



UNIVERSITÀ DEL SALENTO
DIPARTIMENTO DI MATEMATICA E FISICA
CORSO DI LAUREA IN FISICA

TESI DI LAUREA IN FISICA

Studio dell'emissione di fotoni entangled
in sistemi plasmonici nonlineari

LAUREANDO:
Federico De Luca

RELATORI:

Dr. Cristian Ciracì
Prof. Giampaolo Co'

ANNO ACCADEMICO 2017/2018

*Ai miei genitori, ai miei fratelli
e a Madame C.*

Sommario

Incrementare l'efficienza di processi ottici nonlineari in volumi estremamente confinati ($\sim 100 \text{ nm}^3$) rimane una grande sfida nell'ambito della nanofotonica, ma potrebbe permettere numerose applicazioni in diversi campi. In particolare, il processo di conversione parametrica spontanea (SPDC, Spontaneous Parametric Down-Conversion) permette di generare coppie di fotoni correlati, la cui efficienza di produzione ha, ad esempio, implicazioni in crittografia e computazione quantistiche [9]. In sistemi fotonici tradizionali, i metalli sono spesso considerati un ostacolo per il raggiungimento di alte efficienze a causa della loro opacità e del loro elevato assorbimento. Tuttavia l'interazione della luce con nanoparticelle metalliche (plasmonica) offre possibilità uniche di confinamento e accrescimento del campo elettromagnetico che assieme alle proprietà intrinseche nonlineari dei sistemi plasmonici aprono la strada per la loro applicazione in quest'ambito, come già dimostrato per il processo di generazione di seconda armonica (SHG, Second-Harmonic Generation)[7]. L'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di progettare un sistema plasmonico per la generazione di fotoni entangled tramite processo di SPDC. L'analisi del sistema avverrà attraverso uno studio teorico-numerico delle proprietà lineari e nonlineari del sistema. In generale, comunque, la natura prettamente quantistica del processo di SPDC complica non poco lo studio numerico di tali sistemi. Tuttavia, come recentemente dimostrato [10], è possibile ottenere informazioni sull'efficienza di SPDC studiando il suo equivalente classico, cioè il processo di generazione di frequenza di differenza (DFG Difference-Frequency Generation), che è stato modellato utilizzando una descrizione idrodinamica delle dinamiche dei portatori di carica liberi nel metallo [4]. Nel presente studio sono state calcolate le equazioni idrodinamiche per la descrizione della polarizzazione nonlineare nel caso di DFG nell'approssimazione di pompa non svuotata. Un elemento chiave per l'implementazione efficiente di queste equazioni è quello di scrivere i contributi nonlocali come pure correnti di superficie. Questo può essere fatto grazie alla particolare struttura matematica dei termini nonlineari di superficie, che risultano poter essere scritti in funzione dei valori dei campi nel bulk e all'esterno della nanoparticella. Queste equazioni sono state poi applicate all'analisi delle proprietà nonlineari di una nanoantenna di oro doppiamente risonante preventivamente ottimizzata, dimostrandone le potenzialità come sorgente di frequenza di differenza. Infine è stato stimato il numero di coppie al secondo di fotoni correlati generabili per mezzo della struttura di interesse.

Abstract

The efficiency enhancement of optical processes in extremely confined volumes ($\sim 100 \text{ nm}^3$) is a great challenge in the field of Nanophotonics, however it could lead to new applications in different areas. For instance, the Spontaneous Parametric Down-Conversion (SPDC) enables the generation of entangled photon pairs, whose production efficiency is noteworthy for quantum cryptography and computing applications[9]. Due to their opacity and large absorption, metals are usually considered a hindrance for high efficiency in traditional photonic systems. In fact light interaction with metal nanoparticles (plasmonics) gives unmatched chances both of confinement and of electromagnetic field enhancement that, together with the intrinsic nonlinear properties of plasmonic systems, pave the way to application in this area, as already demonstrated for Second-Harmonic Generation (SHG) [7]. This dissertation is aimed to the design of a metal nanoparticle for the generation of entangled photon pairs through SPDC. The analysis of the linear and nonlinear properties of the structure will be theoretical and numerical. Actually, for systems of this kind, the numerical study is restricted by SPDC quantum character. Despite this, as recently demonstrated [10], it is possible to get information about SPDC efficiency by studying its classical equivalent process i.e. Difference Frequency Generation (DFG). This has been modelled using an hydrodynamic theory for electron dynamics inside the metal [4]. The hydrodynamic equations for the nonlinear polarization in the case of DFG have been derived in the undepleted pump approximation. A key element for the efficient implementation of these equation is to write the nonlocal contributions as purely surface current terms. This can be done by exploiting the particular mathematical form of the nonlinear surface terms, which it turns out can be approximated as a function of the bulk and of the external values of the fields. I applied these equations to the nonlinear analysis of a doubly resonant gold nanoparticle, whose linear properties have been optimized. Finally, I calculated the DFG from the structure and gave an estimate of the rate of generation of entangled photon pairs.

Indice

| | |
|--|-----------|
| Sommario | v |
| Abstract | vii |
| Introduzione | 1 |
| I Nozioni di base | 7 |
| 1 Entanglement Quantistico | 9 |
| 1.1 Argomento di Einstein, Podolsky e Rosen | 10 |
| 1.2 Teorema di Bell | 16 |
| 1.3 Test sperimentali del teorema di Bell | 20 |
| 2 Nonlinearità ottiche in nanostrutture plasmoniche | 23 |
| 2.1 Ottica Nonlineare | 24 |
| 2.1.1 La polarizzazione nonlineare | 25 |
| 2.1.2 Processi nonlineari del secondo ordine: DFG | 27 |
| 2.2 Plasmonica | 30 |
| 2.2.1 La funzione dielettrica del plasma di elettroni liberi | 30 |
| 2.2.2 Polaritoni Superficiali Plasmonici Localizzati | 33 |
| 2.3 Introduzione alla Descrizione Idrodinamica | 38 |
| 2.4 Tecnica numerica | 40 |
| 2.4.1 Metodo degli Elementi Finiti | 41 |
| II Progettazione e Analisi numerica della sorgente | 45 |
| 3 Analisi Lineare | 47 |
| 3.1 Individuazione della struttura | 47 |
| 3.2 Ottimizzazione della geometria | 51 |
| 4 Analisi Nonlineare | 57 |
| 4.1 Descrizione idrodinamica della DFG | 57 |
| 4.2 Calcolo dei contributi di superficie | 63 |

| | | |
|-----------------------|---|----|
| 4.3 | Risultato delle simulazioni numeriche | 67 |
| Conclusioni | | 71 |
| Bibliografia | | 73 |
| Ringraziamenti | | 75 |

Introduzione

Quando uno scienziato dice di non sapere la risposta, si rende conto di essere ignorante. Quando dice che ha una vaga idea di cosa succederà, è incerto. Quando è abbastanza sicuro e dice: «Scommetto che andrà così», ha ancora qualche dubbio. Ed è di primaria importanza, ai fini del progresso scientifico, riconoscere il valore di questa ignoranza e di questo dubbio. Il dubbio ci spinge a guardare in nuove direzioni e cercare nuove idee. Il progresso della scienza non si misura solo dalla quantità di nuovi esperimenti, ma anche, molto più importante, dall'abbondanza di nuove ipotesi da verificare.

Richard P. Feynman. Da “Il senso delle cose”.

Nelle sue opere Caravaggio sfrutta la luce per far emergere dalle tenebre i tratti salienti degli oggetti e delle figure umane rappresentate, per dare risalto e valore simbolico alla gestualità dei personaggi e per mettere in evidenza quello che è davvero importante nella scena rappresentata. Allo stesso modo, sia essa considerata come un fascio di raggi luminosi, un’onda, un campo elettromagnetico oppure un



Figura 1. Caravaggio, *La vocazione di San Matteo*. Olio su tela, 1599-1600.

insieme di fotoni, la luce ha da sempre guidato gli scienziati nella loro osservazione della realtà e durante i loro tentativi di comprendere la Natura. In un arco temporale di più di duemila anni, a partire dall'ottica della visione, passando per l'elettromagnetismo, fino ad arrivare alla relatività e alla meccanica quantistica, le ricerche di Euclide, Alhazen, Maxwell, Einstein, hanno avuto un unico filo conduttore. La protagonista di quanto seguirà sarà proprio la luce e in particolare ci si occuperà della sua interazione con la materia.

In determinate condizioni fisiche, l'interazione radiazione-materia è così intensa che si possono osservare degli effetti ottici cosiddetti *nonlineari*. Questo vuol dire che il sistema risponde allo stimolo di un campo elettromagnetico in maniera non direttamente proporzionale al campo stesso, ma che invece dipende da una sua potenza n -esima, con $n > 1$. Gli effetti ottici nonlineari sono molto deboli, per cui, per poterli mettere in evidenza, è necessario ricorrere a della radiazione elettromagnetica molto intensa, cioè sfruttare delle sorgenti laser [1]. Non sorprende quindi che si consideri, come anno di inizio delle ricerche nell'ambito dell'ottica nonlineare, il 1961, in cui c'è stato uno dei primi esempi di generazione di armonica [2], appena un anno dopo la dimostrazione del primo laser [3].

Una possibile strategia per accrescere l'efficienza dell'interazione radiazione-materia è quella di sfruttare i modi risonanti *plasmonici* superficiali all'interfaccia tra un dielettrico e un conduttore. Tali modi sono *quasi-particelle* di stati accoppiati tra fotoni e oscillazioni coerenti dei portatori di carica liberi nel metallo e, come sarà chiaro in seguito, favoriscono un accrescimento del campo locale alla frequenza di risonanza. Quindi, se si potessero sintonizzare le risonanze dei modi plasmonici con le frequenze di interesse di un determinato processo ottico nonlineare, allora il campo locale più intenso provocherebbe un accrescimento degli effetti nonlineari.

Quando si vogliono prendere in considerazione i modi plasmonici per questo tipo di applicazione, le strade percorribili sono due. Un primo approccio potrebbe essere quello di accoppiare delle nanostrutture plasmoniche, che non sono altro che delle piccole strutture metalliche, ad un dielettrico, al fine di incrementare, per mezzo delle risonanze plasmoniche, gli effetti nonlineari intrinseci del dielettrico stesso. Nel presente lavoro sono invece state sfruttate direttamente delle nanoparticelle metalliche come sorgenti di nonlinearità ottiche. Come si vedrà nel Capitolo 2, specialmente in sistemi caratterizzati da un piccolo volume come le particelle plasmoniche, i principali contributi nonlineari arrivano dai portatori di carica liberi più esterni. Per cui gli effetti dovuti alla superficie risultano di intensità confrontabile a quelli di volume (o di bulk) [5].

Un altro importante vantaggio dell'utilizzo delle nanostrutture plasmoniche nel contesto dell'ottica nonlineare è legato alle loro ridotte dimensioni. Questo requisito si adatta infatti perfettamente alle crescenti richieste di miniaturizzazione da parte del mercato dell'elettronica, ma può portare anche a rilevanti applicazioni in nanomedicina, come già dimostrato [6].

In generale, gli elementi essenziali di un processo nonlineare sono la *pompa laser*

e un *materiale* con proprietà nonlineari, che è alimentato dalla pompa. Un esempio molto diffuso in letteratura è quello in cui un cristallo, interagendo con la luce del laser, produce un campo ad una frequenza pari al doppio di quella incidente. Si tratta del processo di generazione di seconda armonica (SHG, Second-Harmonic Generation), il quale è stato dimostrato anche utilizzando una struttura plasmonica [7].

Tuttavia non esistono esempi di questo tipo, cioè puramente plasmonici, in cui è stato studiato il processo al quale si è interessati nel presente elaborato, cioè la *generazione della frequenza di differenza* (DFG, *Difference Frequency Generation*), che è schematizzata in Figura 2. In questo caso, la situazione fisica è leggermente diversa perché i segnali di input sono due, la pompa di frequenza ω_1 e un segnale di frequenza ω_2 , mentre l'output è un campo ad una frequenza $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Il segnale a ω_2 (in inglese il *seed (seme)*) ha l'effetto di stimolare la conversione del campo fondamentale, quello della pompa, nel segnale generato. Quando il seed è assente può comunque verificarsi un processo spontaneo, chiamato *conversione parametrica spontanea* (SPDC, *Spontaneous Parametric Down-Conversion*), nel quale il segnale ω_1 è convertito in due segnali ω_2 e ω_3 , la cui somma è pari a ω_1 . Dal punto di visto quantistico, a partire da un fotone di frequenza ω_1 se ne ottengono due di frequenze ω_2 e ω_3 , che costituiscono una coppia di fotoni *entangled* (**o correlati**). Questo è possibile ad esempio utilizzando come sorgente nonlineare dei cristalli di Borato di Bario (BBO), il cui utilizzo negli esperimenti di terza generazione sulla verifica della violazione delle diseguaglianze di Bell ha segnato un netto miglioramento della precisione dei dati sperimentali rispetto ai precedenti esperimenti in cui si utilizzavano le cascate atomiche [8]. In questo contesto, come sarà chiaro nel Capitolo 1, i vantaggi portati da una nanoparticella plasmonica potrebbero migliore l'efficienza di produzione di coppie di fotoni che formano sistemi correlati, con conseguenti applicazioni in crittografia e computazione quantistiche [9].

L'obiettivo del presente lavoro è proprio quello di progettare e simulare una struttura plasmonica in grado di produrre fotoni entangled per mezzo di SPDC.

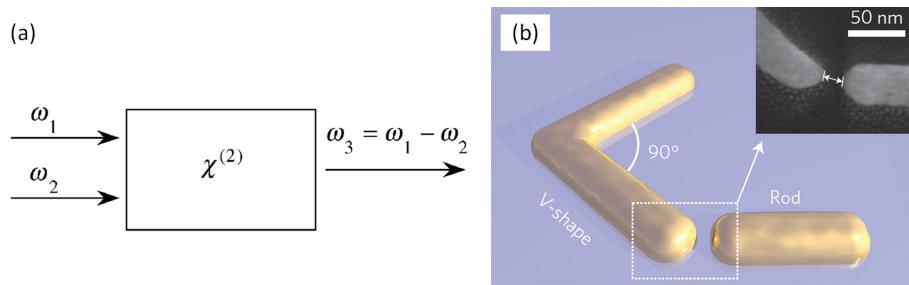


Figura 2. (a) Rappresentazione schematica del processo nonlineare di Difference Frequency Generation (DFG). Immagine adattata da [1]. (b) Esempio di struttura di interesse. Immagine adattata da [7]

Quest'ultimo è un fenomeno puramente quantistico, infatti, poiché non c'è seed, classicamente non può avvenire alcuna conversione. Dal punto di vista quantistico invece, la probabilità di conversione è diversa da zero grazie all'energia del vuoto. Per questo motivo la SPDC assume un carattere spontaneo e non può pertanto essere analizzata senza fare riferimento a un formalismo quantistico. Circostanza che ne impedisce una diretta simulazione numerica per mezzo di un'analisi agli elementi finiti come quella utilizzata nel presente elaborato.

In ogni caso, come dimostrato da Liscidini e Sipe nel 2013 [10], esiste un legame diretto tra i due processi appena descritti, cioè, conoscendo l'efficienza di conversione di frequenza di differenza, è possibile stimare quella della conversione parametrica spontanea. Per questo motivo, il presente lavoro di ricerca è interamente dedicato allo studio numerico di una sorgente plasmonica di frequenza di differenza. Solo alla fine, una volta valutata l'efficienza della struttura in esame, sarà possibile poi avere un'idea sulla sua qualità come sorgente di SPDC e quindi anche di coppie di fotoni correlati.

La prima fase delle ricerche condotte per questa tesi è di conseguenza finalizzata all'individuazione e all'ottimizzazione della nanostruttura metallica adeguata alla generazione di fotoni per Difference Frequency Generation. Come sarà spiegato nei Capitoli 2 e 3, la nanoparticella plasmonica di interesse deve soddisfare due requisiti molto importanti: deve avere due risonanze, la prima alla frequenza fondamentale, l'altra a quella generata, inoltre i due modi devono essere spazialmente sovrapposti. Queste caratteristiche favoriscono infatti un sensibile incremento dell'efficienza della sorgente. A tal proposito, un esempio interessante, e che infatti è stato preso come principale riferimento per gli studi condotti, è quello riportato in Figura 2. Si tratta di una struttura per la quale è stata dimostrata generazione di seconda armonica [7] e che, oltre a rispettare i requisiti sopra riportati, ha una geometria tale da consentire una semplice sintonizzazione dei modi.

Una volta ottimizzata la struttura attraverso lo studio delle sue proprietà ottiche lineari, il passo successivo è l'analisi di quelle nonlineari. In questa fase una descrizione completa delle dinamiche dei portatori di carica del metallo nel contesto di un approccio quasi classico, può essere realizzata considerando un set di equazioni di tipo idrodinamico (*equazione di Eulero* ed *equazione di continuità*), le quali considerano i portatori di carica liberi del metallo (gli elettroni) come un fluido di cariche [4]. Come si vedrà nel Capitolo 4, le problematiche principali non sono solo legate alla convergenza dell'algoritmo a causa proprio delle nonlinearità del processo, ma anche agli effetti non-locali che richiederebbero risorse computazionali molto elevate. Un modo per ovviare a queste difficoltà è quello di derivare i contributi nonlineari di superficie, che, come anticipato, sono molto importanti nei metalli, in funzione delle grandezze all'interno del volume vicino alla superficie e subito fuori dal metallo [11]. Questa fase prevede quindi un'adeguata manipolazione analitica delle equazioni del *modello idrodinamico* al fine di avere un'descrizione quanto più attendibile possibile.

Come mostrato quindi, l’ambito della trattazione contenuta nell’elaborato è essenzialmente classico, nonostante la considerazione di processi di emissione spontanea imponga anche il ricorso alla visione quantistica. Ma la struttura formale della Meccanica Quantistica sarà essenziale innanzitutto per provare a comprendere quello che, seguendo le parole di Schrödinger, è il tratto più caratteristico della teoria quantistica e il più controintuitivo in un contesto di descrizione della realtà che già si distacca profondamente dalle linee di pensiero classiche. Si tratta, provando a cercare una traduzione sul dizionario, del groviglio, garbuglio, ingarbugliamento oppure, usando come di consueto direttamente l’originale termine inglese, dell’Entanglement quantistico tra i costituenti di un sistema composto.

Il primo capitolo sarà dedicato a quest’ultimo, a partire dall’*Argomento di Einstein, Podolsky e Rosen (EPR)* del 1935 [13], attraverso il quale ne sono state presentate per la prima volta le peculiarità in termini di *gedankenexperiment*, fino ad arrivare alla dimostrazione sperimentale della traduzione matematica del problema posto da EPR, ovvero le *diseguaglianze di Bell*. Il primo capitolo avrà pertanto il non semplice compito di provare a dare una sensibile consapevolezza del significato delle correlazioni quantistiche e delle loro profonde implicazioni nella descrizione della realtà. Il capitolo seguente sarà poi dedicato all’esposizione di nozioni base di *ottica nonlineare*, di *plasmonica*, sul *modello idrodinamico* e infine sulla tecnica numerica utilizzata. Tutte queste conoscenze saranno essenziali per una completa comprensione della seconda parte dell’elaborato, in cui sarà presentato il lavoro di ricerca, diviso tra il terzo capitolo, che è dedicato all’ottimizzazione della struttura plasmonica, e l’ultimo, nel quale saranno ricavate e applicate le equazioni idrodinamiche per la descrizione della generazione di frequenza di differenza.

Parte I

Nozioni di base

Capitolo 1

Entanglement Quantistico

La prima sezione del presente capitolo è essenzialmente un commento all'articolo “*Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?*” di Albert Einstein, Boris Podolsky e Nathan Rosen apparso sulla rivista Physical Review il 15 Maggio 1935 e conosciuto come **Argomento EPR** [13]. Per una completa comprensione di quanto seguirà, è opportuno iniziare con una contestualizzazione della pubblicazione. In quel periodo, grazie soprattutto alle numerose verifiche sperimentali, la Meccanica Quantistica costituiva ormai il paradigma dominante della comunità scientifica ed esisteva un consenso generale attorno ad alcuni punti essenziali come la duplice natura ondulatoria e corpuscolare di tutti i sistemi fisici e la discontinuità dei processi naturali. Inoltre erano diffusamente accettati anche la natura fondamentalmente aleatoria dei processi fisici e il principio di indeterminazione e, come conseguenza di questi, il fatto di considerare come valida una teoria che non permette in linea di principio di fare previsioni certe. Infatti le probabilità quantistiche risultano non epistemiche, cioè non attribuibili alla mancanza di una possibile informazione che, se nota, permetterebbe di trasformare le asserzioni probabilistiche in asserzioni certe.

Questi ultimi tre punti non erano però accettati da Einstein e hanno costituito gli argomenti del profondo dibattito intellettuale intrapreso dallo scienziato tedesco con un altro gigante del pensiero scientifico della prima metà del Novecento nonché il maggiore sostenitore dell'interpretazione ortodossa, Niels Bohr, e culminato nell'articolo di EPR. Questo era stato preceduto dagli “scontri” tra i due scienziati nel corso dei celebri Convegni Solvay. Il primo attacco di Einstein, durante il convegno del 1927, riguardava il principio di indeterminazione applicato alle variabili incompatibili posizione e velocità; il secondo, nel 1930, aveva invece come nodo concettuale l'indeterminazione applicata alle osservabili energia e tempo. In entrambi i casi il dibattito aveva visto il successo di Bohr. Nel 1935, in questo contesto di dominio della visione quantistica, l'Argomento di EPR apparve come “*un fulmine a ciel sereno*”, così lo definì Léon Rosenfeld, uno dei principali collaboratori di Bohr, e, come si vedrà, esso ha avuto profonde implicazioni relative all'interpretazione

della teoria quantistica [14]. Nello stesso anno fu pubblicato anche il celebre lavoro di Schrödinger e noto come “*paradosso del gatto Schrödinger*”, nel quale lo scienziato utilizza l’entanglement tra un microsistema ed un macrosistema per mettere in evidenza un conflitto insanabile della teoria con elementari e irrinunciabili richieste circa i macrosistemi. Di quest’ultimo aspetto dell’entanglement non ci si occuperà nel presente elaborato.

Alla presentazione dell’Argomento EPR seguirà l’esposizione della sua traduzione matematica, il teorema di Bell per la verifica della nonlocalità dei processi fisici, formulato da John Bell [16] e verificato sperimentalmente per la prima volta da Alain Aspect [20]. Il punto di vista di quest’ultimo su tutta la vicenda, contenuto nel breve saggio “*Bell’s Theorem: The Naive View of an Experimentalist*” [8], sarà la principale guida durante la trattazione.

1.1 Argomento di Einstein, Podolsky e Rosen

Come chiarito già nel titolo dell’articolo, la terza fase del dialogo Bohr-Einstein ha come oggetto principale di discussione la completezza della descrizione quantistica della realtà fisica. Il punto di partenza della trattazione di Einstein, Podolsky e Rosen è stabilire dei criteri per valutare il successo di una teoria tenendo ben presente la distinzione tra la realtà oggettiva, la quale è indipendente da ogni teoria, e i concetti fisici con cui una teoria opera. A tal fine è necessario interrogarsi sulla correttezza e sulla completezza dell’apparato formale. La prima può essere valutata verificando se gli esperimenti sono in accordo con le conclusioni della teoria, mentre per la seconda appare ragionevole la seguente **condizione di completezza**:

“Ogni elemento della realtà fisica deve avere una controparte nella teoria”.

Per chiarire cosa si intenda per realtà fisica, gli autori definiscono poi una condizione sufficiente di realismo, riportata come **criterio di realismo**:

“Se, senza disturbare in alcun modo un sistema, è possibile prevedere con certezza (cioè con probabilità pari a uno) il valore di una quantità fisica, allora esiste un elemento di realtà associato alla quantità in questione”.

Questo vuol dire che il sistema ha quel determinato elemento di realtà indipendentemente da un processo di misura diretto su di esso (il disturbo), cioè esso fa parte della sua realtà in maniera incondizionata dall’osservatore, infatti è possibile conoscerlo attraverso una previsione teorica che dà un risultato certo. Nell’articolo è poi sottointesa l’idea di **località di Einstein**, ispirata direttamente alla teoria della relatività:

“Gli elementi di realtà fisica posseduti oggettivamente da un sistema non possono venire influenzati istantaneamente a distanza” [14].

La località einsteiniana implica dunque l'impossibilità che un'azione su un certo oggetto possa avere un'immediata, dove per immediato dal punto di vista relativistico si intende superluminale, conseguenza su un altro oggetto a distanza arbitrariamente grande.

