/2.
- [36] O.L.Muskens, N. Del Fatti, F.Vallée, *Femtosecond response of a single small metal nanoparticle*, Nano Lett. 6(3), 552 (2006).
- [37] J.R.Huntzinger, P.Billaud, M.Broyer, O.L.Muskens, N. Del Fatti, F.Vallée, *Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization*, Applied Physics Letters 88, 063109 (2006).

- [38] Manuale d'uso della compagnia Stanford Research Systems (SRS): SR830 DSP Lock-in amplifier.
- [39] R.R.Alfano, S.L.Shapiro, *Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses*, Physical Review Letters 1970, 24, 592.
- [40] C.Fernández-López, C.Mateo-Mateo, R.A.Alvarez-Puebla, J.Pérez-Juste, I.Pastoriza-Santos, L.M.Liz-Marzà, *Highly controlled silica coating of PEG-capped metal nanoparticles and preparation of SERS-encoded particles*, Langmuir 2009, 25(24), 13894-13899.
- [41] A.Kawabata, R.Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1966, 21, 1765.
- [42] F.Hache, D.Ricard, C.Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* 1986, 3, 1647.
- [43] C.Yannouleas, R.A.Brogia, *Ann. Phys.* 1992, 217, 105.
- [44] H.Baida, P.Billaud, S.Marhaba, D.Christofilos, E.Cottancin, A.Crut, J,Lermé, P.Maioli, M.Pellarin, M.Broyer, N.Del Fatti, F.Vallée, *Quantitative determination of the size dependence of surface plasmon resonance camping in single Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Nanoletters (2009) Vol.9 N.10, 3463-3469.
- [45] [www-lasim.univ-lyon1.fr](http://www-lasim.univ-lyon1.fr).
- [46] M.Scardamaglia, *Spettroscopia lineare e non lineare di nanoparticelle metalliche ed ibride*, Università degli studi di Roma La Sapienza, tesi di laurea specialistica (2009).
- [47] A.E.Saunders, I.Popov, U.Banin, *Synthesis of hybrid CdS-Au colloidal nanostructures*, The Journal of Physical Chemistry B (2006), 110, 25421.
- [48] J.Aizpurua, P.Hanarp, D. S.Sutherland, M.Kall, G.W.Bryant, F.J.Garcia de Abajo, *Phys. Rev. Lett.* (2003), 90, 057401.
- [49] J.Aizpurua, L.Blanco, P.Hanarp, D.S.Sutherland, M.Kall, G.W.Bryant, F.J.Garcia de Abajo, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* (2004), 89, 11.
- [50] E.M.Larsson, J.Alegret, M.Kall, D.S.Sutherland, *Nano Letters* (2007), 7,1256.
- [51] Y.K.Mishra, D.Kabiraj, I.Sulania, J.C.Pivin, D.K.Avasthi, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2007), 7, 1878.

- [52] S.D.Liu, Z.S.Zhang, Q.Q.Wang, *Optics Express* (2009), 17, 2906.
- [53] L.Zhou, X.F.Fu, L.Yu, X.Zhang, X.F.Yu, Z.H.Hao, *Applied Physics Letters* (2009), 94.
- [54] K.V.Chakravarthy, A.C.Bonoiu, W.G.Davis, P.Ranjan, H.Ding, R.Hu, J.B.Bowzard, E.J.Bergey, J.M.Katz, P.R.Knight, S.Sambhara, P.N.Prasad, *Gold nanorod delivery of an ssRNA immune activator inhibits pandemic H1N1 influenza viral replication*, PNAS, June 2010, vol. 107, no. 22, 10172-10177.

## Ringraziamenti

Al termine di questo lavoro di tesi desidero ringraziare anzitutto il professor Francesco Banfi per aver accettato di essere relatore di questa tesi e per avermi offerto la possibilità di vivere una straordinaria esperienza all'estero. Grazie per i suoi preziosi insegnamenti, per il tempo che mi ha dedicato, per la sua grande disponibilità.

Grazie di cuore alla professoressa Natalia Del Fatti, correlatrice di questa tesi, e al professor Fabrice Vallée per avermi accolto nella loro equipé, per avermi guidata nei primi passi nel mondo della ricerca e per avermi offerto una fantastica prospettiva per il futuro.

Intendo poi ringraziare l'intera equipé FemtoNanoOptics dell'Università di Lione per avermi accolta in questo periodo di stage e per avermi messo a disposizione la strumentazione necessaria alla realizzazione di questo lavoro: Paolo, Vincent, Denis, Aurelien, Hatim, un grazie a tutti per il grande aiuto che mi avete dato nel corso di questi mesi e per il profondo affetto dimostratomi.

Un pensiero speciale a Maria Fernanda per la sua amicizia, la sua collaborazione, la sua consulenza in ambito chimico, il suo lavoro di sintesi dei campioni studiati in questa tesi; grazie anche a Yevgeniy per il suo aiuto nello sviluppo dei modelli teorici e per i numerosi articoli fornitimi.

Vorrei infine ringraziare tutti i professori dell'Università cattolica di Brescia che in questi cinque anni ci hanno trasmesso con tanta passione il loro sapere: grazie per i vostri insegnamenti e per la vostra costante disponibilità.

Pensando al mio lungo percorso di studi che ormai va concludendosi, vorrei infine dedicare un pensiero a tutte le persone che mi sono state vicine: un grazie anzitutto ai miei genitori, che non mi hanno mai fatto mancare nulla, che mi hanno sempre spronata a dare il meglio e ad avere fiducia nelle mie capacità: devo a loro tutto ciò che sono oggi.

Grazie agli amici di sempre, con i quali sono sempre riuscita a ridimensionare ogni "insormontabile problema" con qualche risata.

Un grazie a Dorina per avermi sempre dimostrato tanto affetto, per essere sempre stata presente.

Infine, desidero ringraziare Daniele per tutto il tempo che mi ha dedicato, per il preziosissimo aiuto nella stesura di questa tesi, per la sua pazienza e il suo affetto. Grazie per aver creduto in me e per essermi stato accanto nella realizzazione di tanti sogni.