Stabilita la condizione per valutare la completezza di una teoria, il passo successivo è applicarla alla descrizione quantistica. In questo contesto il concetto fondamentale è quello di stato, che si suppone sia completamente caratterizzato da una funzione d'onda Ψ , la quale è una funzione delle variabili scelte per descrivere l'oggetto quantistico considerato, inoltre all'osservabile fisica è associato un operatore. In meccanica quantistica è ben noto che, se gli operatori corrispondenti a due quantità fisiche, ad esempio A e B , non commutano, cioè $AB \neq BA$, allora la conoscenza precisa di una delle due preclude la stessa conoscenza dell'altra. Un esempio di osservabili cosiddette incompatibili è quello della quantità di moto P e delle coordinate spaziali Q di una particella: se P è un elemento di realtà della particella, il valore di Q non può essere previsto con certezza, ma è conoscibile solo effettuando una misura diretta che disturba la particella e ne altera perciò lo stato. In altre parole, quando la quantità di moto di una particella è nota, le sue coordinate non hanno una realtà fisica. L'applicazione della condizione di completezza e del criterio di realismo alle osservabili incompatibili porta all'asserzione logica che costituisce la chiave di lettura dell'intero articolo:

“o (1) la descrizione quantistica della realtà data dalla funzione d'onda non è completa oppure (2) quando gli operatori associati a due quantità fisiche non commutano queste due quantità non possono avere una realtà simultanea”.

Infatti se la (2) fosse falsa, cioè se entrambe la quantità avessero una realtà simultanea, e nota la funzione d'onda, che si presuppone dia una descrizione completa dello stato, dovrebbe essere possibile fare una previsione su entrambe. Non essendo questo il caso, è vera l'alternativa. Tuttavia, come si vedrà tra poco, una volta assunta la falsità della (1), cioè supponendo, come in meccanica quantistica, che la funzione d'onda fornisca una descrizione completa della realtà di un sistema nello stato al quale essa corrisponde, l'applicazione del criterio di realismo ad un sistema composto non fattorizzabile condurrà ad una contraddizione logica.

Un sistema composto, più precisamente lo stato di un sistema composto, cioè costituito da due o più componenti, si dice **fattorizzabile** se può essere scritto come prodotto degli stati dei singoli oggetti che lo compongono. Questo è possibile ad esempio nel caso di un sistema composto da due oggetti, indicati genericamente con 1 e 2, i quali non interagiscono o non hanno mai interagito. In questa situazione la probabilità di avere l'oggetto 1 in un certo stato è indipendente dalla probabilità di avere l'oggetto 2 in un altro e il prodotto tra i due stati è equivalente al calcolo della probabilità classica di eventi indipendenti. A tal proposito si considerino ad esempio due fotoni prodotti da una stessa sorgente e propagantisi in direzioni opposte e si supponga che uno sia polarizzato verticalmente e l'altro orizzontalmente, cioè si

intende che, se essi fossero sottoposti ad un test di polarizzazione verticale, il primo lo passerebbe sicuramente e il secondo lo fallirebbe sicuramente. Lo stato di questo sistema può essere scritto in notazione di Dirac come:

$$|\Upsilon\rangle = |V\rangle |O\rangle = |VO\rangle,$$

dove V si riferisce alla polarizzazione verticale e O a quella orizzontale. In questo caso il prodotto tra i due stati può essere considerato come l'equivalente quantistico della congiunzione “e”, nel senso che i due costituenti possono avere simultaneamente almeno una realtà oggettiva, cioè lo stato composto è costituito dallo stato 1 e dallo stato 2. Il vettore è uno stato dello spazio di Hilbert prodotto H_{AB} tra lo spazio di Hilbert dell'oggetto 1, H_A , e quello dell'oggetto 2, H_B , pari cioè al prodotto tensoriale:

$$H_{AB} = H_A \otimes H_B.$$

Lo spazio di Hilbert prodotto ha dimensione pari al prodotto delle dimensioni dei due che l'hanno generato e, nel caso in esame, l'elemento di sinistra del vettore si riferisce ad uno stato di H_A , mentre quello di destra ad uno di H_B . Nonostante la definizione, lo spazio H_{AB} non contiene solo stati che possono essere scritti come prodotto degli stati degli spazi H_A e H_B , ma, a causa del principio di sovrapposizione, anche una qualsiasi combinazione lineare degli stati fattorizzabili è ancora uno stato dello spazio H_{AB} , il quale coincide con l'insieme dei possibili autostati del sistema composto considerato. Questo concetto può essere compreso meglio attraverso un esempio. Si prendano due fotoni come quelli considerati precedentemente, ma aventi stessa polarizzazione. Due possibili stati del sistema composto sono i seguenti:

$$|\Gamma\rangle = |V\rangle |V\rangle; |\Lambda\rangle = |O\rangle |O\rangle,$$

$|\Gamma\rangle$ riguarda due fotoni con polarizzazione verticale, $|\Lambda\rangle$ due con polarizzazione orizzontale. Ma, proprio per il principio di sovrapposizione, può essere uno stato del sistema anche una loro combinazione lineare, che, nel caso in cui i due stati siano equiprobabili, può essere scritta come:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Gamma\rangle + |\Lambda\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|V\rangle |V\rangle + |O\rangle |O\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|VV\rangle + |OO\rangle).$$

La particolarità degli stati di questo tipo è che non possono essere scritti come prodotto degli stati dei singoli oggetti costituenti il sistema e si dicono pertanto **stati non fattorizzabili o entangled**.

Una volta compreso il significato di stato non fattorizzabile si può ritornare all'argomento EPR. Si riparte dall'ipotesi che la descrizione dello stato data dalla funzione d'onda sia completa e si suppone di prendere due sistemi, I e II, e di

farli interagire per un intervallo di tempo finito T . Lo stato dei componenti prima dell’interazione è noto e per mezzo dell’equazione di Schrödinger è inoltre possibile calcolare lo stato del sistema composto I+II ad ogni istante successivo all’inizio dell’interazione, tuttavia non è possibile conoscere lo stato nel quale si trova ciascuno dei due oggetti dopo l’interazione. Questo, secondo la meccanica quantistica, può essere fatto solo ricorrendo a delle misure, attraverso cioè la riduzione del pacchetto d’onda. Una simile situazione può essere chiarita considerando che lo stato composto del sistema in seguito all’interazione ha una struttura analoga a quella del vettore $|\Psi\rangle$, dove gli autostati dell’osservabile considerata potrebbero in generale essere infiniti (ci potrebbero essere quindi infiniti possibili esiti della misura sul sistema) e non solo due come nell’esempio considerato. Cosa si può dire sugli elementi di realtà dei componenti dello stato $|\Psi\rangle$? Prima di rispondere si faccia un passo indietro: è possibile associare un elemento di realtà a ciascuno dei componenti dello stato $|\Upsilon\rangle = |V\rangle|O\rangle$? È evidente che al primo fotone, appartenente si ricordi allo spazio H_A , può essere attribuito come elemento di realtà la polarizzazione verticale e, allo stesso modo, la polarizzazione orizzontale al secondo. Nel caso dello stato non fattorizzabile $|\Psi\rangle$ invece non si può attribuire alcun elemento di realtà ai componenti. Infatti, immaginando di eseguire un test di polarizzazione verticale su uno dei fotoni, si ha probabilità pari al 50% che lo stato si riduca a $|VV\rangle$ e la stessa probabilità che esso diventi $|OO\rangle$. Da questa situazione emerge l’altro aspetto molto importante dei sistemi composti non fattorizzabili: non solo non è possibile attribuire alcun elemento di realtà ai componenti del sistema, ma in aggiunta questi sono correlati dal punto di vista della misura. A tal fine, si faccia attenzione al fatto che si sta considerando una situazione in cui i due sistemi non stanno più interagendo e potrebbero essere ad una distanza reciproca arbitrariamente grande, però, se si effettua una misura di polarizzazione verticale su uno dei due fotoni dello stato $|\Psi\rangle$, ottenendo esito positivo, cioè polarizzazione verticale, lo stato composto si riduce immediatamente a $|VV\rangle$. Si può di conseguenza inferire, con certezza e senza avere disturbato in alcun modo l’altro fotone, che anche quest’ultimo si trova nello stato di polarizzazione verticale. Pertanto, per il criterio di realismo, la polarizzazione verticale è un elemento di realtà del secondo fotone.

Per arrivare alla conclusione dell’argomento EPR¹ si consideri ora un’altra osservabile del sistema descritto dallo stato $|\Psi\rangle$, incompatibile con l’osservabile polarizzazione verticale. Si può ad esempio scegliere l’osservabile polarizzazione a 45° , cioè sullo stesso piano della polarizzazione verticale, ma inclinata di 45° rispetto ad essa. Nella base della nuova osservabile gli autostati $|V\rangle$ e $|O\rangle$ possono essere

¹Nell’articolo di EPR il ragionamento è condotto considerando come osservabili incompatibili la quantità di moto P e le coordinate spaziali Q .

riscritti nel modo seguente:

$$|V\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle - |135\rangle),$$

$$|O\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle + |135\rangle).$$

dove $|45\rangle$ si riferisce alla polarizzazione a 45° e $|135\rangle$ ad una polarizzazione perpendicolare alla prima, cioè a 135° . Mentre per gli stati composti si ha:

$$|VV\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle - |135\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle - |135\rangle),$$

$$|OO\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle + |135\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle + |135\rangle).$$

L'incompatibilità tra le due osservabili può essere chiarita immaginando di effettuare una misura di polarizzazione a 45° sullo stato $|V\rangle$, ovvero un fotone avente come elemento di realtà la polarizzazione verticale. L'esito potrebbe essere positivo con una probabilità del 50% e negativo con la stessa probabilità, di conseguenza la conoscenza dell'osservabile polarizzazione verticale preclude quella dell'osservabile polarizzazione a 45° e, come si è visto, questo si verifica per le osservabili incompatibili.

Tenuto conto di queste definizioni si può facilmente riscrivere lo stato nella nuova base ²:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|45,45\rangle + |135,135\rangle).$$

$|\Psi\rangle$ ha anche nella base inclinata a 45° la stessa struttura di prima, infatti ripetendo il ragionamento precedente nel caso di una misura di polarizzazione a 45° su uno dei due fotoni, si vede che, in caso di esito positivo, lo stato si riduce a $|45,45\rangle$, per cui si può inferire, anche in questo caso senza aver disturbato in alcun modo il secondo fotone, che pure questo ha polarizzazione a 45° . Quindi si potrebbe affermare che anche la polarizzazione a 45° è un elemento di realtà del secondo fotone.

²

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|VV\rangle + |OO\rangle) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle - |135\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle - |135\rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle + |135\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|45\rangle + |135\rangle)\right) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(|45,45\rangle - |45,135\rangle - |135,45\rangle + |135,135\rangle + |45,45\rangle + |45,135\rangle + |135,45\rangle + |135,135\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|45,45\rangle + |135,135\rangle) \end{aligned}$$

Si è dunque visto che, come conseguenza di due differenti misure sul primo fotone, o più in generale sul primo sistema, il secondo può essere in stati con due differenti funzioni d'onda. D'altra parte, poiché al momento della misura i due sistemi non interagiscono più, non può essere avvenuto, per il principio di località, un reale cambiamento nel secondo sistema come conseguenza di una qualsiasi azione che sia stata compiuta sul primo, cioè non c'è interazione tra i due sistemi quando essi sono stati separati. Si conclude quindi che è possibile assegnare due differenti funzioni d'onda alla stessa realtà e di conseguenza si è dimostrato che due quantità alle quali corrispondono operatori non commutanti possono avere realtà simultanea. Questa affermazione è esattamente la negazione della parte (2) dell'asserzione logica precedentemente considerata. Si è quindi giunti ad una contraddizione: assumendo la completezza della descrizione data dalla funzione d'onda, affermando cioè la falsità della (1), e applicando il criterio di realismo ad un sistema entangled si è arrivati a mostrare anche la falsità della (2), ma non possono essere entrambe false perché, se la descrizione quantistica è completa, essa deve essere in grado di descrivere tali elementi di realtà simultanei.

La sintesi del ragionamento è che la descrizione quantistica della realtà data dalla funzione d'onda sembrerebbe non essere completa. Rimane quindi aperta la questione se una descrizione completa della realtà possa essere possibile, ma affermare l'incompletezza di una teoria equivale a sostenere la necessità di un suo completamento, probabilmente deterministico, secondo il pensiero di Einstein. Questa idea ha segnato l'inizio delle ricerche nell'ambito delle teorie a variabili nascoste (o a parametri supplementari). L'idea è che il vettore di stato di un sistema non ne racchiuda in sé la descrizione più completa possibile e che essa possa essere arricchita attraverso l'introduzione di parametri aggiuntivi (non necessariamente accessibili) la conoscenza dei quali permetterebbe di avere informazioni precise su tutte le proprietà del sistema. In questo modo le probabilità quantistiche diventerebbero epistemiche, cioè la natura probabilistica delle previsioni della meccanica quantistica sarebbe a questo punto, come in fisica statistica, una conseguenza della nostra ignoranza di quei parametri, per questo "nascosti", che, se noti, permetterebbero di fare previsioni certe.

Il problema del **completamento della teoria** rappresenta solo una delle questioni poste dall'argomento EPR. Un altro punto da considerare è **la fine dell'interpretazione a disturbo del principio di indeterminazione**, attraverso la quale si sosteneva che fossero le interazioni tra microsistemi e apparati di misura macroscopici, le quali disturbavano il sistema in modo inconoscibile, a causare l'indeterminazione. Considerando la possibilità che si ha nei sistemi entangled di acquisire istantaneamente la conoscenza precisa di una proprietà di un oggetto per mezzo di un procedimento di misura che coinvolge esclusivamente un oggetto fisico lontanissimo e non più in interazione con il precedente, quindi senza disturbare in alcun modo il primo oggetto, le relazioni di indeterminazione appaiono solo un'implicazione inevitabile dell'apparato formale.

Un'altra questione è quella della **nonseparabilità quantistica**, cioè il fatto che i componenti di un sistema entangled perdano la loro individualità, nel senso che non esiste alcuna proprietà che possa pensarsi come oggettivamente posseduta da essi. Un altro aspetto della nonseparabilità è che, nel caso di sistemi composti non fattorizzabili, anche quando i costituenti sono lontanissimi tra loro e non interagiscono più in alcun modo, essi non possono comunque essere concepiti come parti separate del sistema a cui appartengono. Tenuto poi conto di ciò e osservando che, se ad un certo istante due sistemi risultano associati ad uno stato fattorizzato, nel momento in cui interagiscono essi finiscono inevitabilmente in uno stato entangled perdendo individualità e che alla lunga in pratica tutto interagisce con tutto, si ha come estrema conseguenza una visione olistica dell'universo.

Infine l'ultima problematica è quella della possibile **nonlocalità** dovuta alla riduzione del pacchetto d'onda del sistema non fattorizzabile, naturalmente esclusa da EPR, il cui argomento si fonda proprio sull'idea di località di Einstein. Tuttavia, come si vedrà nel prossimo paragrafo, sarà proprio questo aspetto quello ad avere maggiori conseguenze sulla ricerca teorica relativa ai fondamenti della meccanica quantistica negli anni successivi alla pubblicazione dell'articolo.

Appare doveroso concludere questa sezione accennando all'immediata reazione della comunità scientifica e affidata ancora una volta a Bohr. La risposta di questo scienziato arriva cinque mesi dopo, sulla stessa rivista e con un articolo avente esattamente lo stesso titolo di quello di EPR [15]. La sua posizione è fortemente in opposizione alle conclusioni dell'argomento EPR, infatti egli ritiene impossibile un completamento del formalismo quantistico senza la distruzione della sua auto-consistenza. La pubblicazione contiene numerosi passaggi oscuri e non di facile comprensione, ma anche non conclusivi. Nonostante ciò, l'atteggiamento prevalente della comunità scientifica, viziato dall'avere come paradigma dominante la meccanica quantistica, del quale il dibattito appariva considerare solo un aspetto interpretativo del formalismo e non la sua abilità di prevedere correttamente i risultati di misure, è stato di generale disinteresse. Questo ha fatto passare in secondo piano per diversi anni le questioni poste dall'argomento di EPR.

1.2 Teorema di Bell

Si dovrà aspettare il 1952 per vedere il primo tentativo di formulazione di una teoria a variabili nascoste. David Bohm, inizialmente tra i sostenitori dell'interpretazione di Copenaghen, ma poi indubbiamente influenzato dalla visione del mondo di Einstein percepita durante i loro dialoghi a Princeton [14], elabora in quell'anno un apparato formale, la “*Teoria dell'onda pilota di de Broglie-Bohm*”, finalizzato a fornire una descrizione completa della realtà. Non si entrerà nei dettagli di questa teoria. Ai fini della trattazione è sufficiente sapere che essa elimina l'indeterminismo attraverso l'uso di parametri supplementari non conoscibili ed è sperimentalmente

equivalente alla meccanica quantistica, però, come osservato da John Bell, la teoria di Bohm è fondamentalmente non-locale.

Bell, deciso a risolvere tale questione, prova con grande impegno intellettuale a definire una teoria a parametri supplementari che sia locale, ma fallisce. Allora ha una grande intuizione e si chiede se possano essere le previsioni stesse della teoria e non la sua interpretazione ad entrare in conflitto con la richiesta di località e questa idea lo porta nel 1964 ad elaborare le sue famosissime diseguaglianze [16].

Il **teorema di Bell** afferma che [8]:

- le teorie locali a parametri supplementari sono vincolate dalle diseguaglianze di Bell;
- alcune previsioni della meccanica quantistica violano le diseguaglianze di Bell, e che di conseguenza la meccanica quantistica è incompatibile con le teorie locali a parametri supplementari.

Il formalismo che permette di calcolare le diseguaglianze di Bell ha come punto di partenza due ipotesi molto generali: il realismo e la località. Come si è anticipato, la possibilità di associare elementi di realtà anche ai componenti del sistema entangled è realizzabile formalmente aggiungendo alla descrizione del vettore d'onda, supposta incompleta, dei parametri supplementari (le variabili nascoste) che tengano conto di tali elementi di realtà, dove l'insieme di questi parametri è indicato solitamente con λ e ad essi è associata una distribuzione di probabilità $\rho(\lambda)$ continua, definita positiva ($\rho(\lambda) \geq 0$) e normalizzata: $\int \rho(\lambda)d\lambda = 1$. Ai fini della comprensione del realismo, si consideri un generico esperimento di misura del tipo di quello visto nel precedente paragrafo, nel quale cioè i due costituenti di un sistema entangled dopo aver interagito si muovono in direzioni opposte e su ciascuno di essi, alle due differenti estremità dell'apparato sperimentale, si effettua la misura di una qualsiasi osservabile. L'**ipotesi di realismo** comporta che, per mezzo della $\rho(\lambda)$ e conoscendo la configurazione dell'apparato sperimentale, è possibile fare delle previsioni sugli esiti di misure effettuate, ad entrambe le estremità dell'apparato, sui componenti del sistema entangled. Per il valore di aspettazione di un osservabile O si può quindi scrivere:

$$\langle O \rangle = \int O(\lambda)\rho(\lambda)d\lambda.$$

L'**ipotesi di località** dal punto di vista di Bell può invece essere espressa dicendo che la configurazione dell'esperimento ad una estremità non influenza l'esito della misura fatta nel lato opposto e viceversa. Appare evidente che, se le previsioni di una qualsiasi teoria violano una relazione che ha come ipotesi fondamentale quella di località, allora questa teoria non può essere locale ed è proprio quello che si dimostra per la meccanica quantistica. Ma se quest'ultima non è locale allora

non ha senso ricercarne un completamento per mezzo di una teoria a parametri supplementari che sia deterministica e locale.

Prima di presentare le diseguaglianze di Bell, delle quali non sarà riportata la dimostrazione, è necessario descrivere più in dettaglio lo schema del gedankenexperiment presentato da EPR in termini di osservabili quantità di moto e coordinate, riformulato poi da Bohm considerando lo spin di coppie di elettroni inseriti in un apparato di tipo Stern e Gerlach [17] e che qui sarà invece discusso scegliendo come osservabili le direzioni di polarizzazione di coppie di fotoni. Si consideri lo stato:

$$|\Psi(\nu_1, \nu_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x, x\rangle + |y, y\rangle),$$

dove e sono stati di polarizzazione lineare e con ed sono indicati i due fotoni.

Come già visto, uno stato di questo tipo non può essere fattorizzato. Lo schema dell'esperimento ideale è quello in Figura 1.1: Esso consiste nell'effettuare misure di polarizzazione lineare sui due fotoni per mezzo degli analizzatori I e II. Il primo, orientato lungo a, è seguito da due rilevatori, i quali danno come risultato + oppure - se la corrispondente polarizzazione del fotone è parallela o perpendicolare alla direzione di analisi. Il comportamento del secondo analizzatore è analogo, ma in questo caso la direzione di analisi è un'altra, cioè b. Per le ipotesi di realismo e di località, l'esito della misura A in I, dipende solo da λ e dalla configurazione a, $A(\lambda, a)$. Per quella in II si può analogamente scrivere $B(\lambda, b)$.

In meccanica quantistica si può definire la correlazione quantistica tra due osservabili nel modo seguente:

$$C(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \langle \sigma_A \sigma_B \rangle - \langle \sigma_A \rangle \langle \sigma_B \rangle = \langle \sigma_A \sigma_B \rangle \quad \text{poiché: } \langle \sigma_A \rangle = \langle \sigma_B \rangle = 0,$$

ovvero essa è la differenza tra il valore di aspettazione di una misura congiunta di polarizzazione in A e B e il prodotto tra i valori di aspettazione delle misure prese singolarmente. Si faccia attenzione al fatto che la condizione $\langle \sigma_A \rangle = \langle \sigma_B \rangle = 0$

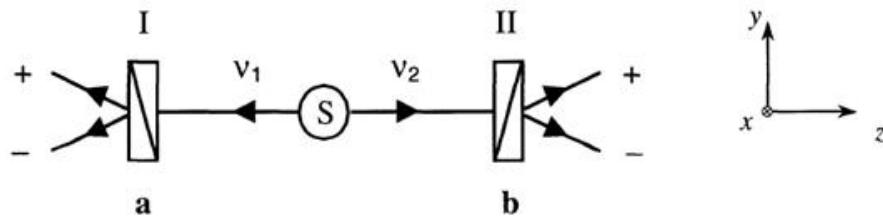


Figura 1.1. *Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment con fotoni.* I due fotoni ν_1 e ν_2 , emessi nello stato $|\Psi(\nu_1, \nu_2)\rangle$, sono analizzati per mezzo di polarizzatori lineari orientati lungo le direzioni a e b. Si può misurare la probabilità di rilevamento singolo o congiunto nei canali di uscita dei polarizzatori. [8]

non è valida in generale, ma può considerarsi corretta nel caso in esame in quanto i possibili esiti della singola misura di polarizzazione sono equiprobabili. Si è indicato con σ l'operatore associato all'osservabile polarizzazione lungo una certa direzione³. Quando $C(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \neq 0$ gli esiti delle misure delle due osservabili sono correlati. Per lo schema sperimentale e per lo stato $|\Psi(\nu_1, \nu_2)\rangle$ considerati, il formalismo quantistico prevede che ci sia una forte correlazione negli esiti e che questa valga $C(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \cos(2\theta)$, dove ϑ è l'angolo tra la direzione \mathbf{a} e la \mathbf{b} [4]. Nel formalismo del teorema di Bell la correlazione può essere riscritta:

$$C(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \int A(\lambda, \mathbf{a})B(\lambda, \mathbf{b})\rho(\lambda)d\lambda.$$

Il cosiddetto realismo locale di Bell spiega tali possibili correlazioni ipotizzando una proprietà comune ai due fotoni, il cui valore cambia in maniera random da una coppia di fotoni all'altra. Questa proprietà è naturalmente una delle variabili nascoste.

Sia ora \mathbf{a}' un'alternativa misura di polarizzazione effettuabile con l'analizzatore I e analogamente \mathbf{b}' per l'altro analizzatore. Partendo dalle ipotesi di realismo e località precedentemente descritte si può dimostrare che vale la seguente relazione per i quattro coefficienti di correlazione associabili alle due direzioni di analisi per ciascun polarizzatore:

$$S(\lambda, \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{a}', \mathbf{b}') = |C(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - C(\mathbf{a}, \mathbf{b}')| + |C(\mathbf{a}', \mathbf{b}') + C(\mathbf{a}', \mathbf{b})| \leq 2.$$

Questa è l'espressione delle diseguaglianze di Bell nella forma presentata da Clauser, Horne, Shimony e Holt nel 1969 [18] e note come *diseguaglianze di BCHSH*. Si è presa in considerazione tale formulazione perché è quella utilizzata negli esperimenti reali per la verifica delle diseguaglianze stesse. Esse rappresentano un limite per le correlazioni previste all'interno di un formalismo realistico locale come quello sviluppato da Bell. Si può facilmente verificare che le previsioni della meccanica quantistica violano in diversi casi la relazione appena considerata e il caso di massimo conflitto si ha quando le direzioni di polarizzazione sono quelle mostrate in Figura 1.2⁴.

Quindi attraverso il teorema di Bell emerge che le previsioni quantistiche sono in disaccordo con il realismo locale, in contraddizione con l'idea diffusa a quel tempo

³Per un sistema a due stati come l'osservabile di polarizzazione di un fotone lungo una certa direzione, σ è una matrice 2×2 .

⁴

$$\begin{aligned} & |C(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - C(\mathbf{a}, \mathbf{b}')| + |C(\mathbf{a}', \mathbf{b}') + C(\mathbf{a}', \mathbf{b})| = \\ & = |\cos(2\frac{\pi}{8}) - \cos(2\frac{3\pi}{8})| + |\cos(2\frac{\pi}{8}) + \cos(2\frac{\pi}{8})| = \left| \frac{\sqrt{2}}{2} - \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right| + \left| \frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} \right| = 2\sqrt{2} > 2 \end{aligned}$$

tra la comunità scientifica che il conflitto fosse solo a proposito dell’interpretazione e non riguardo a previsioni quantitative. Di conseguenza la scoperta di Bell sposta il dibattito di Einstein e Bohr dall’epistemologia alla fisica sperimentale e, come si vedrà tra poco, nel giro di pochi anni si è arrivati ai primi test sperimentali.

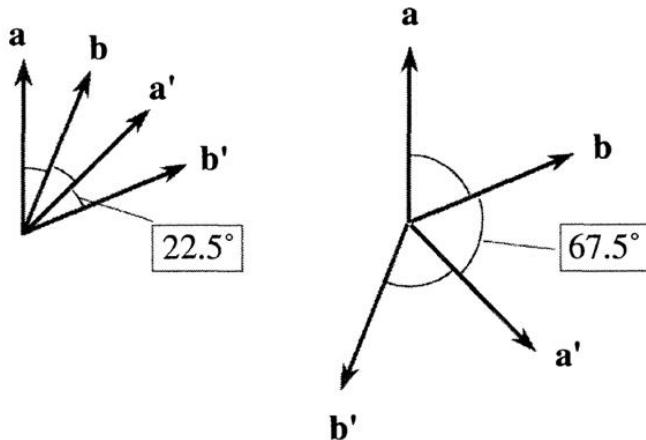


Figura 1.2. Orientazioni delle misure di polarizzazione che danno il massimo conflitto tra le previsioni della meccanica quantistica e le diseguaglianze di Bell.[4]

1.3 Test sperimentali del teorema di Bell

I primi esperimenti finalizzati alla verifica della violazione delle diseguaglianze di Bell, i quali hanno confermato le previsioni della meccanica quantistica, sono stati realizzati negli anni ’70, ma si è dovuto aspettare il 2015 per avere degli esperimenti, così vicini a quello ideale, da eliminare tutti i possibili appigli argomentativi dei sostenitori del realismo locale [19]. In quanto segue saranno chiariti tali nodi concettuali in riferimento allo schema di analisi utilizzato in gran parte degli esperimenti. Per una più dettagliata cronologia e descrizione dei test fino al 2002 si rimanda al già citato saggio di Alain Aspect [8], indubbiamente uno dei commentatori più autorevoli a riguardo, essendo stato egli stesso uno dei protagonisti delle verifiche sperimentali [20]. Ai fini della trattazione, l’unico aspetto che si prenderà in considerazione più attentamente è il miglioramento che il processo di Parametric Down Conversion ha portato all’apparato sperimentale.

Il primo aspetto da considerare in questi test è che l’ipotesi di località è ragionevole, ma all’interno del dibattito è più conveniente fare in modo che essa si basi su una legge fondamentale di natura. Bell ha messo in evidenza che, se l’orientazione di ciascun polarizzatore fosse scelta mentre il fotone è ancora in volo, allora sarebbe la causalità relativistica, per la quale nessun effetto può viaggiare più veloce della

luce, a prevenire che un polarizzatore “conosca” l’orientazione dell’altro al momento della misura [16]. Questa accortezza permetterebbe di chiudere la cosiddetta “scappatoia della località” (*locality loophole*). Il primo tentativo in questo senso è stato proprio quello di Aspect nel 1982 [20], nel cui esperimento si sfruttavano dei commutatori che permettevano di cambiare in maniera rapida e quasi random le orientazioni dei polarizzatori all’estremità. Per rapida si intende in un tempo inferiore a quello necessario ad un segnale luminale per andare da un estremo all’altro dell’apparato [19]. In aggiunta, i commutatori rapidi permettono di risolvere, nell’ipotesi in cui le proprietà di ciascuna coppia di fotoni siano determinate al momento dell’emissione o poco prima, anche la “scappatoia della libertà di scelta” (*freedom of choice loophole*), cioè la possibilità che la scelta delle impostazioni dei polarizzatori e le proprietà dei fotoni non siano indipendenti [19].

L’ultimo nodo argomentativo da considerare è la “scappatoia della rilevazione” (*detection loophole*). Essa è rivolta al fatto che, negli esperimenti considerati, solo una piccola frazione delle coppie emesse è rilevata, di conseguenza è necessario ipotizzare che le poche coppie osservate siano rappresentative dell’intero insieme delle coppie generate dalla sorgente. Affinché tale ipotesi possa non essere considerata è necessario che la probabilità di rilevare un fotone quando lo è anche il fotone ad esso correlato sia superiore ai $2/3$ [19]. A tal proposito, una componente fondamentale da integrare allo schema dell’esperimento ideale considerato in precedenza è un sistema di conteggio delle coppie rilevate in un funzione del tempo in modo da poter comprendere se i fotoni rilevati ai due estremi siano parte della stessa coppia o no. Questo era essenziale quando si utilizzavano sorgenti basate sulla produzione di fotoni correlati per mezzo di una cascata atomica, in cui il secondo fotone era emesso a distanza di un certo intervallo di tempo dal primo. Ma il problema più grande in termini di efficienza di rilevazione si aveva perché i fotoni prodotti per mezzo delle cascate atomiche radiative sono poco correlati in direzione di emissione. Di conseguenza, poiché ciascun fotone è raccolto in un angolo solido Ω , piccolo rispetto a 4π , la probabilità di rilevare il secondo fotone della coppia una volta che è stato rilevato il primo, è dell’ordine di $\Omega/4\pi$, per cui l’efficienza si riduce dello stesso fattore.

D’altra parte i fotoni prodotti per mezzo di Parametric Down Conversion attraverso l’uso di un cristallo non lineare, sono fortemente correlati in direzione di emissione, quindi è in linea di principio possibile, sfruttando la selezione spaziale data da due diaframmi posizionati correttamente, essere sicuri di prendere entrambi i fotoni della coppia, con un conseguente notevole incremento dell’efficienza di rilevazione. In aggiunta, per questo tipo di sorgente sono sufficienti stretti fasci fotonici per cui è possibile utilizzare piccoli componenti ottici, persino fibre ottiche. Da non sottovalutare è di conseguenza pure la leggerezza dei componenti ai fini della rapidità di commutazione. Infine le sorgenti considerate permettono di studiare anche le correlazioni in termini di altre osservabili [8].

I test delle diseguaglianze di Bell del 2015, liberi in contemporanea da tutte le

possibili scappatoie per i sostenitori della località, sono riusciti a dimostrare, grazie anche ai notevoli miglioramenti forniti dal nuovo tipo di sorgente, una definitiva conferma delle previsioni della meccanica quantistica e una conseguente nonlocalità della natura dei fenomeni a livello quantistico. Questo risultato è importante anche dal punto di vista delle applicazioni in informazione quantistica, in quanto una verifica delle diseguaglianze di Bell libera da scappatoie è fondamentale per garantire la sicurezza dei più diffusi protocolli di crittografia quantistica, i quali infatti si basano sullo stesso schema sperimentale dei test delle diseguaglianze di Bell [14] [19].

Capitolo 2

Nonlinearità ottiche in nanostrutture plasmoniche

Nel precedente capitolo è stato approfondito il significato delle correlazioni quantistiche al fine di chiarire al meglio le motivazioni e il contesto dietro gli obiettivi del presente elaborato. In questa sezione saranno invece presentati gli strumenti descrittivi propedeutici alla comprensione del lavoro di ricerca mostrato in seguito. La prima parte del capitolo sarà dedicata all'*ottica nonlineare*, con particolare riguardo per i processi non lineari del secondo ordine, il cui significato sarà chiaro a breve. Dopodiché si passerà ad esporre delle nozioni fondamentali di *plasmonica*, soffermandosi più in dettaglio sulle eccitazioni plasmoniche in nanostrutture metalliche. Infine si approfondirà la descrizione che il *modello idrodinamico* fa del gas elettronico nei metalli.

Come anticipato nell'introduzione, sia il meccanismo di base dei processi ottici nonlineari che l'interazione dei metalli con i campi elettromagnetici possono essere compresi nel contesto descrittivo classico dato dalle equazioni di Maxwell. Persino le nanostrutture metalliche aventi dimensioni di pochi nanometri possono essere descritte senza ricorrere alla meccanica quantistica. Infatti l'elevata densità di portatori liberi ha come conseguenza un distanziamento tra i livelli elettronici inferiore all'energia termica disponibile a temperatura ambiente, per cui lo spettro energetico delle struttura può essere approssimato come continuo [21].

Il punto di partenza della trattazione è rappresentato quindi dalle ben note **equazioni di Maxwell**, che nel SI possono essere scritte nel modo seguente [21]:

$$\begin{array}{ll} (a) & \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext}, & (c) & \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ (b) & \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, & (d) & \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \end{array} \quad (2.1)$$

Si è indicato con $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ il vettore di spostamento e con $\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}$ il campo magnetico. Dove \mathbf{E} è il campo elettrico e \mathbf{B} la densità di flusso magnetico, \mathbf{P} ed \mathbf{M} rappresentano la polarizzazione elettrica e la magnetizzazione, mentre ϵ_0 e μ_0 sono la permittività elettrica e la permeabilità magnetica del vuoto. Infine

ρ_{ext} e \mathbf{J}_{ext} sono la densità di carica e la densità di corrente esterne, cioè legate agli effetti dello stimolo esterno sul sistema. D'altra parte utilizzando le corrispondenti grandezze interne, ρ e \mathbf{J} , si può studiare la risposta dello stesso sistema allo stimolo esterno. Densità di carica e densità di corrente totali sono date da: $\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{J}_{ext} + \mathbf{J}$ e $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho$.

Poiché si prenderanno in considerazione solo mezzi non magnetici, si può trascurare la risposta magnetica del sistema, data da \mathbf{M} , e considerare solo gli effetti di polarizzazione elettrica \mathbf{P} . Questa è il momento elettrico di dipolo per unità di volume all'interno del materiale ed è causata dal fatto che i dipoli microscopici si allineano al campo elettrico. Essa è legata alla densità di corrente da $\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$, in aggiunta poi, per la conservazione della carica $\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$, si ha $\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho$. In generale la dipendenza di \mathbf{P} dal campo elettrico \mathbf{E} non è lineare, inoltre tutte le variabili considerate dipendono dalla coordinate spaziali e dal tempo.

Risulta poi utile per quanto seguirà considerare che, per un mezzo lineare e isotropo, valgono le seguenti relazioni costitutive: $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}$ e $\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}$. Dove ε è la costante dielettrica o permittività relativa, mentre μ è la permeabilità relativa ($\mu = 1$ per un mezzo non magnetico). La relazione tra \mathbf{D} ed \mathbf{E} è anche implicitamente definita considerando la suscettività dielettrica $\chi = 1 - \varepsilon$ che mette in collegamento \mathbf{P} ed \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (2.2)$$

Infine, considerando una regione di spazio in cui non sono presenti né cariche libere né correnti ($\rho_0 = 0$ e $\mathbf{J}_{ext} = 0$), a partire dal rotore del campo elettrico, considerando l'ultima delle (2.1) e l'espressione del campo magnetico, si può ricavare l'equazione d'onda nel modo seguente:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \Rightarrow \nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\nabla \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \Rightarrow \nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\partial \frac{\nabla \times \mathbf{B}}{\partial t}. \\ &\Rightarrow \nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \partial \frac{\nabla \times \mathbf{H}}{\partial t} \Rightarrow \nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right). \end{aligned}$$

Quindi l'espressione dell'**equazione d'onda** è:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D} = 0. \quad (2.3)$$

In quanto segue si vedrà come le equazioni di Maxwell e l'equazione d'onda sono utilizzate per modellare i problemi di ottica nonlineare e di plasmonica.

2.1 Ottica Nonlineare

L'ottica nonlineare è lo studio dei fenomeni che si verificano come conseguenza delle modificazioni delle proprietà ottiche di un certo materiale in presenza di luce. Come

anticipato nell'introduzione, solitamente solo la luce laser è sufficientemente intensa perché si verifichino tali modificazioni e i fenomeni sono “nonlinearì” nel senso che la risposta del sistema al campo ottico ad esso applicato dipende in maniera non lineare dall'ampiezza del campo stesso [1].

2.1.1 La polarizzazione nonlineare

Al fine di comprendere meglio il significato delle nonlinearità ottiche si consideri la (2.2), la dipendenza lineare della polarizzazione di un materiale dal campo elettrico. Nel caso dell'ottica nonlineare essa può essere generalizzata esprimendo la polarizzazione P come una serie di potenze dell'intensità del campo elettrico [1]:

$$P(t) = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots) \equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) \dots \quad (2.4)$$

$\chi^{(1)}$ coincide con χ della (2.2) ed è la suscettività lineare, mentre $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ sono note come **suscettività ottiche nonlinearì del secondo e del terzo ordine** rispettivamente (i processi fisici dovuti ad una polarizzazione del secondo ordine tendono ad essere distinti da quelli del terzo ordine). In generale queste grandezze sono dei tensori. Per la materia condensata $\chi^{(1)}$ è dell'ordine dell'unità, mentre $\chi^{(2)}$ è dell'ordine dei $10^{-12}[m/V]$ e $\chi^{(3)}$ dei $10^{-24}[m^2/V^2]$ [1], cioè ben 12 e 24 ordini di grandezza di differenza rispetto alla suscettività lineare. Appare quindi evidente perché sia necessaria una radiazione elettromagnetica sufficientemente intensa come quella laser affinché si possano evidenziare sensibili effetti nonlinearì, che diventano ancora più deboli per ordini superiori.

Nella scrittura della (2.4) è sottointesa l'ipotesi che la risposta del mezzo sia istantanea. Affinché ciò sia vero il mezzo deve essere considerato senza perdite e senza dispersione. Sotto tale ipotesi la suscettività non dipende dalla frequenza, ma ciò non è vero nel caso più generale, quando, nella (2.2), è necessario prendere in considerazione la non località spaziale e temporale della risposta [23]:

$$P(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') dr' dt'. \quad (2.5)$$

Qui $\chi^{(1)}$ descrive quindi la risposta impulsiva del mezzo al campo elettrico, dove si è assunto implicitamente che le scale di lunghezza siano sufficientemente più grandi della dimensione caratteristica del materiale (ad esempio le dimensioni della cella unitaria nel caso dei cristalli) in modo tale da assicurare omogeneità, cioè la funzione della risposta impulsiva non dipende dalle coordinate spaziali e temporali assolute, ma solo dalla loro differenza. Nel caso di risposta locale la forma funzionale è quella di una funzione- δ e la forma della (2.2) viene recuperata [1].

Da semplici considerazioni sulla simmetria della risposta del materiale al campo elettrico esterno, emerge poi che le interazioni ottiche nonlinearì del secondo ordine possano verificarsi solo nei cristalli non-centrosimmetrici, cioè in cristalli che non

siano simmetrici per inversione spaziale¹. Di conseguenza nei liquidi, nei gas e nei solidi amorfi la suscettività del secondo ordine si annulla e questi materiali non possono produrre interazioni ottiche nonlineari del secondo ordine. Le nonlinearità del terzo ordine possono invece esserci sia per i mezzi centrosimmetrici che per quelli non centrossimmetrici [1][23]. Le considerazioni effettuate a proposito di processi del secondo e del terzo ordine possono naturalmente essere estese a processi di ordini superiori rispettivamente pari e dispari.

In ogni caso i metalli, pur essendo centrosimmetrici, possono avere una suscettività nonlineare del secondo ordine non nulla se si riescono a rompere tali proprietà di centrosimmetria. Questa necessaria rottura della simmetria può essere indotta modificando le proprietà del mezzo oppure quelle del campo elettromagnetico. Nel primo caso, la centrosimmetria è rotta a livello locale sulla superficie del metallo a causa delle dimensioni finite del reticolo atomico. Questo proprietà dà origine a contributi di superficie ai processi nonlineari del secondo ordine. Tuttavia, se la struttura considerata, come ad esempio una piccola sfera metallica di dimensioni nanometriche, è centrosimmetrica nella forma, i contributi di superficie, essendo uniformemente distribuiti lungo tutta la superficie, si cancellano perfettamente a vicenda. Per cui la rottura della simmetria a livello microscopico (quella di superficie) deve essere accompagnata da una rottura della simmetria anche nel campo lontano a livello macroscopico. Quest'ultima può essere indotta scegliendo un'opportuna geometria per la nanostruttura oppure utilizzando un campo elettromagnetico di sorgente spazialmente variabile [22]. Questi aspetti saranno ulteriormente approfonditi nei capitoli successivi, quando sarà descritta la modellazione della struttura in esame.

In generale la trasmissione e la riflessione lineari della luce su una superficie al contorno sono solitamente dominate dalle proprietà di volume, mentre la superficie, schematizzabile come un sottile strato microscopico avente costanti ottiche differenti da quelle del volume interno (o bulk), ha un effetto trascurabile sulla propagazione lineare di un'onda elettromagnetica. Per quanto riguarda gli effetti ottici nonlineari invece, se da un lato è possibile assumere che la superficie abbia lo stesso indice di rifrazione del bulk, lo stesso non si può fare con la suscettività nonlineare. Pertanto lo strato di superficie può in alcuni casi influenzare significativamente la risposta

¹In un cristallo centrosimmetrico, se si inverte il segno del campo elettrico cambia anche quello della polarizzazione, per cui si ha:

$$-\mathbf{P}^{(2)}(\omega) = \chi^{(2)}(-\mathbf{E}(\omega))(-\mathbf{E}(\omega)).$$

Quindi confrontando con la (2.4) si otterebbe

$$\mathbf{P}^{(2)} = -\mathbf{P}^{(2)},$$

che è vera solo nel caso in cui $\mathbf{P}^{(2)} = 0$ e quindi anche $\chi^{(2)} = 0$.

nonlinare del mezzo. Spesso è conveniente caratterizzare lo strato di superficie con una *suscettività nonlineare di superficie* χ_S^{NL} , distinta da quella di volume χ_V^{NL} , alla quale essa è legata nel modo seguente:

$$\chi_S^{NL} = \int \chi_V^{NL} dz,$$

dove z è la normale alla superficie e l'integrale è su tutto lo strato. Uno dei casi in cui il contributo della superficie al segnale ottico nonlineare complessivo diventa non trascurabile si verifica quando la χ_S^{NL} è incrementata in maniera risonante, mentre lo stesso non avviene (o accade con effetti minori) per la χ_V^{NL} [23]. Quest'ultimo è proprio il caso delle eccitazioni plasmoniche, il cui effetto sulle proprietà nonlineari dei metalli sarà trattato alla fine del capitolo.

Prima però è opportuno procedere chiedendosi perché la polarizzazione giochi un ruolo così importante nella descrizione dei fenomeni ottici nonlineari. Il motivo è legato al fatto che una polarizzazione variabile nel tempo può agire da sorgente di nuove componenti del campo elettromagnetico. Per comprendere meglio quanto affermato si consideri l'equazione d'onda (2.3) e si sostituisca in essa l'espressione del vettore di spostamento tenendo conto della (2.4): $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL}$, dove con \mathbf{P}^{NL} è stata indicata la somma delle polarizzazioni nonlineari. Si ottiene:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(1)}) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}^{NL}.$$

Nell'espressione appena ricavata $\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(1)} = \mathbf{D}^{(1)}$ è l'induzione elettrica lineare, per cui l'equazione diventa:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}^{(1)} = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}^{NL}. \quad (2.6)$$

Si può interpretare la (2.6) come un'equazione d'onda non omogenea in cui la polarizzazione \mathbf{P}^{NL} associata alla risposta nonlineare guida il campo elettrico. La polarizzazione infatti è legata ad una separazione di cariche all'interno del materiale, di conseguenza la derivata seconda rispetto al tempo di \mathbf{P}^{NL} è una misura dell'accelerazione delle cariche all'interno del mezzo e, come ben noto in elettromagnetismo, una carica accelerata genera radiazione elettromagnetica [1].

2.1.2 Processi nonlineari del secondo ordine: DFG

Nell'introduzione è stata presentata una descrizione qualitativa della **generazione della frequenza di differenza** (**Difference Frequency Generation, DFG**). Come vedremo tra poco, essa è un esempio di processo nonlineare del secondo ordine. Ai fini della trattazione è quindi utile approfondire questa tipologia di fenomeni, analizzandone alcuni esempi e vedendo gli strumenti di base per la loro

modellazione. Non ci si occuperà invece dei processi nonlineari del terzo ordine o superiori, supponendo quindi che ci siano le condizioni fisiche tali per cui questi siano trascurabili rispetto a quelli del secondo ordine.

Si consideri pertanto una sorgente nonlineare avente suscettività del secondo ordine non nulla e sulla quale è incidente un campo ottico costituito da due distinte componenti in frequenza:

$$E(t) = E_1(t)e^{-i\omega_1 t} + E_2(t)e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.7)$$

dove con *c.c.* si è indicato il complesso coniugato. Inoltre, in accordo con la (2.4), la polarizzazione nonlineare all'interno del mezzo è data da:

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t). \quad (2.8)$$

Sostituendo la (2.7) nella (2.8)[1]:

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.)^2 \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + \\ &\quad + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.) + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*). \end{aligned}$$

Da questa espressione si può vedere che la polarizzazione nonlineare del secondo ordine è costituita da una serie di contributi a differenti frequenze e, in accordo con la (2.6), ciascuno di essi può portare alla generazione di radiazione elettromagnetica alla frequenza corrispondente. In particolare le ampiezze complesse delle varie componenti in frequenza della polarizzazione nolineare sono date da:

$$\begin{aligned} P(2\omega_1) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 \quad (\text{SHG}), \\ P(2\omega_2) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2 \quad (\text{SHG}), \\ P(\omega_1 + \omega_2) &= 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (\text{SFG}), \\ P(\omega_1 - \omega_2) &= 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* \quad (\text{DFG}), \\ P(0) &= 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \quad (\text{OR}). \end{aligned}$$

Ciascuna delle componenti è etichettata con il nome del processo fisico corrispondente: le già note generazione di seconda armonica (Second-Harmonic Generation, SHG) e generazione della frequenza di differenza (Difference-Frequency Generation, DFG), poi la generazione della frequenza somma (Sum-Frequency Generation, SFG) e infine la rettificazione ottica (Optical Rectification, OR). L'ultimo contributo non porta alla generazione di radiazione elettromagnetica, infatti la sua derivata seconda è nulla, ma ad un processo noto appunto come rettificazione ottica in cui un campo elettrico statico è prodotto attraverso la sorgente nonlineare. Si noti infine che, in accordo con la notazione complessa, per ciascuna delle frequenze non nulle

ci sarà un corrispondente contributo alla stessa frequenza cambiata di segno. Tuttavia non è necessario indicare esplicitamente tutti questi contributi in quanto essi sono semplicemente i complessi coniugati di quelli appena visti.

Nel caso considerato la polarizzazione nonlineare ha quindi quattro componenti a frequenza non nulla. Ciononostante, solitamente non più di una di queste componenti contribuisce a generare una radiazione di apprezzabile intensità. Nei cristalli nonlineari questo aspetto è legato alla necessità di determinate condizioni di sintonizzazione di fase (condizioni di *phase-matching*) affinché ci sia la produzione efficiente di un determinato segnale. Dal punto di vista operativo la frequenza generata può essere fissata scegliendo opportunamente la polarizzazione della radiazione di input e l'orientazione del cristallo [1]. Invece, come sarà chiarito nel prossimo paragrafo, in strutture risonanti come quelle trattate in questo elaborato, la selezione è legata proprio alle caratteristiche spettrali e spaziali dei modi di risonanza della sorgente.

Nei prossimi capitoli si vedrà che una parte delle ricerche è stata dedicata all'ottimizzazione della nanostruttura metallica al fine di ottenere modi risonanti adatti per la generazione di frequenza di differenza. Ai fini della trattazione si approfondirà pertanto solo quest'ultimo processo, che, come si è visto, contribuisce alla polarizzazione nonlineare nel modo seguente:

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E_1E_2^*.$$

La frequenza dell'onda generata è la differenza di quelle dei campi applicati. La DFG può per esempio essere sfruttata per la produzione di un segnale infrarosso a frequenza variabile combinando la radiazione di un certo laser a frequenza fissa con quella di un altro con frequenza sintonizzabile, operanti entrambi nel visibile.

In figura 2.1(a) è riportata una schematizzazione del processo di DFG. La parte (b) della stessa figura permette invece di visualizzare l'interazione in termini di

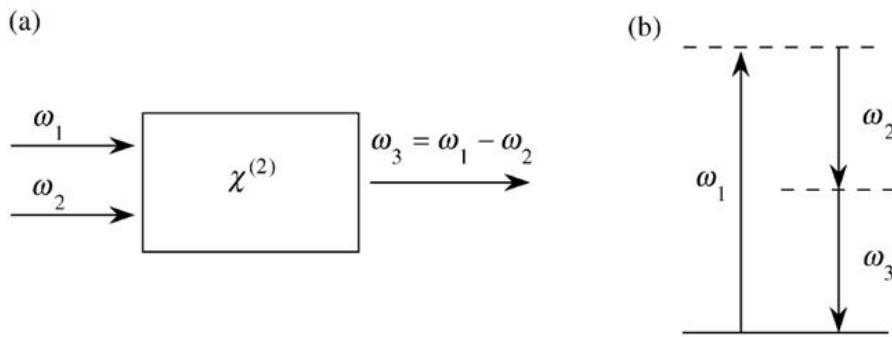


Figura 2.1. Difference-frequency generation. (a) Geometria dell'interazione (b) Descrizione a livelli energetici. Immagine da [1].

scambio di fotoni tra le varie componenti del campo. In essa la linea continua rappresenta lo stato atomico fondamentale, mentre le linee tratteggiate indicano quelli che sono noti come livelli energetici virtuali. Questi non sono autolivelli dell'atomo libero, ma piuttosto rappresentano l'energia di combinazione tra uno degli autostati di energia dell'atomo e uno o più fotoni del campo radiante [1]. Per la conservazione dell'energia, affinché ci sia come output un fotone alla frequenza $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, un fotone alla frequenza maggiore di input (ω_1) deve essere distrutto, mentre un altro alla frequenza minore di input (ω_2) deve essere creato. Quindi il segnale alla frequenza ω_2 è amplificato dal processo di DFG. In accordo con la descrizione a livelli energetici della generazione di frequenza di differenza, l'atomo prima assorbe un fotone alla frequenza ω_1 e salta al livello virtuale più alto. Questo livello decade poi attraverso un processo di emissione di due fotoni stimolato dalla presenza del campo ω_2 . Tale processo può avvenire anche se il campo a ω_2 non è applicato, infatti, un fotone a ω_2 può sempre essere attinto dall'energia del vuoto. Ed ecco che si ha la **conversione parametrica spontanea (Spontaneous Parametric Down Conversion, SPDC)** (o **fluorescenza parametrica**), per la quale i campi generati sono molto più deboli in quanto essi sono creati dall'emissione spontanea di due fotoni a partire dal livello virtuale. La relazione tra gli output della DFG e della SPDC sarà approfondita nell'ultima parte dell'elaborato.

2.2 Plasmonica

La *plasmonica* fa parte del più ampio campo della *nanofotonica*, la quale si occupa in generale dell'interazione tra la luce e i sistemi strutturati su scala nanometrica. Essa in particolare studia i processi di interazione tra la radiazione elettromagnetica e gli elettroni di conduzione lungo un'interfaccia metallica o in piccole strutture metalliche, i quali hanno come conseguenza un accrescimento del campo ottico locale.

Come anticipato, i fenomeni fisici in quest'ambito possono essere completamente descritti classicamente e una questione essenziale nel contesto della plasmonica è la trattazione della risposta del mezzo allo stimolo elettromagnetico.

2.2.1 La funzione dielettrica del plasma di elettroni liberi

Riuscire a fare buone previsioni sulla risposta del metallo vuol dire essere in grado di modellare adeguatamente la sua costante dielettrica ε , che più in generale, con un ragionamento analogo a quello fatto per la relazione (2.5), è una funzione dielettrica, $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ nel dominio di Fourier (oppure $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{r}, t)$ nel dominio del

tempo).² Più in dettaglio, nel dominio delle frequenze si ha:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega).$$

Mentre nel dominio del tempo:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'.$$

La forma generale della funzione dielettrica può essere semplificata nel limite di una risposta spaziale locale nel modo seguente: $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon(\omega)$. Tale semplificazione è valida se la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica è significativamente più grande di tutte le dimensioni caratteristiche del materiale, come la dimensione della cella unitaria o il cammino libero medio degli elettroni, condizione che permette di approssimare il vettore d'onda a 0 ($k \approx 0$). Inoltre $\varepsilon(\omega)$ è una funzione complessa $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, dove la parte reale è legata alle proprietà di trasmissione e polarizzazione del materiale, mentre quella immaginaria all'assorbimento all'interno dello stesso [21].

In un ampio intervallo di frequenze, la risposta di un metallo ad un campo elettromagnetico, e quindi le sue proprietà ottiche, può essere descritta per mezzo del **modello del plasma**, in cui un gas di elettroni liberi di densità n si muove all'interno di un potenziale positivo fisso di nuclei atomici [21]. Tale modello può in generale essere applicato alla descrizione dei materiali con un'elevata concentrazione di portatori liberi di carica (elettroni o buche), come appunto i metalli o i semiconduttori altamente drogati, e anche a loro film sottili e nanostrutture. In tutti questi casi le proprietà ottiche sono determinate dall'accoppiamento tra il campo elettromagnetico e il moto coerente del plasma di portatori liberi [4].

Seguendo il modello del plasma, nei metalli gli elettroni oscillano in risposta ad un campo elettromagnetico esterno applicato e il loro moto è smorzato a causa delle collisioni che si verificano con una determinata frequenza di collisione $\gamma = 1/\tau$, dove τ è noto come tempo di rilassamento del gas di elettroni liberi ed è solitamente dell'ordine dei $10^{-14}s$ a temperatura ambiente, corrisponde cioè ad una frequenza di collisione $\gamma = 100$ THz.

Nella più semplice formulazione del modello del plasma di elettroni, l'equazione del moto di tali portatori quando sono soggetti ad un campo elettrico esterno \mathbf{E} , è quella tipica di un oscillatore forzato (dal campo elettrico) e smorzato (dalle collisioni):

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}, \quad (2.9)$$

²La risposta del materiale può alternativamente essere descritta in termini di conduttività σ sfruttando un'altra relazione costitutiva: $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$, ricordando che $\mathbf{J} = -\frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t}$.

dove m ed e sono la massa effettiva e la carica dell'elettrone. Se si assume un comportamento armonico del campo forzante, $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, una possibile soluzione della (2.9) è del tipo $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$, in cui l'ampiezza complessa incorpora ogni sfasamento tra il campo forzante e la risposta nel modo seguente [21]:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t).$$

La forza di richiamo che mette in risonanza il sistema è causata dall'effetto che la distribuzione di carica alterata ha sulle cariche mobili quando esse sono portate fuori equilibrio dal campo elettrico. Gli elettroni deviati da tale campo contribuiscono esplicitamente alla polarizzazione macroscopica $\mathbf{P} = -n\mathbf{ex}$:

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}.$$

Ricordando poi che $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ e sostituendovi l'ultima espressione di \mathbf{P} si ha infine [21]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\right) \mathbf{E},$$

dove $\omega_p = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$ è la *frequenza di plasma* del gas di elettroni liberi. Quest'ultima può essere interpretata come la frequenza naturale di un'oscillazione libera del mare di elettroni.

La funzione dielettrica del gas di elettroni liberi è quindi:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.10)$$

Questa espressione della funzione dielettrica è nota anche come **formula di Drude**. Il plasma all'interno di un metallo, detto plasma di volume, può sostenere solo oscillazioni longitudinali. Per comprendere questo aspetto si consideri l'equazione d'onda (2.3) riscritta nel dominio di Fourier:

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E} = -\epsilon(\mathbf{k}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}. \quad (2.11)$$

Quest'ultima, nel caso di onde longitudinali ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} \neq 0$) implica che

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = 0, \quad (2.12)$$

cioè che le oscillazioni longitudinali collettive possano verificarsi solo per frequenze alle quali la funzione dielettrica si annulla. Questo, guardando la (2.10) nel limite di smorzamento molto piccolo, è proprio il caso in cui $\omega = \omega_p$. Di conseguenza

le oscillazioni risonanti dei portatori liberi del plasma di volume (**plasmoni di volume o di bulk**) non possono essere stimolate direttamente per mezzo di radiazione elettromagnetica, considerata la natura trasversale di quest'ultima, ma si deve ricorrere ad un bombardamento del metallo per mezzo di elettroni [21][24].

Se della radiazione elettromagnetica ad una frequenza inferiore a quella di plasma è indirizzata su un metallo, l'effetto è un moto di portatori di carica che scherma il campo incidente, per cui esso è riflesso. Al contrario, per frequenze superiori a quella di plasma, le cariche libere non sono in grado di rispondere in maniera sufficientemente rapida da schermare il campo incidente, di conseguenza esso è trasmesso. Ad esempio per l'oro e per l'argento la frequenza di risonanza è nella regione dell'ultravioletto. A causa di ciò essi riflettono la luce nello spettro del visibile.

Il modello appena presentato non è adatto per descrivere la funzione dielettrica dei metalli nobili lungo tutto lo spettro di frequenze. Opportune correzioni, tra cui la considerazione del fatto che gli elettroni interni al metallo non siano completamente liberi (li si indica pertanto come elettroni legati), hanno permesso in passato di trattare appropriatamente le proprietà ottiche di oggetti macroscopici metallici, in cui gli effetti della superficie sono meno rilevanti di quelli di volume. Oggi, con la disponibilità di nanoparticelle e nanostrutture metalliche, in cui al contrario gli effetti di superficie diventano importanti, la deviazione di tali proprietà dal modello di Drude risulta sensibile e richiede una trattazione ancora più accurata, seguendo la quale nella (2.9) devono essere considerati ulteriori contributi che possano tenere conto del comportamento peculiare degli elettroni di superficie [4]. Essi saranno descritti nel paragrafo dedicato al Modello Idrodinamico.

Prima però è opportuno completare questa sezione dedicata alla Plasmonica introducendo i plasmoni di superficie e soffermandosi sulle proprietà di quelli localizzati.

2.2.2 Polaritoni Superficiali Plasmonici Localizzati

Nel caso in cui le eccitazioni elettromagnetiche coinvolgano gli elettroni delocalizzati all'interfaccia tra una superficie metallica e un dielettrico, le oscillazioni collettive degli elettroni liberi, dovute all'accoppiamento tra questi e la radiazione elettromagnetica sono chiamate **plasmoni superficiali**. Essi possono essere propaganti oppure localizzati.

I **polariton superficiali plamonici (Surface Plasmon Polaritons, SPP)** sono eccitazioni elettromagnetiche propaganti all'interfaccia tra un dielettrico ed un conduttore, sono confinati evanescenemente in direzione perpendicolare all'interfaccia e possono essere stimolati per accoppiamento diretto tra i portatori del plasma e il campo elettromagnetico.

I **polariton superficiali plasmonici localizzati (Localized Surface Plasmons Polaritons, LSPP)** sono invece eccitazioni non propaganti degli elettroni

di conduzione all'interno di nanostrutture metalliche accoppiate ad un campo elettromagnetico e gli effetti ad essi associati sono confinati in volumi molto più piccoli del cubo di una lunghezza d'onda. I LSPP si osservano in problemi di diffusione da nanoparticelle conduttrive, di dimensioni al di sotto della lunghezza d'onda, in un campo elettromagnetico oscillante. La superficie curva di queste particelle ha un effetto di richiamo (si genera un dipolo elettrico oscillante) sugli elettroni deviati dal campo esterno forzante, causando quindi una risonanza, la quale porta all'amplificazione del campo sia all'interno che nella zona di campo vicino all'esterno dell'particella [21]. Possono quindi essere stimolati per mezzo di esposizione diretta alla luce di frequenza appropriata, indipendentemente dal vettore d'onda[4][24].

In entrambi i casi, come sarà più chiaro a breve per i LSPP, la condizione di risonanza richiede una funzione dielettrica negativa, che può essere ottenuta nei metalli [25]. In quanto segue ci si occuperà solo dei plasmoni localizzati, la trattazione delle cui proprietà è essenziale ai fini della comprensione delle metodologie applicate per la progettazione della struttura studiata nel presente lavoro di ricerca. Per un approfondimento sui plasmoni superficiali propaganti si rimanda il lettore ad uno dei manuali di plasmonica citati [21][25]

L'interazione di una nanoparticella metallica di dimensioni piccole rispetto alla lunghezza d'onda incidente (cioè di raggio $a \ll \lambda$) con un campo elettromagnetico può essere trattato in approssimazione *quasi-statica*. Infatti la fase del campo elettromagnetico oscillante armonicamente è praticamente costante lungo il volume della particella, per cui si può calcolare la distribuzione spaziale del campo ipotizzando che si tratti del problema semplificato di una particella in un campo elettrostatico. La dipendenza armonica dal tempo è poi aggiunta alla soluzione una volta che le distribuzioni del campo sono note. Tale approssimazione permette di descrivere in maniera adeguata le proprietà ottiche di nanoparticelle di dimensioni inferiori ai 100 nm di diametro. [21].

Il modello quasi-statico permette di ricavare una semplice formula analitica per la polarizzabilità (complessa) α di una piccola *sfera* metallica di diametro molto inferiore alla lunghezza d'onda:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d}, \quad (2.13)$$

dove ε_m è la permittività relativa del metallo e ε_d è quella del dielettrico circostante. Dalla (2.13) è evidente che α cresce in maniera risonante quando $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ è un minimo, che, nel caso di una piccola o lentamente variabile $Im[\varepsilon]$ attorno alla risonanza, corrisponde a

$$Re[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m. \quad (2.14)$$

Una conseguenza evidente della (2.14) è che le proprietà di risonanza dei LSPP dipendono dal mezzo in cui si trova la nanoparticella. Come si vedrà tra poco esse variano anche in funzione delle dimensioni e della forma di quest'ultima.

Le risonanze dei plasmoni localizzati di superficie possono essere sostenute da un'ampia gamma di strutture. Le singole particelle possono ad esempio avere la forma di sfere, ellissoidi, bastoncini, stelle e mezzelune. Si possono considerare modi LSPP anche in strutture a geometria invertita come buchi o spazi vuoti in metalli piuttosto che particelle. Inoltre sono stati osservati modi associati a strutture toroidali e a gusci dielettrici rivestiti di metallo [24].

Un esempio dell'influenza della forma sulla frequenza di risonanza di una particella metallica è mostrato in Figura 2.2, in cui si vede che nanoparticelle con all'incirca le stesse dimensioni caratteristiche, ma di forma diversa, diffondono luce a differenti frequenze. Nella stessa immagine è mostrato anche che due particelle della stessa forma (i due triangoli), però con differenti dimensioni, hanno uno spettro diverso, evidenziando quindi anche l'influenza delle dimensioni della particella sulle sue proprietà ottiche.

Un esempio di nanostruttura metallica (comunque di dimensioni molto piccole) di geometria più generale che è possibile trattare analiticamente in approssimazione quasi-statica è quello di un *ellissoide* avente semiassi $a_1 \leq a_2 \leq a_3$. In questo caso il modello predice l'esistenza di massimo tre modi risonanti, ciascuno associato ad uno degli assi principali. L'espressione della polarizzabilità α_i che si ha lungo tali assi ($i = 1, 2, 3$) è la seguente [21]:

$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad (2.15)$$

dove L_i è un certo fattore geometrico.

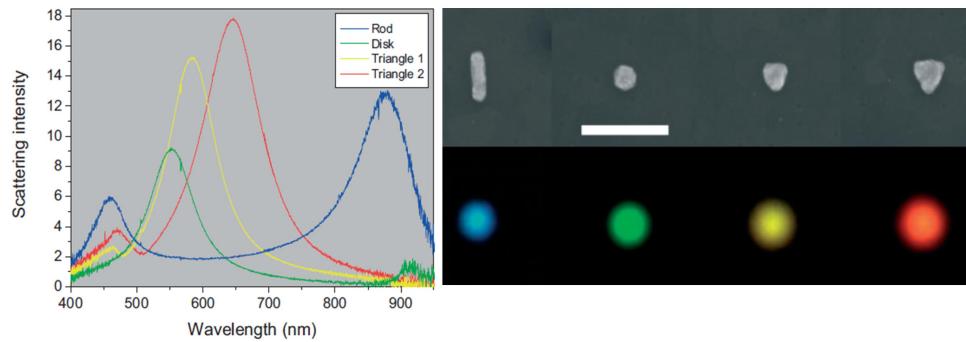


Figura 2.2. Spettro di dark-field (a sinistra), immagine al SEM (in alto a destra) e immagine in dark-field (in basso a destra) di diverse particelle metalliche. Da sinistra a destra le forme sono quelle di un bastoncino, un disco e due triangoli. Lo spessore delle particelle è di 30nm, mentre il substrato è di silice rivestita di ITO (Indium Tin Oxide). La barra della scala è di 300nm. *Immagine adattata da [24].*

Un caso particolare di ellissoidi è quello degli *sferoidi* ($a_2 = a_3$ oppure $a_1 = a_2$). Le nanoparticelle metalliche sferoidali esibiscono solo due distinte risonanze plasmoniche, corrispondenti ad oscillazioni dei propri elettroni di conduzione, rispettivamente lungo l’asse minore oppure quello maggiore. La risonanza dovuta ad oscillazioni lungo l’asse maggiore può mostrare un significativo red-shift spettrale in confronto a quella di una sfera dello stesso volume. Per cui si potrebbe ottenere una risonanza plasmonica di frequenza inferiore sfruttando particelle con un rapporto dimensioni più alto. Quest’ultimo rappresenta quindi un ulteriore fattore che influenza le proprietà dei LSPP. Naturalmente questa trattazione è valida nel limite in cui l’asse maggiore rimanga molto più piccolo della lunghezza d’onda dell’eccitazione [21].

Al crescere delle dimensioni delle particelle aumentano sia lo scattering che l’assorbimento. In particolare il primo diventa il contributo dominante all’estinzione ottica³ della nanostruttura. Ciò ha conseguenze sulla posizione e sull’ampiezza della risonanza dei LSPP. Per esempio, aumentando le dimensioni della sfera metallica da 10 nm a 90 nm si ha uno spostamento del picco di risonanza da 400 nm a 800 nm. Questi cambiamenti sono dovuti al modo in cui il campo di polarizzazione indotto dalle cariche di superficie è influenzato dall’ampiezza e dalla fase relativa del campo diffuso e di quello incidente. In aggiunta è necessario considerare la dispersione delle proprietà ottiche del materiale costituente le nanoparticelle, infatti uno spostamento della posizione del picco di risonanza implica che questa sia soggetta ad un differente smorzamento [24].

Dal punto di vista della modellazione, i calcoli effettuati in approssimazione quasi-statica forniscono dei risultati ragionevoli per particelle sferiche ed ellissoidali di dimensioni inferiori ai 100 nm illuminate con radiazione visibile o nel vicino infrarosso. Per particelle più grandi, per le quali tale approssimazione non è più giustificata a causa dei cambiamenti di fase del campo forzante lungo il volume della nanostruttura, è necessario ricorrere ad un rigoroso approccio elettrodinamico, sviluppato ad esempio nella **teoria di Mie** [21]. Tale approccio analitico non sarà trattato nel presente elaborato in quanto la struttura in esame sarà studiata attraverso una modellazione numerica che sarà introdotta nei prossimi paragrafi e i cui dettagli saranno approfonditi nei capitoli successivi.

Infine, un possibile stratagemma per allargare ulteriormente la gamma di modi risonanti localizzati a disposizione, è quello di far interagire due o più particelle separate da distanze molto piccole (dell’ordine dei 10 nm). L’accoppiamento tra i modi delle singole nanostrutture può portare ad effetti di ibridazione, ai quali corrisponde la formazione di modi ad alta e bassa energia con differenti distribuzioni del campo elettromagnetico. Nel caso di coppie di particelle si hanno due modi

³Si ricorda che in un problema di diffusione (o scattering), l’estinzione è pari alla somma di radiazione diffusa e radiazione assorbita.

ibridi che possono essere stimolati selettivamente scegliendo opportunamente la direzione di polarizzazione del campo incidente: in un caso essa è parallela all'asse che congiunge i centri delle nanostrutture, nell'altro è perpendicolare ad esso. La motivazione principale per studiare le coppie di particelle plasmoniche è che ci si aspetta un forte accrescimento del campo elettromagnetico nello spazio (gap) tra esse, così come è stato infatti dimostrato in diversi casi [24]. Sarà proprio questo il caso della nanostruttura studiata.

In particolare, per massimizzare gli effetti nonlineari, sarà necessario avere una struttura che sia risonante sia alla frequenza del campo fondamentale che a quella del campo dell'armonica generata, inoltre ci deve essere una sovrapposizione spaziale tra i modi risonanti. Quest'ultima condizione è equivalente a quella di *phase-matching* per i cristalli nonlineari ed è necessaria per garantire un efficiente trasferimento di energia dal campo fondamentale a quello generato [4].

Per comprendere meglio il primo aspetto, si consideri invece che, come mostrato nel paragrafo 2.1,

$$E(n\omega) \sim \chi^{(n)} E_{loc}^n(\omega),$$

dove $E(n\omega)$ è il campo dell' n -esima armonica generata, $E_{loc}^n(\omega)$ è il campo fondamentale locale nel posto in cui l'armonica è generata e $\chi^{(n)}$ è la suscettività nonlineare di ordine n . Nel caso di strutture plasmoniche il campo locale subisce un accrescimento che dipende dalla frequenza e dalla posizione. Esso può essere quantificato attraverso il fattore

$$L(\mathbf{r}, \omega) = \frac{E_{loc}(\mathbf{r}, \omega)}{E_0(\omega)},$$

dove $E_0(\omega)$ è il campo fondamentale incidente e \mathbf{r} definisce la posizione vicino o all'interno del metallo. Per cui, per il campo dell'armonica generata si ha

$$E(n\omega) \sim \chi^{(n)} \left(L(\mathbf{r}, \omega) E_0(\omega) \right)^n.$$

Se la nanostruttura è risonante anche alla frequenza dell'armonica generata, $E(n\omega)$ subirà un ulteriore accrescimento pari ad un fattore $L(\mathbf{r}, n\omega)$, per cui alla fine si avrà

$$E(n\omega) \sim \chi^{(n)} L(\mathbf{r}, n\omega) L^n(\mathbf{r}, \omega) E_0^n(\omega)^n. \quad (2.16)$$

Da quest'ultima relazione appare quindi chiaro perché la struttura debba essere caratterizzata da due modi risonanti al fine di avere un'efficiente generazione di armonica.

2.3 Introduzione alla Descrizione Idrodinamica

Dopo aver approfondito alcune nozioni fondamentali di ottica nonlineare e di plasmonica, quest’ultima sezione del capitolo è dedicata alla trattazione del modello teorico essenziale per la comprensione dell’analisi numerica sviluppata in seguito, il *modello idrodinamico*. In parte esso è già stato introdotto attraverso la descrizione del modello del plasma di elettroni liberi, il quale ne rappresenta una versione semplificata, in cui cioè, come anticipato, sono trascurati alcuni contributi molto importanti per la descrizione delle dinamiche dei portatori in superficie. Il contesto di applicabilità del Modello Idrodinamico è quindi lo stesso del modello appena citato: la descrizione delle proprietà ottiche di materiali con una elevata concentrazione di portatori liberi di carica. Una trattazione completa delle dinamiche di tali portatori attraverso un approccio quasi-classico può essere realizzata considerando un set di equazioni di tipo idrodinamico, le quali rappresentano il plasma di elettroni come un fluido di cariche, allo stesso modo del modello del plasma di elettroni liberi appunto. Le equazioni sono le seguenti [4]:

$$m(\dot{\mathbf{v}} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) + \gamma m \mathbf{v} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}) - \frac{\nabla p}{n}, \quad (2.17)$$

$$\dot{n} + \nabla \cdot (n \mathbf{v}) = 0. \quad (2.18)$$

La (2.17) e la (2.18) sono l'**equazione di Eulero** e l'**equazione di continuità** per il fluido di elettroni. Dove $n(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ sono le variabili idrodinamiche che rappresentano densità e velocità dei portatori, e ed m sono la carica e la massa effettiva dell’elettrone, γ è la rate di scattering dell’elettrone, \mathbf{E} e \mathbf{H} sono i campi elettrico e magnetico locali. Le derivate, indicate con un puntino sopra la variabile, sono rispetto al tempo.

Facendo caso al fatto che $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}}$, si può notare che la (2.17) coincide con la (2.9), cioè con l’equazione del moto del plasma di elettroni liberi, fatta eccezione per i termini che descrivono l’*accelerazione convettiva* $\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$, la *forza di Lorentz* $e \mathbf{v} \times \mathbf{H}$ e il termine di *pressione quantistica* $\frac{\nabla p}{n}$.

La descrizione idrodinamica è stata utilizzata per la prima volta negli anni cinquanta, quando è stata predetta l’esistenza dei plasmoni di superficie. Essa, nella sua formulazione completa, quella delle (2.17) e (2.18), permette di riprodurre le suscettività dei metalli lungo l’intero spettro di frequenze. L’approccio idrodinamico mesoscopico è integrabile con una modellazione elettromagnetica, dando così la possibilità di studiare sistemi elettromagnetici di larga scala aventi geometrie non banali. Questa opportunità non si ha nei modelli microscopici *ab initio*, i quali, seppur fornendo più risultati quantitativi, richiedono un grande dispendio di tempo e risorse computazionali a causa della complessità dei calcoli coinvolti e, per lo stesso motivo, hanno applicazioni limitate a sistemi spesso più piccoli di quelli analizzabili sperimentalmente. Il modello idrodinamico è stato quindi più volte

applicato per descrivere una grande varietà di fenomeni ottici di scala nanometrica che coinvolgono materiali con portatori liberi [4].

Volendo limitare l'applicazione della descrizione idrodinamica alle proprietà ottiche lineari, il termine di Lorentz e l'accelerazione convettiva possono essere trascurati essendo puramente nonlineari. Per quanto riguarda il termine di pressione quantistica invece, essa può essere calcolato nel contesto della *teoria di Thomas-Fermi* del gas ideale di fermioni, ottenendo la seguente espressione [26]:

$$p = \xi n(\mathbf{r}, t)^{5/3},$$

dove $\xi = (3\pi^3)^{2/3} \frac{\hbar^2}{5m}$. Anche il termine in esame è nonlineare, ma può essere linearizzato ed inserito nel modello per una descrizione completa delle proprietà ottiche lineari dei sistemi in esame. In particolare esso costituisce una *correzione nonlocale* al modello del plasma di elettroni liberi, permettendo così di descrivere adeguatamente le dinamiche di tali portatori anche in nanostrutture e nanoparticelle, in cui, a causa delle dimensioni estremamente ridotte del sistema, l'influenza della nonlocalità non è più trascurabile. In questi casi la funzione dielettrica diventa [26]:

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega - \beta^2\mathbf{k}^2}, \quad (2.19)$$

con $\beta = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{n_0^{2/3}}{m}} \xi$. Comunque, poiché il gas di portatori liberi è una vera e propria sorgente di nonlinearità ottiche, è proprio quest'ultimo il caso in cui il modello idrodinamico gioca un ruolo cruciale e in cui tutti i contributi devono essere considerati.

Attraverso la trattazione contenuta nella sezione 2.1.1 si è compreso il ruolo fondamentale nella descrizione dei fenomeni nonlineari della polarizzazione $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, la quale ha in sè tutte le informazioni relative alla risposta sia lineare che nonlineare del materiale ad una radiazione elettromagnetica, così come mostrato anche nella (2.6). A questo punto il passaggio essenziale è quindi quello di inserire la polarizzazione nelle equazioni del modello idrodinamico. Infatti così facendo si potrà connettere la risposta del materiale alle dinamiche dei portatori di carica liberi e descrivere di conseguenza le proprietà ottiche nonlineari del materiale in termini di variabili idrodinamiche. La polarizzazione può essere scritta in funzione di $n(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ attraverso la seguente relazione [4]:

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{J} = -env. \quad (2.20)$$

A partire dalla (2.20) è semplice ricavare \mathbf{v} in funzione della polarizzazione e sostituire nelle (2.17) e (2.18), ottenendo così le equazioni del modello idrodinamico nelle variabili $n(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$. A partire da tale sistema di due equazioni è poi possibile calcolare la polarizzazione nel caso specifico del processo nonlineare di interesse. Il

procedimento appena esposto sinteticamente, sarà trattato in dettaglio nel capitolo dedicato all’analisi delle proprietà nonlineari della struttura di interesse, quando esso sarà applicato per il calcolo della polarizzazione del secondo ordine quando si prende in considerazione la generazione di frequenza di differenza.

Nel caso di generazione di seconda armonica, un approccio perturbativo [5], come quello che sarà utilizzato in seguito, porta alle seguenti equazioni, la prima per la polarizzazione in corrispondenza del campo fondamentale \mathbf{P}_1 , l’altra per la seconda armonica \mathbf{P}_2 [11]:

$$\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P}_1) + (\omega^2 + i\omega\gamma)\mathbf{P}_1 = -\frac{n_0 e^2}{m} \mathbf{E}_1, \quad (2.21)$$

$$\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P}_2) + ((2\omega)^2 + i\omega\gamma)\mathbf{P}_2 = -\frac{n_0 e^2}{m} \mathbf{E}_2 + \mathbf{S}_2^{NL}. \quad (2.22)$$

in cui

$$\mathbf{S}_2^{NL} = \frac{e}{m} \mathbf{E}_1 (\nabla \cdot \mathbf{P}_1) + \frac{i\omega e}{m} \mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_1 - \frac{\omega^2}{n_0 e} [(\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_1 + (\mathbf{P}_1 \cdot \nabla) \mathbf{P}_1]$$

Le equazioni appena presentate sono valide nell’ipotesi in cui il campo fondamentale non sia modificato dall’armonica generata (approssimazione di pompa non svuotata) [11]. Esse, accoppiate con le due equazioni d’onda (una per ciascuna frequenza) permettono di definire il completo set di equazioni per il calcolo della risposta del materiale nel caso di generazione di seconda armonica. I termini contenenti β descrivono la risposta nonlocale sia per la prima che per la seconda armonica. La componente \mathbf{S}_2^{NL} include invece i contributi che fanno da sorgente nonlineare. Tra questi, quelli che contengono la divergenza della polarizzazione, $\nabla \cdot \mathbf{P}_1$, sono termini puramente di superficie [12], cioè che dipendono dal comportamento dei portatori di carica in una regione molto vicina all’interfaccia metallo-dielettrico, e, come si vedrà nel Capitolo 4, essi possono essere approssimati utilizzando correnti nonlineari effettive sulla superficie della nanoparticella [11][12].

2.4 Tecnica numerica

Per studiare le proprietà ottiche della struttura di interesse, dopo aver calcolato la polarizzazione nonlineare per mezzo del modello idrodinamico, è necessario risolvere un’equazione d’onda non omogenea come la (2.6). Dal punto di vista matematico, essa è un’equazione differenziale alle derivate parziali (Partial Derivatives Equation, PDE) e, considerata la complessità del problema in esame, non può essere risolta in forma chiusa. Di conseguenza si deve ricorrere a delle tecniche di modellazione numerica. In particolare, per il presente lavoro di tesi, si è fatto ricorso al *metodo degli elementi finiti* (*Finite Element Method, FEM*).

Esso permette la trattazione di un’ampia classe di PDE, compresi i problemi nonlineari, senza alcuna limitazione per quanto riguarda la geometria coinvolta. Tuttavia il metodo degli elementi finiti è una tecnica estremamente complessa e di non semplice implementazione. Una descrizione dettagliata di quest’ultima va ben oltre gli obiettivi del presente elaborato, per cui, in quanto segue, saranno presentate solo alcune nozioni fondamentali del metodo rimandando il lettore a manuali specializzati [29][30]. Questa scelta è motivata soprattutto dal fatto che non si è lavorato direttamente all’implementazione della matematica di base del metodo, ma si è invece condotto lo studio attraverso il software commerciale **COMSOL Multiphysics®**[28], il quale semplifica notevolmente l’impostazione numerica del problema.

2.4.1 Metodo degli Elementi Finiti

Il fine per cui è stato utilizzato il FEM è stato appena esposto, il prossimo passo è capire come esso permetta di risolvere le equazioni differenziali alle derivate parziali. I concetti chiave del metodo sono essenzialmente due:

- Riformulazione del problema differenziale in *forma debole*;
- Discretizzazione del dominio di integrazione.

Per comprendere il significato di quanto appena detto, si prenda in considerazione la (2.6) riscritta nel modo seguente:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \varepsilon_0 \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{P}^{\text{NL}} + \mathbf{P}^{(1)}),$$

e la si scriva come un problema differenziale

$$Lu = f \quad \text{in } \Omega, \tag{2.23a}$$

$$u|_{\partial\Omega} = 0, \tag{2.23b}$$

con $L = \nabla \times \nabla \times + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \varepsilon_0$ e $f = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{P}^{\text{NL}} + \mathbf{P}^{(1)})$ e dove Ω è un sottoinsieme aperto di \mathbb{R}^3 con contorno liscio $\partial\Omega$, mentre $u = \mathbf{E}$ è la funzione incognita.

Quella appena presentata è la *forma forte* del problema differenziale, dove, come sarà chiaro a breve, l’aggettivo si riferisce al vincolo di differenziabilità. Per riscrivere il problema nella forma debole, si moltiplichino entrambi i membri della (2.23) per una funzione arbitraria $\phi \in \mathbf{H}$ (dove \mathbf{H} è lo spazio di Hilbert), la cosiddetta *funzione peso*, e si integri lungo il dominio Ω :

$$\int_{\Omega} \phi L u d\mathbf{V} = \int_{\Omega} f \phi dV = a(u, \phi), \tag{2.24}$$

dove $a(u, \phi)$ è una forma bilineare simmetrica associata al problema.

Nel caso specifico del problema in esame, assumendo un andamento armonico del campo ($E = E_0 e^{-i\omega t}$), si ha

$$\int_{\Omega} \phi \left(\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - \mu_0 \varepsilon_0 \omega^2 \mathbf{E} \right) dV = \int_{\Omega} \phi \left(-\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{P}^{NL} + \mathbf{P}^{(1)}) \right) dV = a(\mathbf{E}, \phi). \quad (2.25)$$

Tenuto conto della formula di integrazione per parti

$$\int_{\Omega} (\nabla \times u) \cdot \phi dV = \int_{\Omega} u \cdot \nabla \times \phi dV - \int_{\partial\Omega} (u \times \hat{n}) \cdot \phi dS,$$

dove S è la superficie del dominio e \hat{n} la direzione perpendicolare ad essa, si ottiene:

$$\int_{\Omega} \left((\nabla \times \mathbf{E})(\nabla \times \phi) - \mu_0 \varepsilon_0 \omega^2 \mathbf{E} \cdot \phi \right) dV = \int_{\Omega} \phi \mu_0 \omega^2 (\mathbf{P}^{NL} + \mathbf{P}^{(1)}). \quad (2.26)$$

La (2.26) richiede che la funzione incognita sia differenziabile in maniera continua una sola volta, a differenza della (2.23), la quale ha una condizione più “forte”, cioè la funzione deve essere differenziabile in maniera continua due volte. Per questo motivo la (2.26) si dice *forma debole*. Questa formulazione del problema elettromagnetico è analoga a quella che è implementata in COMSOL⁴.

Si passerà adesso a descrivere l’altro aspetto essenziale del metodo degli elementi finiti, cioè il concetto stesso di “elementi finiti”. L’idea di base è che, se si divide il dominio in piccole parti, che sono appunto gli elementi, per le quali si è in grado di dare un’approssimazione di u , allora si è in grado di approssimare u per l’intera geometria, qualunque sia la forma di quest’ultima.

Infatti, la soluzione numerica al problema (2.24) si trova scegliendo un sotto-spazio $V_h \subset H$ e cercando una soluzione approssimata $\tilde{u}(r)$, dove r è una generica coordinata spaziale, che è una combinazione lineare di funzioni semplici $\phi_i(r)$:

$$\tilde{u}(r) = \sum u_i \phi_i(r)$$

. Le funzioni $\phi_i(r)$ sono chiamate *funzioni di forma* e costituiscono una base dello spazio funzionale V_h . La scelta della funzione tentativo \tilde{u} può essere determinante per la qualità dell’approssimazione, cioè un’ipotesi sbagliata potrebbe compromettere completamente l’approssimazione. In sistemi complessi, come la struttura plasmonica che sarà studiata, non è semplice individuare la funzione tentativo più adatta, per cui la scelta è semplificata suddividendo il dominio Ω in più *elementi*

⁴La differenza è solo nel modo in cui sono scritte alcune grandezze. Ad esempio $P^{(1)}$ è scritta come $\varepsilon_r E$ e portata a primo membro, in modo da separare il problema lineare da quello nonlineare.

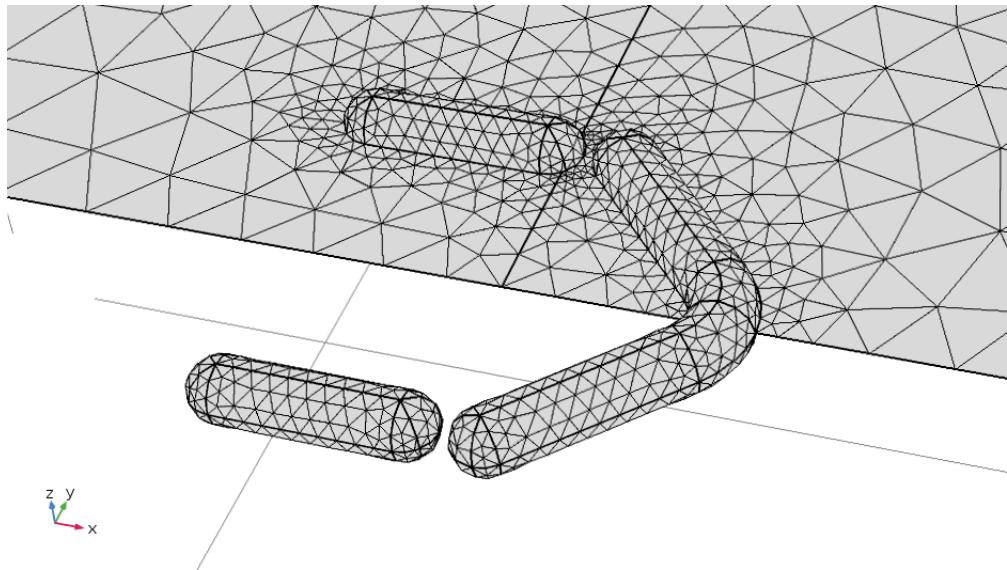


Figura 2.3. *Mesh* della struttura studiata.

(dei trinangoli nel caso 2D), e ipotizzando una funzione tentativo per ciascuno di essi. L'unione è la *mesh* (*rete*, *maglia*) del sistema. Un esempio di tale discretizzazione del dominio è mostrata in Figura 2.3, applicata alla struttura studiata nel presente elaborato.

La chiave del successo del FEM è proprio l'incredibile malleabilità della mesh, grazie proprio alla possibilità di discretizzare in maniera libera qualsiasi geometria. Infatti si ha l'opportunità di selezionare la dimensioni degli elementi in cui suddividere il dominio in base alle necessità richieste dalla geometria. Ad esempio, se si vuole studiare una struttura costituita da due lastre, si può fare in modo da avere una mesh molto fine in corrispondenza della loro interfaccia, simulando quindi una corrispondenza quasi perfetta, e considerando invece degli elementi più grossi nel resto della geometria al fine di ridurre il tempo computazionale. Quest'ultimo dipende infatti dal numero di elementi e, per questo motivo, il metodo può essere estremamente dispendioso in termini di tempo e memoria. Nonostante ciò alcuni algoritmi iterativi applicati al FEM permettono di risolvere complessi problemi elettromagnetici 3D con tempi di calcolo molto vantaggiosi rispetto ad altre tecniche numeriche.

Parte II

Progettazione e Analisi numerica della sorgente

Capitolo 3

Analisi Lineare

Nei precedenti capitoli sono state esposte le nozioni teoriche fondamentali per la comprensione del presente lavoro di ricerca, i cui dettagli saranno invece presentati a partire da questa sezione.

Prima di iniziare, è opportuno richiamare in sintesi alcuni concetti e rivedere il quadro generale dello studio. Come chiarito nell'introduzione, l'obiettivo delle ricerche condotte è l'analisi numerica di una sorgente plasmonica di coppie di fotoni correlati, generati attraverso **conversione parametrica spontanea (Spontaneous Parametric Down Conversion, SPDC)**. Tuttavia, non sarà studiato direttamente quest'ultimo processo, ma ci si occuperà del suo equivalente classico, **la generazione di frequenza di differenza (Difference Frequency Generation, DFG)**, sfruttando poi il legame tra i due processi che è stato dimostrato nella referenza [10] per stimare il numero di coppie che potrebbe essere possibile generare, con la stessa struttura, per mezzo di SPDC. Gran parte del lavoro è stata pertanto dedicata alla dimostrazione teorica di una sorgente plasmonica di frequenza di differenza, a partire dalla scelta della struttura più adatta, passando per la sua ottimizzazione, fino ad arrivare alla descrizione idrodinamica delle sue proprietà nonlineari, quest'ultima riportata nel prossimo capitolo.

3.1 Individuazione della struttura

I vantaggi dell'utilizzo dei modi plasmonici al fine di far emergere effetti ottici nonlineari, sono stati approfonditi nel capitolo 2 ed essi si concretizzano soprattutto nell'accrescimento localizzato del campo elettromagnetico. In particolare, dalla relazione (2.16) è emerso che, per rendere quanto più efficiente possibile l'amplificazione delle nonlinearità, risulta opportuno prendere in considerazione una struttura caratterizzata da più modi risonanti, in modo tale da avere un'amplificazione sia del campo fondamentale che di quello generato.

Per quanto riguarda la generazione di frequenza di differenza, le frequenze coinvolte sono tre, quella della pompa, quella del segnale stimolante e infine quella del segnale generato. In pratica però, se le ultime due sono uguali ($\omega_2 = \omega_3$) o se differiscono di una quantità molto piccola, i modi risonanti di interesse si riducono a due. Più precisamente, è necessario che la particella plasmonica sia risonante alla frequenza di pompaggio $\omega_1 = \omega_{Pump}$ e ad una frequenza pari alla metà di quest'ultima $\frac{\omega_{Pump}}{2}$. Infatti, scegliendo un segnale stimolante di frequenza $\omega_2 = \frac{\omega_{Pump}}{2} + \delta$, dove δ è una quantità molto piccola, tale cioè che la ω_2 cada comunque all'interno del picco di risonanza e sia quindi amplificata, si può ottenere un segnale generato di frequenza $\omega_3 = \frac{\omega_{Pump}}{2} - \delta$, che, per la stessa ragione, è anch'esso amplificato.

Per i motivi appena esposti, il primo criterio per la scelta della nanoparticella plasmonica adatta, è quindi che essa abbia *due modi risonanti*, una delle cui frequenze è la metà dell'altra. In aggiunta, come evidenziato sempre nel capitolo 2, affinché ci sia un efficiente trasferimento di energia tra i modi, essi devono essere *spazialmente sovrapposti*.

Infine, il terzo criterio è legato alla possibilità di avere un processo nonlineare del secondo ordine in un oggetto metallico. Infatti, nel precedente capitolo è stato mostrato che in un mezzo centrosimmetrico come un metallo, al fine di avere una suscettività nonlineare del secondo ordine che non sia nulla, ci deve essere una *rottura della simmetria spaziale* sia a livello microscopico, permessa dalle dimensioni finite della struttura, ma anche a livello macroscopico. Pertanto la nanoparticella dovrà avere una forma tale da garantire una simile rottura.

Come anticipato, al momento della redazione del presente elaborato, sembra che in letteratura non ci siano esempi, né teorici né sperimentali, di nanostrutture plasmoniche per la generazione di frequenza di differenza. Tuttavia, i criteri di scelta appena esposti coincidono con quelli che si dovrebbero adottare nel caso di generazione di seconda armonica (Second Harmonic Generation, SHG), con la sola differenza che per la SHG l'obiettivo è ottenere un segnale ad una frequenza doppia di quella fondamentale. In ogni caso il rapporto in frequenza tra i modi non cambia, per cui strutture utilizzate ai fini della SHG, delle quali al contrario esistono numerosi esempi, possono essere sfruttate anche per la DFG.

A tal proposito, nell'introduzione si è già accennato alla struttura di Figura 3.1, per la quale è stata dimostrata sperimentalmente una generazione di seconda armonica notevolmente intensa, grazie proprio al soddisfacimento dei criteri sopra riportati [7].

Il dispositivo in questione lavora nel vicino infrarosso (NIR) ed è costituito da due nanoantenne di oro, una a "V", caratterizzata da più risonanze plasmoniche, e un bastoncino (*rod*), strettamente accoppiati attraverso un gap molto piccolo (circa 17 nm). Quando è isolata, l'antenna a forma di V ha due modi principali, V_1 e V_2 , che possono essere facilmente modificati variando l'angolo tra i bracci, il loro spessore e/o la loro lunghezza. D'altra parte, i gradi di libertà disponibili per delle ottimali sintonizzazione e sovrapposizione spaziale dei modi, possono essere

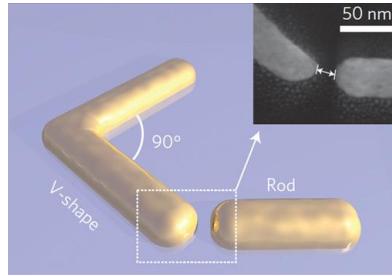


Figura 3.1. Schema della nanostruttura per la generazione efficiente di seconda armonica. Nel riquadro: immagine al SEM del gap tra V e bastoncino. *Immagine adattata da [7].*

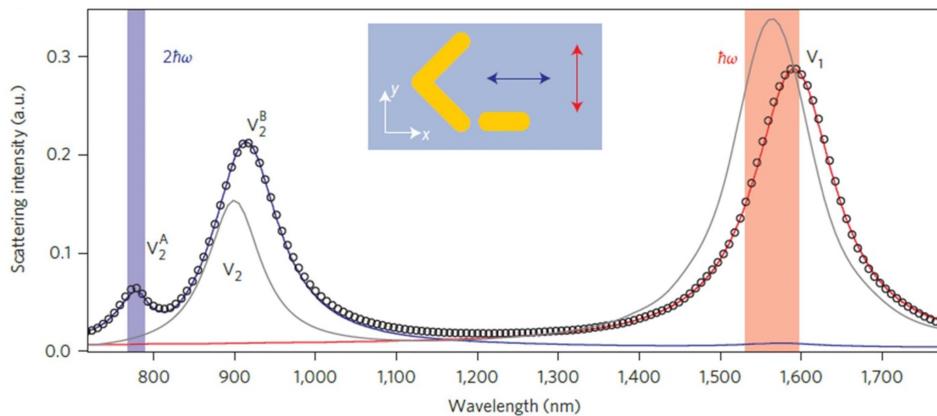


Figura 3.2. (In alto) Spettro di scattering dell'antenna a V isolata (curva grigia) e dell'antenna accoppiata (cerchietti neri) illuminate con luce non polarizzata. Le curve blu e rossa rappresentano invece lo spettro di scattering dell'antenna accoppiata quando è illuminata con luce di polarizzazione rispettivamente parallela e ortogonale all'asse longitudinale del bastoncino. Lo spettro della struttura accoppiata mostra una pronunciata sovrapposizione contemporaneamente con il laser di pompaggio (fascia rossa) e con l'attesa seconda armonica (fascia blu) in corrispondenza rispettivamente dei modi V_1 e V_2^A . *Immagine adattata da [7].*

ulteriormente accresciuti proprio accoppiando la V alla nanoantenna a forma di bastoncino. Grazie all'accoppiamento, sintonizzando il modo longitudinale al primo ordine del rod con il modo V_2 (quello alla lunghezza d'onda inferiore) della V, si verifica un'ibridazione e si formano due nuovi modi, uno di legame (V_2^B) e uno di antilegame (V_2^A). Come sarà più chiaro tra poco, una proprietà interessante di questi modi ibridi è che, attraverso la modifica della geometria del rod, il controllo delle loro proprietà spettrali può essere effettuato in maniera quasi indipendente da quello del modo V_1 , il quale è definito solo dalle caratteristiche della V. L'elevata flessibilità del dispositivo in termini di sintonizzazione permette di gestire facilmente

la sovrapposizione tra il modo V_1 e la frequenza di eccitazione ω , così come dà la possibilità di far sì che il modo V_2^A sia risonante a 2ω , la frequenza di generazione di seconda armonica. Allo stesso tempo, dalla mappa del campo locale mostrata in Figura 3.3, è possibile evincere come nella struttura sia garantita anche un'eccellente sovrapposizione spaziale dei modi [7].

Ai fini dell'ottimizzazione del suo spettro di risonanza, l'aspetto molto vantaggioso della struttura appena vista, è quindi che, una volta fissato il gap, modificando la lunghezza del bastoncino e lasciando invariate le dimensioni della V, la risonanza plasmonica coincidente con il modo V_2^A cambia, mentre l'altra, il modo V_1 è solo debolmente perturbato. Vale il viceversa, cioè se, al contrario, la geometria del bastoncino è fissa, ma cambia quella della V [7]. Infine, a quanto considerato, si aggiunge la possibilità di rottura macroscopica della simmetria spaziale, che è permessa dalle caratteristiche geometriche della nanoantenna.

Da quanto appena visto, appare quindi chiaro perché quest'ultima sia stata scelta come ideale candidata per la realizzazione degli obiettivi del presente studio. La sola differenza, in termini di geometria complessiva, tra la struttura su cui sono state condotte le analisi numeriche di questo lavoro di tesi e quella di Figura 3.1, è che, nella prima, l'antenna a "V" è accoppiata a due bastoncini, uno per ciascun braccio. Si ritiene infatti che, al fine di avere una suscettività nonlineare del secondo ordine diversa da zero, sia sufficiente una rottura della simmetria su un solo asse dell'antenna e non su entrambi gli assi, come si ha invece nel caso della presenza di un solo rod. Ci si aspetta inoltre che l'accoppiamento con due bastoncini possa portare un aggiuntivo accrescimento dell'efficienza complessiva del processo nonlineare, grazie in particolare alla presenza di due regioni di gap, che, come si vede dalla Figura 3.3, è la regione della nanoantenna in cui si ha il campo locale più intenso. Infine, come si vedrà tra poco, lo studio numerico della struttura con due bastoncini può essere notevolmente semplificato, dal punto di vista delle risorse computazionali, sfruttando proprio la sua simmetria assiale.

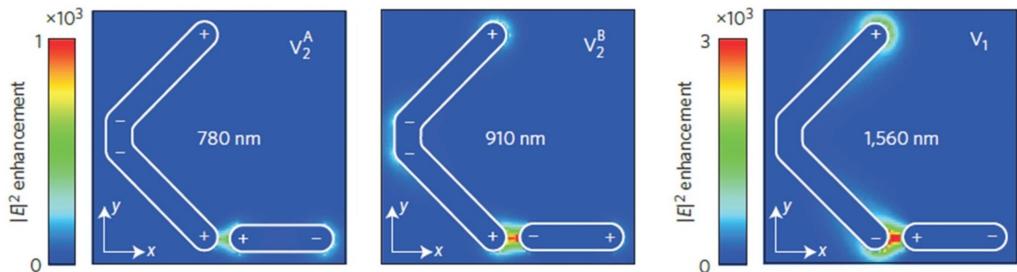


Figura 3.3. Campo locale e distribuzione di carica in corrispondenza delle principali risonanze. Immagine adattata da [7].

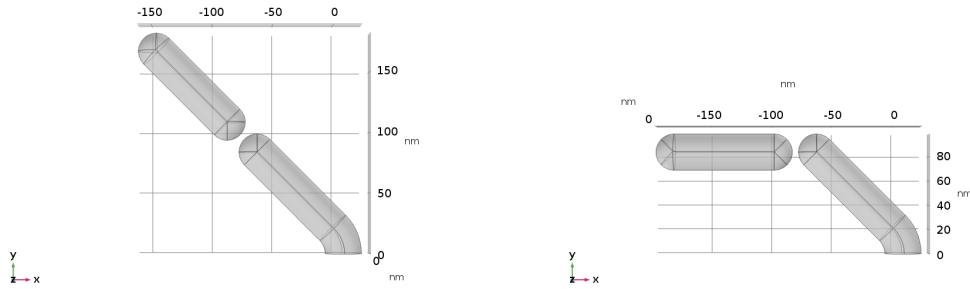


Figura 3.4. Struttura simulata. (*a sinistra*) Il bastoncino è allineato al braccio della V. (*a destra*) Il bastoncino è parallelo all'asse di simmetria della V. Grazie alla simmetria assiale della nanoantenna, è possibile simularne le proprietà ottiche lineari prendendo in considerazione solo metà struttura e applicando opportune condizioni di simmetria al contorno. In questo modo il tempo di calcolo si riduce sensibilmente.

3.2 Ottimizzazione della geometria

La prima parte del lavoro è stata dedicata all'analisi delle proprietà ottiche lineari della struttura in funzione dei parametri geometrici che ne condizionano i modi risonanti. L'obiettivo di questa fase è stato l'individuazione dei valori adatti di questi parametri affinché la nanoantenna avesse due modi risonanti, uno ad una lunghezza d'onda di circa 780 nm e l'altro ad una lunghezza d'onda doppia, cioè circa 1560 nm. Questo soprattutto per avere un confronto con lo spettro della struttura di riferimento, che infatti presenta picchi di risonanza a tali lunghezze d'onda, le quali oltretutto sono interessanti per diverse applicazioni [7].

La struttura considerata è una nanoantenna di oro depositata su un substrato di vetro. I parametri di interesse sono l'angolo di apertura della V (θ), il raggio di una qualunque sezione radiale della struttura (R), la lunghezza dei bracci della stessa (l_1), la lunghezza del bastoncino (l_2) e la distanza tra braccio della V e bastoncino (Gap). L'angolo di apertura è stato fissato a $\theta = 90^\circ$, studiando lo spettro di estinzione della nanoantenna in funzione di l_1 , l_2 , Gap ed R.

L'analisi delle proprietà lineari della nanoantenna è stata condotta studiandone le proprietà di diffusione della luce, in particolare si è presa in considerazione l'efficienza di estinzione in funzione della lunghezza d'onda.

Le prime simulazioni in COMSOL sono state condotte scegliendo i seguenti insiemi di valori per i parametri geometrici:

$$l_1 = (20, 60, 100, 140, 180, 220) \text{ nm},$$

$$l_2 = (10, 50, 90, 130) \text{ nm},$$

$$Gap = (10, 20, 30, 40, 50) \text{ nm},$$

e studiando lo spettro di estinzione di tutte le loro possibili combinazioni, con lo spessore della struttura fissato a $2R = 60 \text{ nm}$ e la luce incidente polarizzata in direzione parallela all'asse y . L'intervallo di lunghezze d'onda considerato è tra i 400 e 1800 nm. La struttura simulata è quella a sinistra in Figura 3.4. La scelta del rod in posizione inclinata rispetto alla direzione di polarizzazione è stata fatta per provare a mettere in evidenza entrambi i modi risonanti della struttura senza ricorrere ad una polarizzazione diagonale. Infatti ci si aspetta, data la natura dipolare della risonanza del rod, che il modo ad esso collegato non sia stimolato quando la polarizzazione della luce incidente è proprio perpendicolare ad esso. Questo aspetto si può evincere dalla curva rossa in Figura 3.2, la quale presenta appunto un solo picco, quello legato alla V, poiché in quel caso la polarizzazione lungo y è perpendicolare al rod.

Questo primo gruppo di simulazioni ha permesso di valutare qualitativamente l'andamento della posizione dei picchi di risonanza, che sono, come atteso, risultati essere due nonostante la polarizzazione y , in funzione dei diversi parametri. A partire dai questi dati sono emersi due aspetti principali:

- L'intensità dei picchi cresce al diminuire del gap;
- Risulta necessario concentrarsi su valori di l_1 ed l_2 tra gli 80 e i 130 nm, perché, per dimensioni al di fuori di questo intervallo, le posizioni dei picchi si allontanano troppo dalle lunghezze d'onda alle quali si è interessati.

Per un secondo gruppo di simulazioni sono quindi stati scelti i seguenti valori dei parametri in esame:

$$l_1 = (100, 110, 120, 130) \text{ nm},$$

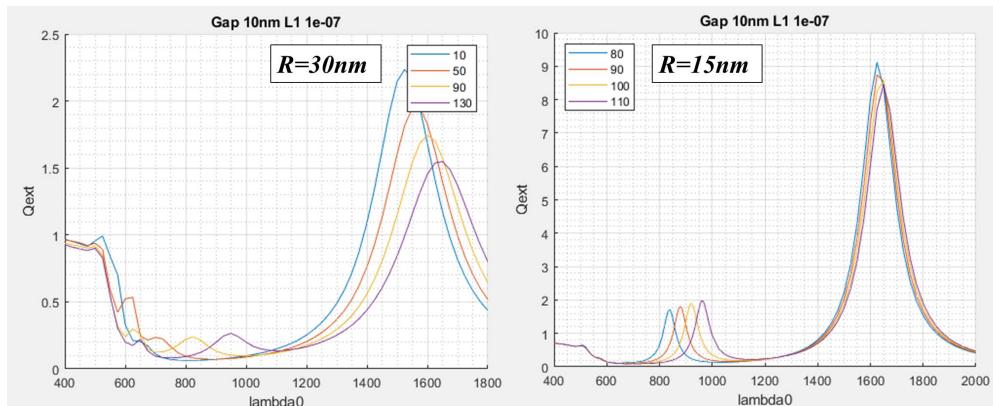


Figura 3.5. Efficienza di estinzione in funzione della lunghezza d'onda di strutture con differenti spessori: $R=30 \text{ nm}$ (a sinistra) ed $R=15 \text{ nm}$ (a destra). $\text{Gap} = 10 \text{ nm}$ e $l_1 = 100 \text{ nm}$ in entrambi i casi. I valori di l_2 sono invece riportati nella legenda.

$$l_2 = (80, 80, 100, 110) \text{ nm},$$

$$Gap = (5, 10, 15) \text{ nm},$$

ed è stato ridotto lo spessore della struttura a $2R=30$ nm, per renderlo confrontabile con quello dell'articolo di riferimento (di circa 30 nm [7]). L'intervallo di lunghezze d'onda è tra 400 e 2000 nm. La polarizzazione della luce incidente è anche qui parallela all'asse y. In questo caso la valutazione qualitativa dell'andamento dei picchi ha portato alle seguenti osservazioni:

- Ancora una volta l'intensità dei picchi cresce al diminuire del gap;
- Come è possibile osservare in Figura 3.5, dove è riportato il confronto tra gli spettri di strutture con $Gap = 10$ nm, $l_1 = 100$ nm ed l_2 variabile all'incirca nello stesso intervallo, ma spessore della struttura differente, la riduzione di quest'ultimo comporta un sensibile incremento dell'intensità dei picchi di estinzione;
- Sempre nella stessa figura, si vede che il cambio di spessore non ha condizionato sensibilmente la posizione dei picchi di risonanza.

Le simulazioni sono state ripetute nel caso di luce incidente polarizzata lungo l'asse x, con risultati analoghi per quanto riguarda il gap.

Per quanto visto, si è quindi deciso di procedere fissando $Gap = 5$ nm ed $R = 15$ nm, cioè limitando lo studio parametrico a l_1 ed l_2 . In ogni caso, prima di descrivere l'ultima parte dello studio lineare e mostrare il risultato ottenuto, è interessante confrontare quello che succede ai picchi di risonanza nelle due configurazioni di Figura 3.5, a parità di parametri geometrici e per due distinte direzioni di polarizzazione della luce incidente. I relativi grafici sono riportati in Tabella 3.2.

Come previsto, quando la luce incidente è polarizzata lungo y, se il bastoncino non è perpendicolare a tale direzione, nello spettro di estinzione della struttura si possono osservare un picco a circa 850 nm, probabilmente collegato al rod, e un altro a circa 1800 nm, che si suppone essere il modo V_2 dell'articolo di riferimento. Infatti, quando il bastoncino è perpendicolare a y, il primo picco scompare e si osserva uno spettro analogo a quello della curva rossa in Figura 3.2.

Passando agli spettri nel caso di luce incidente polarizzata lungo x, nella situazione in cui il rod è parallelo allo stesso asse, si osserva una curva analoga a quella blu in Figura 3.2, con il picco a 850 nm che sembrerebbe coincidere con il modo ibrido V_1^A e un secondo massimo a circa 1000 nm, che, con lo stesso ragionamento, dovrebbe essere il secondo modo ibrido V_1^B . Quando il bastoncino non è parallelo a x lo spettro è lo stesso, ma l'intensità del modo V_1^A si riduce sensibilmente, circostanza che non sorprende considerato che il modo dipolare del rod in questo caso non è parallelo alla polarizzazione della luce incidente. Infine, in entrambi i casi appena visti il picco a 1800 nm è assente, confermando ciò che si vede in Figura 3.2.

Quanto appena osservato sembrerebbe confermare l’ipotesi in base alla quale sono state effettuate le simulazioni con il bastoncino non parallelo all’asse x, cioè la possibilità di osservare l’andamento della posizione di entrambi i picchi di interesse, senza dover necessariamente effettuare una serie di simulazioni con polarizzazione y e un’altra con polarizzazione x. Questa necessità è dovuta al fatto che in COMSOL si è simulata solo metà struttura, sfruttando le proprietà di simmetria assiale della stessa. Tale opportunità è infatti subordinata all’utilizzo di adeguate condizioni al contorno, le quali però non permettono di usare come segnale incidente un’onda piana polarizzata in diagonale senza compromettere la correttezza del risultato.

Nella fase finale dell’ottimizzazione si è comunque deciso di occuparsi solo della configurazione con il bastoncino parallelo all’asse x e di effettuare due studi separati. Il primo usando luce polarizzata lungo y per ottimizzare la posizione del modo V_2 , l’altro con polarizzazione x al fine di lavorare sulla risonanza V_1^A . Tutto ciò con lo scopo di compiere uno studio direttamente confrontabile con l’articolo di riferimento. Il tempo computazionale in questo caso è stato ridotto limitando l’intervallo di lunghezze d’onda in cui è stata valutata l’efficienza di estinzione.

L’ultima serie di simulazioni ha portato all’individuazione di $l_1 = 88,6 \text{ nm}$, $l_2 = 82,8 \text{ nm}$, $\text{Gap} = 5 \text{ nm}$ ed $R = 15 \text{ nm}$ come valori definitivi per i parametri geometrici della struttura su cui effettuare l’analisi nonlineare. Gli spettri ottenuti sono quelli in Figura 3.6.

Come si può osservare, il modo V_2 (nel grafico in alto, per polarizzazione y) si ha per $\lambda \approx 1570 \text{ nm}$, mentre i modi ibridi (in basso, per polarizzazione x) si hanno per $\lambda \approx 785 \text{ nm}$ (V_1^A) e $\lambda \approx 930 \text{ nm}$ (V_1^B). Il modo V_1^A è quindi risonante ad una lunghezza d’onda pari alla metà di quella del modo V_2 . Inoltre i valori ottenuti sono molto vicini a quelli cercati, pertanto l’ottimizzazione della struttura può considerarsi conclusa con successo, tuttavia con le dovute precauzioni legate al fatto di aver simulato metà struttura.

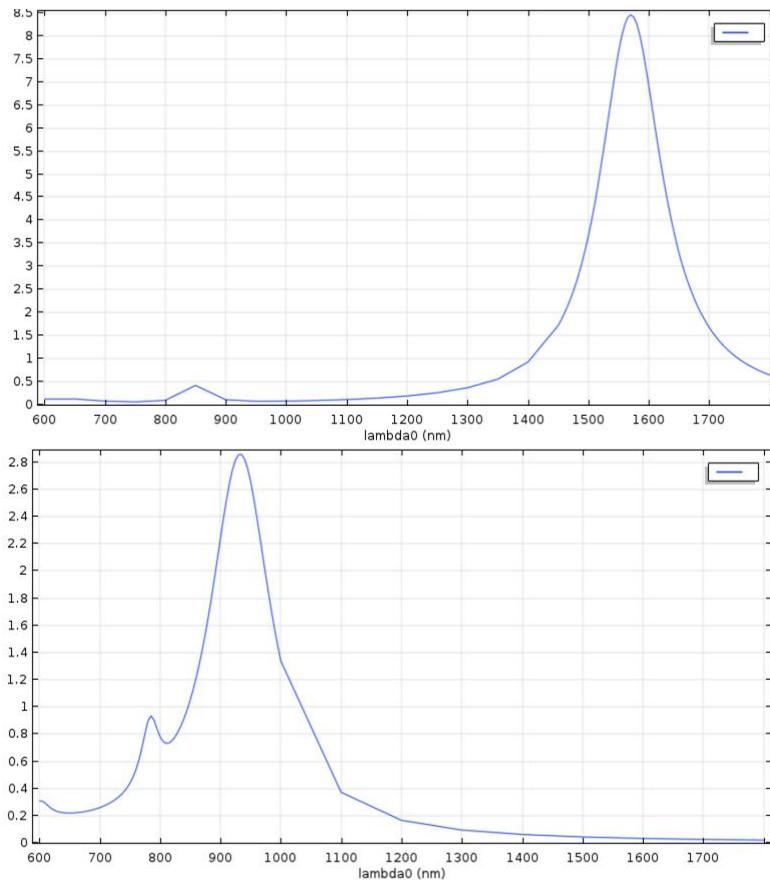


Figura 3.6. Spettri di estinzione della struttura definitiva nel caso di luce incidente polarizzata lungo y (in alto) e lungo x (in basso).

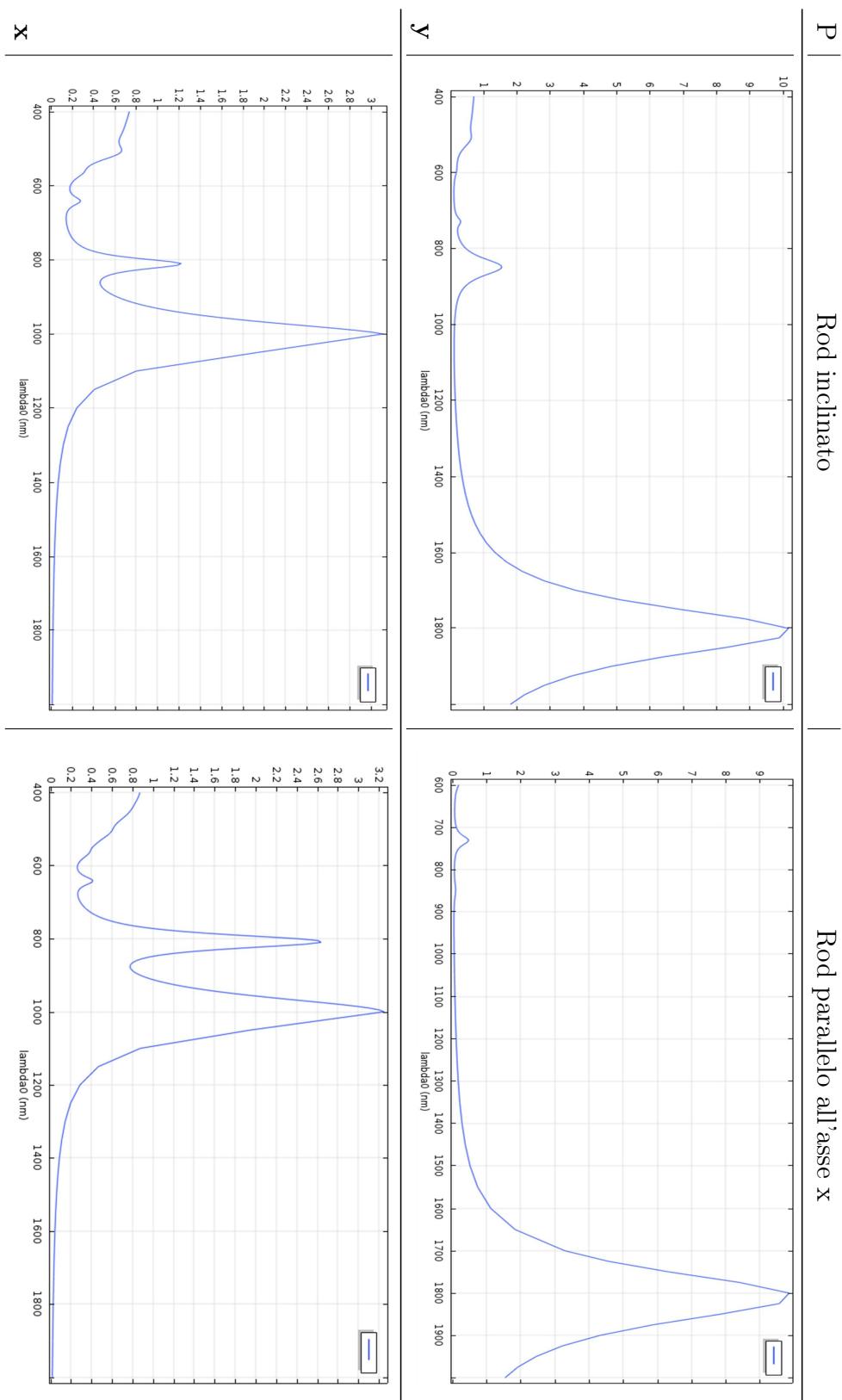


Tabella 3.1. Confronto tra gli spettri di estinzione della nanoantenna per le due distinte configurazioni di Figura 3.4. Con **P** è stata indicata la direzione di polarizzazione dell'onda piana incidente, mentre i grafici riportano l'efficienza di estinzione in funzione della lunghezza d'onda. I parametri geometrici sono gli stessi in tutte le configurazioni.

Capitolo 4

Analisi Nonlineare

4.1 Descrizione idrodinamica della DFG

Il punto di partenza per la descrizione idrodinamica della generazione di frequenza di differenza sono naturalmente le equazioni fondamentali del *modello idrodinamico*, introdotte nel Capitolo 2,

$$m(\dot{\mathbf{v}} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) + \gamma m \mathbf{v} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}) - \frac{\nabla p}{n}, \quad (4.1)$$

$$\dot{n} + \nabla \cdot (n\mathbf{v}) = 0, \quad (4.2)$$

e il legame tra polarizzazione e variabili idrodinamiche:

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{J} = -env. \quad (4.3)$$

Dalla (4.3) si ottiene facilmente:

$$\mathbf{v} = -\frac{\dot{\mathbf{P}}}{en} \Rightarrow \dot{\mathbf{v}} = -\frac{\ddot{\mathbf{P}}}{en} + \frac{\dot{n}}{en^2} \dot{\mathbf{P}}, \quad (4.4)$$

dove si ricordi che le derivate sono rispetto al tempo.

Prima di procedere, si prendano in considerazione le equazioni (2.21) ed (2.22), introdotte alla fine del Capitolo 2 a proposito della generazione di seconda armonica. In entrambe l'effetto della pressione quantistica sui vettori di polarizzazione \mathbf{P}_1 e \mathbf{P}_2 è un contributo nonlocale del tipo $\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P})$. Solitamente esso diventa importante in una regione dello spessore di circa $0,1 \text{ nm}$ in prossimità della superficie del metallo, dove le interazioni elettrone-elettrone dominano le sorgenti nonlineari di superficie. Mentre, all'interno del metallo, nella regione di bulk, la pressione quantistica contribuisce in maniera poco rilevante alla polarizzazione [5]. In ogni caso, nella (2.22) il contributo nonlocale non condiziona l'ammontare di armonica generata, per cui può essere tranquillamente trascurato [5]. Lo stesso non si può

fare nella (2.21) e in aggiunta l'efficienza di generazione di seconda armonica dipende fortemente dal comportamento di \mathbf{P}_1 sulla superficie metallica, dove l'impatto della pressione quantistica può essere critico [5].

Comunque, è stato mostrato che, nel limite in cui $\beta \rightarrow 0$, il totale di energia convertita in seconda armonica tende ad un valore asintotico e che, per tipici valori di β (dell'ordine di $10^6 m/s$), l'energia reale convertita differisce non più del 3% da tale valore asintotico[11][12]. Di conseguenza, l'esplorazione del limite $\beta \rightarrow 0$ sembra essere una buona strada da seguire per ottenere una soluzione approssimata del problema senza dover ricorrere a una complessa equazione nonlocale.

Le considerazioni appena viste hanno carattere generale per i processi nonlineari del secondo ordine. Pertanto, una volta ottenute le equazioni per la generazione di frequenza di differenza, sarà ricercata una soluzione approssimata nell'ipotesi in cui β tenda a zero, seguendo l'approccio delle referenze [11][12], il quale sarà applicato nel prossimo paragrafo. Appare dunque ragionevole trascurare sin da subito il contributo legato alla pressione quantistica, per cui, in quanto segue, $\frac{\nabla p}{n}$ nell'equazione di Eulero sarà posto uguale a zero.

Considerando l'ipotesi appena fatta e sostituendo le espressioni di v e della sua derivata contenute nella (4.4) all'interno della (4.1), si ha:

$$m\left(-\frac{\ddot{\mathbf{P}}}{en} + \frac{\dot{n}}{en^2}\dot{\mathbf{P}} + \left(-\frac{\dot{\mathbf{P}}}{en}\right) \cdot \nabla \left(-\frac{\dot{\mathbf{P}}}{en}\right)\right) + \gamma m\left(-\frac{\dot{\mathbf{P}}}{en}\right) = -e\left(\mathbf{E} + \left(-\frac{\dot{\mathbf{P}}}{en}\right) \times \mathbf{H}\right).$$

Mettendo in ordine i coefficienti poi:

$$-\ddot{\mathbf{P}} + \frac{\dot{n}}{n}\dot{\mathbf{P}} + (\dot{\mathbf{P}} \cdot \nabla)\left(\frac{\dot{\mathbf{P}}}{en}\right) - \gamma\dot{\mathbf{P}} = -\frac{e^2 n}{m}\mathbf{E} + \frac{e}{m}\dot{\mathbf{P}} \times \mathbf{H}. \quad (4.5)$$

Analogamente, sostituendo la (4.4) nella (4.2):

$$e\dot{n} = \nabla \cdot \dot{\mathbf{P}} \Rightarrow \dot{n} = \frac{1}{e}\nabla \cdot \dot{\mathbf{P}}. \quad (4.6)$$

Per il calcolo della risposta del materiale nel caso di generazione di frequenza di differenza, si seguirà un approccio analogo a quello che si applica per la generazione di seconda armonica nel caso di intensità di illuminazione relativamente debole. Si tratta di una descrizione perturbativa ed è, come anticipato, la stessa che ha portato alla (2.21) e alla (2.22). Più in dettaglio, per risolvere le equazioni del modello idrodinamico quando le condizioni di illuminazione sono quelle appena presentate, è ragionevole ipotizzare che ci siano delle piccole correzioni nonlineari alle variabili idrodinamiche. Nel caso di andamento armonico della radiazione incidente ($\mathbf{E} = E_0 e^{-i\omega t}$), queste ultime possono quindi essere riscritte nel modo seguente [5]:

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 + n_1(\mathbf{r})e^{-i\omega_1 t} + n_2(\mathbf{r})e^{-i\omega_2 t} + c.c. + ..., \quad (4.7a)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = v_1(\mathbf{r})e^{-i\omega_1 t} + v_2(\mathbf{r})e^{-i\omega_2 t} + c.c. + ..., \quad (4.7b)$$

dove n_0 è la densità di carica d'equilibrio, cioè non perturbata, in assenza di un campo esterno applicato, mentre $n_u(\mathbf{r})$ e $v_u(\mathbf{r})$ ($u=1,2,\dots$) sono le correzioni perturbative alla densità di carica e alla velocità, rispettivamente, che compaiono a causa dei contributi nonlineari del modello idrodinamico [4].

A tal proposito, se si integra la (4.6) rispetto al tempo si ottiene

$$n = n_0 + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{P}. \quad (4.8)$$

Per quanto visto, nella (4.8) la quantità $\delta n = \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{P}$ può essere considerata come una correzione perturbativa alla densità di carica d'equilibrio. Tuttavia, in strutture metalliche, questa correzione è almeno otto ordini di grandezza più piccola di n_0 [27]. Risulta quindi legittimo ipotizzare $\frac{1}{en_0} \nabla \cdot \mathbf{P} \ll 1$ per cui:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0 + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{P}} = \frac{1}{n_0} \left(1 + \frac{1}{en_0} \nabla \cdot \mathbf{P} \right)^{-1} \simeq \frac{1}{n_0}. \quad (4.9)$$

Pertanto, sostituendo la (4.8) e la (4.9) nella (4.5) si ottiene

$$-\ddot{\mathbf{P}} + \frac{1}{en_0} (\nabla \cdot \dot{\mathbf{P}}) \dot{\mathbf{P}} + (\dot{\mathbf{P}} \cdot \nabla) \left(\frac{\dot{\mathbf{P}}}{en_0} \right) - \gamma \dot{\mathbf{P}} = -\frac{e^2}{m} \left(n_0 + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{P} \right) \mathbf{E} + \frac{e}{m} \dot{\mathbf{P}} \times \mathbf{H},$$

che, riordinando porta a

$$-\ddot{\mathbf{P}} + \frac{1}{en_0} (\nabla \cdot \dot{\mathbf{P}} + \dot{\mathbf{P}} \cdot \nabla) \dot{\mathbf{P}} - \gamma \dot{\mathbf{P}} = -\frac{e^2}{m} \left(n_0 + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{P} \right) \mathbf{E} + \frac{e}{m} \dot{\mathbf{P}} \times \mathbf{H}. \quad (4.10)$$

A questo punto è necessario considerare che le correzioni perturbative della variabili idrodinamiche si traducono in analoghe modificazioni della polarizzazione \mathbf{P} e, conseguentemente, dei campi elettrico e magnetico locali [4].

Nel processo di interesse, il segnale in ingresso è costituito dal campo elettrico fondamentale $\mathbf{E}(\omega_1)$ e da quello stimolante $\mathbf{E}(\omega_2)$, che si suppongono entrambi armonici. Inoltre, si assume $E(\omega_1) \gg E(\omega_2)$ e ci si aspetta che quest'ultima ipotesi porti ad un segnale generato $E(\omega_3 = \omega_1 - \omega_2) \ll E(\omega_1)$.

Limitando l'approssimazione perturbativa al secondo ordine, si possono quindi scrivere i seguenti sviluppi:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_1(\mathbf{r}) e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{P}_2(\mathbf{r}) e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{P}_3(\mathbf{r}) e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (4.11a)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3(\mathbf{r}) e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (4.11b)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_1(\mathbf{r}) e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{H}_2(\mathbf{r}) e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{H}_3(\mathbf{r}) e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (4.11c)$$

dove, per ciascuno di essi, ogni termine rappresenta un contributo perturbativo alla rispettiva grandezza, nell'ipotesi già riportata di andamento armonico dei campi.

Dalla (4.11a) è semplice poi ottenere le derivate rispetto al tempo della polarizzazione:

$$\dot{\mathbf{P}} = -i\omega_1 \mathbf{P}_1 e^{-i\omega_1 t} - i\omega_2 \mathbf{P}_2 e^{-i\omega_2 t} - i\omega_3 \mathbf{P}_3 e^{-i\omega_3 t} - c.c., \quad (4.12a)$$

$$\ddot{\mathbf{P}} = -\omega_1^2 \mathbf{P}_1 e^{-i\omega_1 t} - \omega_2^2 \mathbf{P}_2 e^{-i\omega_2 t} - \omega_3^2 \mathbf{P}_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c.. \quad (4.12b)$$

Si hanno ora a disposizione tutti gli elementi per ricavare delle espressioni analoghe alle (2.21) e (2.22) nel caso di generazione di frequenza di differenza. Il prossimo passo è sostituire le (4.11) e le (4.12) nella (4.10), ma, così facendo, in diversi casi si dovranno poi affrontare dei prodotti, tenuto conto anche dei complessi coniugati, tra polinomi a 6 termini, i quali hanno come risultato un polinomio a 36 termini, comunque riducibili a 18 scrivendo i complessi coniugati in notazione sintetica. Tuttavia, come sarà mostrato a breve, il calcolo può essere sensibilmente semplificato con opportune considerazioni.

I polinomi ai quali si è accenato, differiscono solo per i coefficienti dei vari esponenziali, che però sono gli stessi in tutti i casi, per cui uno qualsiasi dei prodotti 6×6 può essere schematizzato come segue, prendendo in considerazione solo gli esponenziali. Questi permettono infatti di analizzare la natura fisica del termine corrispondente e capire se può essere trascurato o meno.

| | $e^{-i\omega_1 t}$ | $e^{-i\omega_2 t}$ | $e^{-i\omega_3 t}$ | $e^{i\omega_1 t}$ | $e^{i\omega_2 t}$ | $e^{i\omega_3 t}$ |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $e^{-i\omega_1 t}$ | $-2\omega_1$ | $-(\omega_1 + \omega_2)$ | $-(\omega_1 + \omega_3)$ | 0 | $-(\omega_1 - \omega_2)$ | $-(\omega_1 - \omega_3)$ |
| $e^{-i\omega_2 t}$ | $-(\omega_1 + \omega_2)$ | $-2\omega_2$ | $-(\omega_2 + \omega_3)$ | $(\omega_1 - \omega_2)$ | 0 | $-(\omega_2 - \omega_3)$ |
| $e^{-i\omega_3 t}$ | $-(\omega_1 + \omega_3)$ | $-(\omega_2 + \omega_3)$ | $-2\omega_3$ | $(\omega_1 - \omega_3)$ | $(\omega_2 - \omega_3)$ | 0 |
| $e^{i\omega_1 t}$ | 0 | $(\omega_1 - \omega_2)$ | $(\omega_1 - \omega_3)$ | $2\omega_1$ | $(\omega_1 + \omega_2)$ | $(\omega_1 + \omega_3)$ |
| $e^{i\omega_2 t}$ | $-(\omega_1 - \omega_2)$ | 0 | $(\omega_2 - \omega_3)$ | $(\omega_1 + \omega_2)$ | $2\omega_2$ | $(\omega_2 + \omega_3)$ |
| $e^{i\omega_3 t}$ | $-(\omega_1 - \omega_3)$ | $-(\omega_2 - \omega_3)$ | 0 | $(\omega_1 + \omega_3)$ | $(\omega_2 + \omega_3)$ | $2\omega_3$ |

(4.13)

In ciascuna cella della tabella, è riportato l'esponente del termine che si ottiene facendo il prodotto tra gli esponenziali evidenziati in grassetto. Naturalmente tutti i termini devono essere moltiplicati per l'unità immaginaria e per il tempo, che non sono stati esplicitati al fine di alleggerire la notazione.

Quelli colorati in rosso corrispondono a processi di generazione di una frequenza di somma (SFG). Tra questi, quelli che coinvolgono la frequenza fondamentale ω_1 e una delle altre due, possono non essere presi in considerazione perché coinvolgono una frequenza $\omega_{4j} = \omega_1 + \omega_j$ (con $j = 2, 3$) per la quale non sono verificate le condizioni di conversione efficiente di armonica, ovvero non c'è alcun modo risonante a tale frequenza. Lo stesso si può dire per la SHG (termini in azzurro) a partire da ω_1 . Per quanto riguarda invece la SFG tra ω_2 e ω_3 , pur essendoci il modo fondamentale che è risonante alla somma delle loro frequenze (cioè ω_1), tale processo è trascurabile data la bassa intensità di entrambi i segnali. Un ragionamento analogo porta

poi ad escludere i restanti termini di generazione di seconda armonica. Gli zeri corrispondono invece a rettificazione ottica, la quale si può non considerare in quanto, come visto precedentemente, non portano alla generazione di un'onda elettromagnetica, ma ad un segnale elettrico statico. Infine, gli esponenti corrispondenti a DFG tra ω_2 e ω_3 (in arancione), si trascurano sia perché la loro differenza, nel caso in esame, è praticamente zero, e coincidono quindi con un termine di rettificazione ottica, sia per gli stessi motivi per cui non sono state considerate SHG e SFG che coinvolgono tali frequenze.

In conclusione, rimangono solo i termini che prevedono generazione di frequenza di differenza tra ω_1 , la frequenza di pompaggio, e una delle altre due, poiché, come visto nel precedente capitolo, scegliendo $\omega_2 = \frac{\omega_P}{2} + \delta$ (con δ molto piccolo) si può fare in modo che la struttura sia risonante per $\omega_1 - \omega_2$ e per $\omega_1 - \omega_3$. Alla fine quindi, da 18, i termini si riducono a 4:

$$(A_1 A_2^*), (A_2^* A_1), (A_1 A_3^*), (A_1^* A_2) + c.c.$$

dove A rappresenta una qualsiasi delle grandezze $(\mathbf{P}, \dot{\mathbf{P}}, \ddot{\mathbf{P}}, \mathbf{E}, \mathbf{H})$.

Tenuto conto di quanto detto, sostituendo le (4.11) e le (4.12) nella (4.10) si possono ora calcolare in maniera semplificata i prodotti del tipo appena descritto.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{en_0} (\nabla \cdot \dot{\mathbf{P}} + \dot{\mathbf{P}} \cdot \nabla) \dot{\mathbf{P}} = \\ & = \frac{\omega_1 \omega_2}{en_0} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_2^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_2^*) \mathbf{P}_1 + (\mathbf{P}_1 \cdot \nabla) \mathbf{P}_2^* + (\mathbf{P}_2^* \cdot \nabla) \mathbf{P}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \\ & + \frac{\omega_1 \omega_3}{en_0} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_3^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_3^*) \mathbf{P}_1 + (\mathbf{P}_1 \cdot \nabla) \mathbf{P}_3^* + (\mathbf{P}_3^* \cdot \nabla) \mathbf{P}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_3)t} + \\ & + c.c., \end{aligned} \quad (4.14a)$$

$$\begin{aligned} & -\frac{e^2}{m} (n_0 + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{P}) \mathbf{E} = -\frac{e^2}{m} n_0 \mathbf{E} - \frac{e}{m} (\nabla \cdot \mathbf{P}) \mathbf{E} = \\ & -\frac{e}{m} \left(en_0 (\mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t}) \right. \\ & + ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{E}_2^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_2^*) \mathbf{E}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \\ & \left. + ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{E}_3^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_3^*) \mathbf{E}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_3)t} \right) + c.c., \end{aligned} \quad (4.14b)$$

$$\begin{aligned} & \frac{e}{m} \dot{\mathbf{P}} \times \mathbf{H} = -\frac{e}{m} i\omega_1 (\mathbf{P}_1 \times \mathbf{H}_2^* + \mathbf{P}_2^* \times \mathbf{H}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \\ & -\frac{e}{m} i\omega_1 (\mathbf{P}_1 \times \mathbf{H}_3^* + \mathbf{P}_3^* \times \mathbf{H}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_3)t} + c.c.. \end{aligned} \quad (4.14c)$$

Poi, sostituendo le (4.12) e le (4.14) nella (4.10) si ottiene:

$$\begin{aligned}
 & \omega_1^2 \mathbf{P}_1 e^{-i\omega_1 t} + \omega_2^2 \mathbf{P}_2 e^{-i\omega_2 t} + \omega_3^2 \mathbf{P}_3 e^{-i\omega_3 t} + \\
 & + \frac{\omega_1 \omega_2}{en_0} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_2^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_2^*) \mathbf{P}_1 + (\mathbf{P}_1 \cdot \nabla) \mathbf{P}_2^* + (\mathbf{P}_2^* \cdot \nabla) \mathbf{P}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \\
 & + \frac{\omega_1 \omega_3}{en_0} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_3^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_3^*) \mathbf{P}_1 + (\mathbf{P}_1 \cdot \nabla) \mathbf{P}_3^* + (\mathbf{P}_3^* \cdot \nabla) \mathbf{P}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_3)t} + \\
 & + \gamma (i\omega_1 \mathbf{P}_1 e^{-i\omega_1 t} + i\omega_2 \mathbf{P}_2 e^{-i\omega_2 t} + i\omega_3 \mathbf{P}_3 e^{-i\omega_3 t}) = \\
 & = -\frac{e^2}{m} n_0 (\mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t}) + \\
 & - \frac{e}{m} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{E}_2^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_2^*) \mathbf{E}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \\
 & - \frac{e}{m} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{E}_3^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_3^*) \mathbf{E}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_3)t} + \\
 & - \frac{e}{m} i\omega_1 (\mathbf{P}_1 \times \mathbf{H}_2^* + \mathbf{P}_2^* \times \mathbf{H}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \\
 & - \frac{e}{m} i\omega_1 (\mathbf{P}_1 \times \mathbf{H}_3^* + \mathbf{P}_3^* \times \mathbf{H}_1) e^{-i(\omega_1 - \omega_3)t} + c.c..
 \end{aligned}$$

Infine, considerando che $\omega_1 - \omega_2 = \omega_3$ e $\omega_1 - \omega_3 = \omega_2$ e confrontando i termini aventi come fattor comune lo stesso esponenziale, si ottengono le seguenti equazioni:

$$(\omega_1^2 + i\gamma\omega_1) \mathbf{P}_1 = -\frac{e^2 n_0}{m} \mathbf{E}_1, \quad (4.15a)$$

$$(\omega_2^2 + i\gamma\omega_2) \mathbf{P}_2 = -\frac{e^2 n_0}{m} \mathbf{E}_2 + \mathbf{S}_{NL}^{(\omega_2)} \quad (4.15b)$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{S}_{NL}^{\omega_2} = & -\frac{e}{m} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{E}_3^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_3^*) \mathbf{E}_1) - \frac{i\omega_1 e}{m} (\mathbf{P}_1 \times \mathbf{H}_3^* + \mathbf{P}_3^* \times \mathbf{H}_1) + \\
 & + \frac{\omega_1 \omega_3}{en_0} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_3^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_3^*) \mathbf{P}_1 + (\mathbf{P}_1 \cdot \nabla) \mathbf{P}_3^* + (\mathbf{P}_3^* \cdot \nabla) \mathbf{P}_1),
 \end{aligned}$$

$$(\omega_3^2 + i\gamma\omega_3) \mathbf{P}_3 = -\frac{e^2 n_0}{m} n_0 \mathbf{E}_3 + \mathbf{S}_{NL}^{(\omega_3)} \quad (4.15c)$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{S}_{NL}^{\omega_3} = & -\frac{e}{m} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{E}_2^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_2^*) \mathbf{E}_1) - \frac{i\omega_1 e}{m} (\mathbf{P}_1 \times \mathbf{H}_2^* + \mathbf{P}_2^* \times \mathbf{H}_1) + \\
 & + \frac{\omega_1 \omega_2}{en_0} ((\nabla \cdot \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_2^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_2^*) \mathbf{P}_1 + (\mathbf{P}_1 \cdot \nabla) \mathbf{P}_2^* + (\mathbf{P}_2^* \cdot \nabla) \mathbf{P}_1).
 \end{aligned}$$

Le (4.15), valide anche qui nell'ipotesi di pompa non svuotata, rappresentano le equazioni per la descrizione idrodinamica della polarizzazione nel caso di generazione di frequenza di differenza. Esse, accoppiate alle equazioni d'onda relative al campo fondamentale, a quello stimolato e al segnale generato, possono essere risolte numericamente in COMSOL, sostituendo le espressioni della polarizzazione direttamente in un'equazione della stesso tipo della (2.26).

In ogni caso, sia la (4.15b), connessa al campo stimolante, che la (4.15c), riguardante invece il segnale generato, contengono, come nel caso della generazione di seconda armonica, dei termini che fanno da sorgente nonlineare, indicati sinteticamente con, rispettivamente, $S_{NL}^{\omega_2}$ e $S_{NL}^{\omega_3}$. Come accennato alla fine del Capitolo 2, i termini contenenti la divergenza della polarizzazione, ovvero quelli di Coulomb e la metà di quelli convettivi sono puramente di superficie [12], cioè sono pressocchè nulli nel volume e cambiano rapidamente in prossimità della superficie. I contributi del tipo $(\mathbf{P} \cdot \nabla)\mathbf{P}$ sono invece sia di superficie che di volume, mentre quello di Lorentz è puramente di volume [12]. Il comportamento dei termini di superficie è dovuto al fatto che la densità di carica indotta, pari appunto alla divergenza della polarizzazione, è zero nella regione di bulk, ma cambia rapidamente vicino alla superficie del metallo [11]. Come anticipato, tali contributi saranno riscritti come delle densità di corrente nonlineari di superficie effettive. Il calcolo di tali correnti sarà mostrato nel prossimo paragrafo.

4.2 Calcolo dei contributi di superficie

Osservando la (4.15b) e la (4.15c), si può notare che esse sono perfettamente simmetriche e accoppiate, cioè la polarizzazione \mathbf{P}_2 dipende dalle grandezze relative al segnale generato e viceversa. Inoltre entrambe sono in funzione del campo fondamentale. Di conseguenza, il calcolo sarà svolto solo per i contributi di superficie della (4.15b), in quanto il risultato per la (4.15c) sarà lo stesso con gli indici 2 e 3 invertiti.

Si considerino quindi i contributi di superficie della (4.15b)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_2^S = & -\frac{e}{m(\omega_2^2 + i\gamma\omega_2)}((\nabla \cdot \mathbf{P}_1)\mathbf{E}_3^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_3^*)\mathbf{E}_1) + \\ & + \frac{\omega_1\omega_3}{en_0(\omega_2^2 + i\gamma\omega_2)}((\nabla \cdot \mathbf{P}_1)\mathbf{P}_3^* + (\nabla \cdot \mathbf{P}_3^*)\mathbf{P}_1 + (\mathbf{P}_1 \cdot \nabla)\mathbf{P}_3^* + (\mathbf{P}_3^* \cdot \nabla)\mathbf{P}_1)), \end{aligned} \quad (4.16)$$

e si prenda come regione in cui valutare le proprietà di superficie, uno strato molto sottile di spessore l molto più piccolo delle dimensioni della nanostruttura. Si definisca poi ξ come la direzione perpendicolare all’interfaccia metallo-dielettrico e si ipotizzi che $\xi = 0$ sia al confine tra bulk e superficie, mentre $\xi = l$ sia all’interfaccia tra i due mezzi.

Nella regione considerata, la componente parallela della polarizzazione è praticamente costante, $P(\xi)^\parallel \simeq P(0)$, mentre quella normale può invece essere parametrizzata nel modo seguente:

$$P^\perp(\xi) = P_b^\perp \sigma(\xi),$$

dove con il pedice il pedice b si è indicato il valore di bulk e $\sigma(\xi)$ è una funzione che varia molto rapidamente tra $\sigma(0) = 1$ e $\sigma(l) = 0$. In questo modo la polarizzazione

perpendicolare si annulla all’interfaccia tra metallo e dielettrico e cresce fino al valore di bulk muovendosi lungo la direzione ξ .

Per il campo elettrico vale lo stesso ragionamento a proposito della componente parallela. Quella perpendicolare può invece essere scritta in modo tale che vari tra il valore di bulk per $\xi = 0$ e quello del campo esterno per $\xi = l$:

$$E^\perp = E_b^\perp \zeta_3(\xi),$$

anche qui si è indicato con il pedice b il valore di bulk, mentre $\zeta(\xi)$ è una funzione tale che $\zeta(0) = 1$ e $\zeta(l) = \frac{E_o^\perp}{E_b^\perp}$, dove il pedice o (out) si riferisce al campo esterno.

La notazione esplicita per il segnale fondamentale e per quello generato è la seguente:

$$\mathbf{P}_1 = \begin{pmatrix} P_1^{\parallel} \\ P_{1,b}^{\perp} \sigma_1(\xi) \end{pmatrix}; \mathbf{P}_3 = \begin{pmatrix} P_3^{\parallel} \\ P_{3,b}^{\perp} \sigma_3(\xi) \end{pmatrix}; \mathbf{E}_1 = \begin{pmatrix} E_1^{\parallel} \\ E_{1,b}^{\perp} \zeta_1(\xi) \end{pmatrix}; \mathbf{E}_3 = \begin{pmatrix} E_3^{\parallel} \\ E_{3,b}^{\perp} \zeta_3(\xi) \end{pmatrix}, \quad (4.17)$$

dove

$$\sigma_1(0) = \sigma_3(0) = \zeta_1(0) = \zeta_3(0) = 1,$$

$$\sigma_1(l) = \sigma_3(l) = 0,$$

$$\zeta_1(l) = \frac{E_{1,o}^\perp}{E_{1,b}^\perp}; \zeta_3(l) = \frac{E_{3,o}^\perp}{E_{3,b}^\perp}.$$

Inoltre, considerato che la componente parallela della polarizzazione è costante si ottiene facilmente che, in entrambi i casi:

$$(\nabla \cdot \mathbf{P}) = P_b^\perp \sigma'. \quad (4.18)$$

A questo punto, sostituendo le (4.17) e la (4.18) nella (4.16), si ottengono i contributi superficiali alla polarizzazione, distinti nelle due componenti parallela e perpendicola:

$$\begin{aligned} P_2^{\parallel S} = & -\frac{1}{\omega_2^2 + i\gamma\omega_2} \left(\frac{e}{m} (P_{1,b}^{\perp} \sigma_1' E_3^{\parallel *} + P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3' E_1^{\parallel}) + \right. \\ & \left. + \frac{\omega_1 \omega_3}{en_0} (P_{1,b}^{\perp} \sigma_1' P_3^{\parallel *} + P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3' P_1^{\parallel} + P_{1,b}^{\perp} \sigma_1' P_3^{\parallel *} + P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3' P_1^{\parallel}) \right), \end{aligned} \quad (4.19a)$$

$$\begin{aligned} P_2^{\perp S} = & -\frac{1}{\omega_2^2 + i\gamma\omega_2} \left(\frac{e}{m} (P_{1,b}^{\perp} \sigma_1' E_{3,b}^{\perp *} \zeta_3 + P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3' E_{1,b}^{\perp} \zeta_1) + \right. \\ & \left. + \frac{\omega_1 \omega_3}{en_0} (P_{1,b}^{\perp} \sigma_1' P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3 + P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3' P_{1,b}^{\perp} \sigma_1 + P_{1,b}^{\perp} \sigma_1' P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3 + P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3' P_{1,b}^{\perp} \sigma_1) \right). \end{aligned} \quad (4.19b)$$

Che possono essere riscritte come:

$$\begin{aligned} P_2^{\parallel S} = & -\frac{1}{\omega_2^2 + i\gamma\omega_2} \left(\frac{e}{m} (P_{1,b}^\perp E_3^{\parallel *} \sigma_1' + P_{3,b}^{\perp *} E_1^\parallel \sigma_3') + \right. \\ & \left. + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} (P_{1,b}^\perp P_3^{\parallel *} \sigma_1' + P_{3,b}^{\perp *} P_1^\parallel \sigma_3') \right), \end{aligned} \quad (4.20a)$$

$$\begin{aligned} P_2^{\perp S} = & -\frac{1}{\omega_2^2 + i\gamma\omega_2} \left(\frac{e}{m} (P_{1,b}^\perp \sigma_1' E_{3,b}^{\perp *} \zeta_3 + P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3' E_{1,b}^\perp \zeta_1) + \right. \\ & \left. + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} P_{1,b}^\perp P_{3,b}^{\perp *} (\sigma_1' \sigma_3 + \sigma_3' \sigma_1) \right). \end{aligned} \quad (4.20b)$$

Tenuto conto dei valori di $\sigma(\xi)$ per $\xi = 0, l$, si prendano ora in considerazione i seguenti integrali:

$$\int_0^l \sigma_1' d\xi = \int_0^l \sigma_3' d\xi = -1, \quad (4.21a)$$

$$\int_0^l (\sigma_1' \sigma_3 + \sigma_3' \sigma_1) d\xi = \int_0^l (\sigma_1 \sigma_3)' d\xi = -1. \quad (4.21b)$$

Inoltre, considerato che $\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho$ e che la componente parallela del campo elettrico è costante, si ha:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \Rightarrow -\varepsilon_0 E_b^\perp \zeta' = P_b^\perp \sigma'.$$

Da cui:

$$\begin{aligned} & P_{1,b}^\perp \sigma_1' E_{3,b}^{\perp *} \zeta_3 + P_{3,b}^{\perp *} \sigma_3' E_{1,b}^\perp \zeta_1 = \\ & = -\varepsilon_0 E_{1,b}^\perp \zeta_1' E_{3,b}^{\perp *} \zeta_3 - \varepsilon_0 E_{3,b}^{\perp *} \zeta_3' E_{1,b}^\perp \zeta_1 = -\varepsilon_0 E_{1,b}^\perp E_{3,b}^{\perp *} (\zeta_1' \zeta_3 + \zeta_3' \zeta_1). \end{aligned} \quad (4.22)$$

L'integrale tra 0 ed 1 della (4.22) è allora:

$$\begin{aligned} & -\varepsilon_0 E_{1,b}^\perp E_{3,b}^{\perp *} \int_0^l (\zeta_1' \zeta_3 + \zeta_3' \zeta_1) d\xi = -\varepsilon_0 E_{1,b}^\perp E_{3,b}^{\perp *} \int_0^l (\zeta_1 \zeta_3)' d\xi = \\ & = -\varepsilon_0 E_{1,b}^\perp E_{3,b}^{\perp *} \left(1 - \frac{E_{1,o}^\perp}{E_{1,b}^\perp} \frac{E_{3,o}^{\perp *}}{E_{3,b}^\perp} \right) = -(\varepsilon_0 E_{1,b}^\perp E_{3,b}^{\perp *} - E_{1,o}^\perp E_{3,o}^{\perp *}). \end{aligned} \quad (4.23)$$

L’obiettivo per il quale è stata rivolta l’attenzione a tali integrali, è quello di calcolare le densità di corrente di superficie nonlineari effettive, ciascuna definita in questo modo:

$$K_{NL} = i\omega \int_{\xi=0}^{\xi=l} P^S d\xi, \quad (4.24)$$

Applicando la definizione (4.24) e sostituendo le (4.21) e la (4.23) nelle (4.20), si ottiene:

$$\begin{aligned} K_{NL2}^{\parallel} &= i\omega_2 \int_{\xi=0}^{\xi=l} P_2^{\parallel S} d\xi = \\ &= -\frac{i\omega_2}{\omega_2^2 + i\gamma\omega_2} \left(\frac{e}{m} \int_0^l (P_{1,b}^{\perp} E_3^{\parallel *} \sigma_1' + P_{3,b}^{\perp *} E_1^{\parallel} \sigma_3') d\xi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} \int_0^l (P_{1,b}^{\perp} P_3^{\parallel *} \sigma_1' + P_{3,b}^{\perp *} P_1^{\parallel} \sigma_3') d\xi \right) \\ &= -\frac{i\omega_2}{\omega_2^2 + i\gamma\omega_2} \left(\frac{e}{m} (-P_{1,b}^{\perp} E_3^{\parallel *} - P_{3,b}^{\perp *} E_1^{\parallel}) + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} (-P_{1,b}^{\perp} P_3^{\parallel *} - P_{3,b}^{\perp *} P_1^{\parallel}) \right), \end{aligned} \quad (4.25a)$$

$$\begin{aligned} K_{NL2}^{\perp} &= i\omega_2 \int_{\xi=0}^{\xi=l} P_2^{\perp S} d\xi = \\ &= -\frac{i\omega_2}{\omega_2^2 + i\gamma\omega_2} \left(\frac{e}{m} \int_0^l -\varepsilon_0 E_{1,b}^{\perp} E_{3,b}^{\perp *} (\zeta_1' \zeta_3 + \zeta_3' \zeta_1) d\xi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} \int_0^l P_{1,b}^{\perp} P_{3,b}^{\perp *} (\sigma_1' \sigma_3 + \sigma_3' \sigma_1) d\xi \right) \\ &= -\frac{i\omega_2}{\omega_2^2 + i\gamma\omega_2} \left(-\frac{e}{m} \varepsilon_0 (E_{1,b}^{\perp} E_{3,b}^{\perp *} - E_{1,o}^{\perp} E_{3,o}^{\perp *}) - \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} P_{1,b}^{\perp} P_{3,b}^{\perp *} \right). \end{aligned} \quad (4.25b)$$

Quindi:

$$K_{NL2}^{\parallel} = \frac{i}{\omega_2 + i\gamma} \left(\frac{e}{m} (P_{1,b}^{\perp} E_3^{\parallel *} + P_{3,b}^{\perp *} E_1^{\parallel}) + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} (P_{1,b}^{\perp} P_3^{\parallel *} + P_{3,b}^{\perp *} P_1^{\parallel}) \right), \quad (4.26a)$$

$$K_{NL2}^\perp = \frac{i}{\omega_2 + i\gamma} \left(\frac{e}{m} \varepsilon_0 (E_{1,b}^\perp E_{3,b}^{\perp*} - E_{1,o}^\perp E_{3,o}^{\perp*}) + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} P_{1,b}^\perp P_{3,b}^{\perp*} \right). \quad (4.26b)$$

Infine, la densità di corrente effettiva totale è allora:

$$\begin{aligned} K_{NL2} &= \hat{\mathbf{t}} K_{NL2}^\parallel + \hat{\mathbf{n}} K_{NL2}^\perp = \\ &= \frac{i}{\omega_2 + i\gamma} \left(\hat{\mathbf{t}} \left(\frac{e}{m} (P_{1,b}^\perp E_3^{\parallel*} + P_{3,b}^{\perp*} E_1^\parallel) + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} (P_{1,b}^\perp P_3^{\parallel*} + P_{3,b}^{\perp*} P_1^\parallel) \right) + \right. \\ &\quad \left. + \hat{\mathbf{n}} \left(\frac{e}{m} \varepsilon_0 (E_{1,b}^\perp E_{3,b}^{\perp*} - E_{1,o}^\perp E_{3,o}^{\perp*}) + \frac{2\omega_1\omega_3}{en_0} P_{1,b}^\perp P_{3,b}^{\perp*} \right) \right), \end{aligned} \quad (4.27)$$

dove $\hat{\mathbf{t}}$ e $\hat{\mathbf{n}}$ sono i versori, rispettivamente, parallelo e perpendicolare alla superficie.

Allo stesso modo, come anticipato, per \mathbf{P}_3 si avrà

$$\begin{aligned} K_{NL3} &= \hat{\mathbf{t}} K_{NL3}^\parallel + \hat{\mathbf{n}} K_{NL3}^\perp = \\ &= \frac{i}{\omega_3 + i\gamma} \left(\hat{\mathbf{t}} \left(\frac{e}{m} (P_{1,b}^\perp E_2^{\parallel*} + P_{2,b}^{\perp*} E_1^\parallel) + \frac{2\omega_1\omega_2}{en_0} (P_{1,b}^\perp P_2^{\parallel*} + P_{2,b}^{\perp*} P_1^\parallel) \right) + \right. \\ &\quad \left. + \hat{\mathbf{n}} \left(\frac{e}{m} \varepsilon_0 (E_{1,b}^\perp E_{2,b}^{\perp*} - E_{1,o}^\perp E_{2,o}^{\perp*}) + \frac{2\omega_1\omega_2}{en_0} P_{1,b}^\perp P_{2,b}^{\perp*} \right) \right). \end{aligned} \quad (4.28)$$

4.3 Risultato delle simulazioni numeriche

Si hanno ora a disposizione tutti gli strumenti teorici per svolgere le simulazioni numeriche nonlineari in COMSOL. La qualità della nanostruttura come sorgente di frequenza di differenza è stata studiata simulando lo spettro diffusione della stessa al variare della lunghezza d'onda del segnale stimolante. Per la scelta dell'intervallo di lunghezze d'onda più adatto si è fatto riferimento alla parte in alto di Figura 3.6, in particolare le potenze diffuse in corrispondenza della frequenza di seed e di quella generata, sono state valutate per un insieme di valori nell'intorno del picco a 1570 nm, quello a frequenza $\omega_1/2$, come chiarito in precedenza. I dati sulla potenza diffusa, W_{sca}^{DFG} , normalizzati al valore più alto, sono riportati in Figura 4.1. Nella stessa figura, l'altra curva si riferisce invece alla potenza di estinzione del segnale di seed W_{ext}^S .

Come si può osservare, la potenza diffusa del segnale generato, raggiunge un massimo in corrispondenza di una lunghezza d'onda molto vicina a quella del picco di risonanza. In termini quantitativi, tra i punti riportati, con un'intensità della pompa $I_0^{Pump} = 50 \text{ MW/cm}^2$ e del seed $I_0^S = 1 \text{ kW/cm}^2$, il valore più alto si ha per $\lambda = 1584 \text{ nm}$ ed è:

$$W_{sca}^{DFG} = 8,3 \times 10^{-15} \text{ W.}$$

Nelle Figure 4.3 e 4.4 si possono osservare i campi del segnale stimolante e di quello fondamentale per il più alto dei valori di λ_S riportati. Si può vedere come,

in entrambi i casi, ci sia un forte accrescimento del campo locale nella regione di gap. Una differenza tra le due figure è invece che, il modo risonante alla frequenza fondamentale, coinvolge in maniera sensibile anche il bastontoncino, essendo, così come è stato spiegato in precedenza, un modo ibrido.

Si chiuderà ora il lavoro, provando a stimare, con i dati ottenuti, l'efficienza di conversione parametrica spontanea della struttura studiata. Come anticipato nell'introduzione, Liscidini e Sipe nel 2013 [10], hanno dimostrato che esiste un legame diretto tra il processo di generazione di frequenza di differenza e quello di conversione parametrica spontanea, cioè, conoscendo l'efficienza di conversione di frequenza di differenza, è possibile stimare quella della conversione parametrica spontanea. Essi hanno riportato nel loro articolo, una relazione che definisce un legame quantitativo tra il numero di coppie di fotoni correlati, generate per mezzo di SPDC in un esperimento con lo stesso schema dei test per la verifica delle diseguaglianze di Bell, di cui si è parlato nel primo capitolo, e il numero di singoli fotoni prodotti per DFG in un analogo esperimento classico [10]. La relazione è la seguente:

$$n_{\sigma}(\sigma') = \frac{|\mathbf{B}_{\sigma'k_3'}|^2}{N} n_{\sigma\sigma'}. \quad (4.29)$$

Questa equazione mette in relazione il numero medio di fotoni generati per mezzo di DFG $n_{\sigma}(\sigma')$, con il numero medio di coppie di fotoni correlati $n_{\sigma\sigma'}$ prodotte attraverso SPDC. N è la probabilità di rilevare un fotone generato e dipende dall'efficienza del detector utilizzato, mentre $|\mathbf{B}_{\sigma'k_3'}|^2$ è il numero medio di fotoni nel fascio stimolante. Infine σ e σ' sono le orientazioni di due polarizzatori utilizzati per rilevare i fotoni.

Nello studio riportato nel presente elaborato non si può però fare riferimento ad una precisa proprietà di correlazione tra i fotoni di un'ipotetica coppia generata. Infatti si hanno solo dati su un segnale diffuso, che non ha una ben determinata polarizzazione. In ogni caso, si può comunque pensare di stimare un'efficienza “totale” di generazione di coppie per mezzo di SPDC, che possa almeno dare un'idea della qualità della nanostruttura considerata per le applicazioni in quest'ambito. A tal fine, con un ragionamento analogo a quello della (4.29) si potrebbe stimare il numero di coppie generate al secondo nel modo seguente:

$$\frac{n}{s} = \text{Efficienza} \times 1 \frac{\text{fotone}}{s} = \frac{W_{sca}^{DFG}}{W_{ext}^S} \times 1 \frac{\text{fotone}}{s}. \quad (4.30)$$

Il rapporto tra le due potenze permette di stimare l'efficienza in quanto equivale a fare il rapporto tra il numero di fotoni al secondo generati e il numero di fotoni al secondo del segnale di seed in ingresso. Per il seed è stata considerata l'estinzione perché permette di tenere conto della quantità totale di fotoni (sia diffusi che assorbiti). L'andamento dell'efficienza di generazione in funzione della lunghezza d'onda del seed è riportato in Figura 4.2. In corrispondenza del massimo si ha:

$$\frac{n}{s} = \frac{W_{sca}^{DFG}}{W_{ext}^S} \times 1 \frac{\text{fotone}}{s} = \frac{5,2 \times 10^{-15} \text{ W}}{7,6 \times 10^{-7} \text{ W}} \times 1 \frac{\text{fotone}}{s} \approx 10^{-8} \frac{\text{coppie}}{s}.$$

Una coppia ogni 10^8 s! Ovvero una ogni 1157 giorni! Tuttavia questo è il valore che si otterrebbe per una singola struttura, la quale ha un volume dell'ordine dei 10^{-22} m^3 cioè 10^{-13} mm^3 , questo vuol dire che in 1 mm^3 ci entrerebbero 10^{13} nanoparticelle, per cui il numero di coppie al secondo diventerebbe:

$$\frac{n}{s} = 10^{-8} \times 10^{13} = 10^5 \text{coppie/s.}$$

Un risultato ben diverso. Si deve comunque osservare che il numero di coppie dipende in generale anche dall'intensità della pompa, per cui il risultato ottenuto vale per quel determinato valore di I_0^{Pump} utilizzato e ci si aspetta che cresca aumentando tale intensità, così come si prevede lo stesso per il segnale di DFG.



Figura 4.1. Potenza di diffusione del segnale di DFG (curva rossa) e potenza di estinzione del seed (curva arancione) in funzione della lunghezza d'onda del segnale stimolante. I dati sono normalizzati al valore massimo.

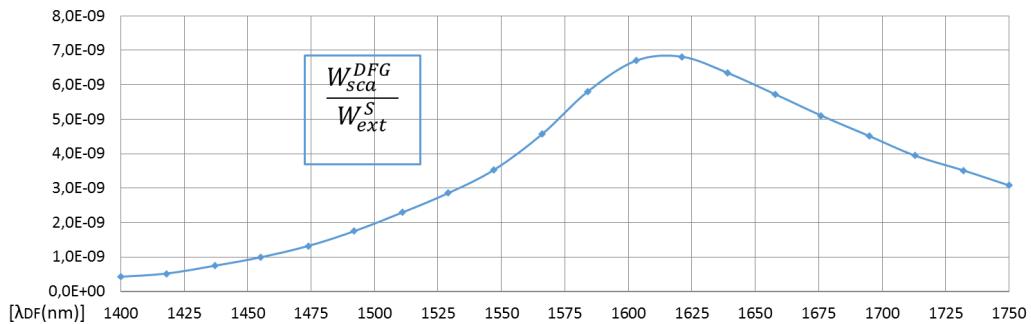


Figura 4.2. Rapporto tra la potenza di diffusione del segnale di DFG e la potenza di estinzione del seed in funzione della lunghezza d'onda del segnale stimolante.

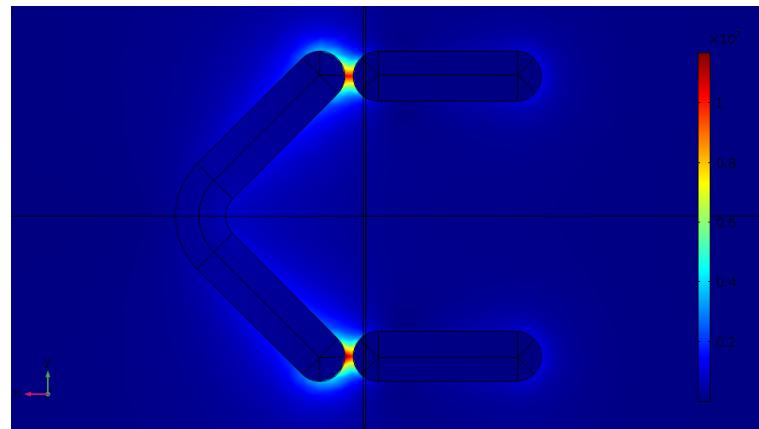


Figura 4.3. Campo elettrico normalizzato del seed.

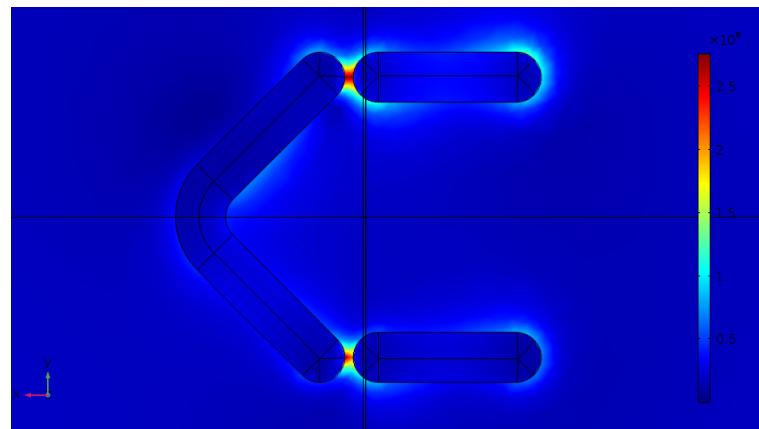


Figura 4.4. Campo elettrico normalizzato del segnale fondamentale.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi è stato dedicato allo studio numerico di una sorgente plasmonica per la generazione di frequenza di differenza. Si tratta di un argomento originale in quanto, come più volte evidenziato, non sono stati incontrati in letteratura esempi di una simile applicazione delle nanoparticelle plasmoniche, sebbene i vantaggi dell'impiego di queste nell'ambito dell'ottica nonlineare siano ben noti a proposito di altri processi, come la generazione di seconda armonica.

Al fine di condurre una progettazione ed una analisi della struttura plasmonica adeguate, è necessario avere una conoscenza consapevole di alcune nozioni di base di ottica nonlineare e di plasmonica, nonché della modellazione idrodinamica delle dinamiche degli elettroni liberi nei metalli. A tutti questi aspetti è stato riservato il secondo capitolo, contenuto nella prima parte dell'elaborato.

La seconda è stata invece quella impiegata per l'esposizione del lavoro di ricerca. La prima fase di questo è stata dedicata all'ottimizzazione delle proprietà di risonanza di una nanoparticella plasmonica che, seppur molto simile ad una già utilizzata in letteratura, rappresenta una novità.

Di maggior rilievo è però la descrizione idrodinamica del processo di interesse riportata nell'ultimo capitolo. Infatti, all'interno di esso è stato descritto il calcolo delle equazioni idrodinamiche per la generazione di frequenza di differenza che, per tale tipo di fenomeno nonlineare, non erano ancora state calcolate. Nel testo, esse sono state ricavate passo per passo, a partire dalle equazioni fondamentali del modello idrodinamico e seguendo un approccio perturbativo al problema. In questo contesto, un altro risultato da mettere in evidenza, è la trattazione dei contributi di superficie alla polarizzazione nonlineare del secondo ordine. Più in dettaglio, essi sono stati inseriti nelle equazioni del modello scrivendo le grandezze di superficie in funzione dei corrispondenti valori nel volume e all'esterno della particella.

Infine, le equazioni idrodinamiche per la descrizione della generazione di frequenza di differenza, tenendo conto dei contributi di superficie, sono state applicate all'analisi numerica agli elementi finiti delle proprietà nonlineari della nanoparticella plasmonica, dimostrandone le potenzialità come sorgente del tipo di segnale convertito. In aggiunta, tali potenzialità, considerato il legame della DFG con la conversione parametrica spontanea, potrebbero tradursi nell'opportunità di generare coppie di fotoni correlati. Una stima di questa possibilità è stata riportata a

conclusione della presentazione del lavoro di ricerca.

Quest’ultimo, nonostante alcuni risultati conseguiti a proposito della generazione di frequenza di differenza, non può comunque considerarsi concluso. Sono infatti diversi gli aspetti ancora da affinare, soprattutto per arrivare alla realizzazione di una sorgente plasmonica di coppie di fotoni correlati. Il primo, come si è visto, riguarda la trattazione numerica adeguata delle proprietà di correlazione. Altri sono invece legati al miglioramento dell’efficienza di generazione della struttura, che potrebbe ad esempio essere realizzato modificando la geometria della stessa, scegliendo una materiale differente per il substrato oppure cambiando alcune caratteristiche tecniche del modello, come la mesh.

In alternativa a strutture del tipo studiato si potrebbero poi considerare sistemi complementari, e cioè film metallici caratterizzati da aperture coassiali nanometriche [31]. Tali sistemi non solo offrono la possibilità di sintonizzare indipendentemente due risonanze, ma consentono l’interazione con potenze elettromagnetiche maggiori (in quanto dissipano più velocemente il calore assorbito attraverso la radiazione laser) aumentando così gli output nonlineari.

Infine, il modello teorico, come sempre accade nella Scienza, dovrà essere testato sperimentalmente. E solo interrogando direttamente la Natura si potrà, forse, confidare nel metodo che si è solo iniziato a sviluppare.

Bibliografia

- [1] Boyd, R.W., *Nonlinear Optics*, Third edition, Academic Press, New York (2008).
- [2] Franken, P.A.; Hill, A.E.; Peters, C.W.; Weinreich, G., *Generation of Optical Harmonics*, Phys. Rev. Lett. 7, 118 (1961).
- [3] Maiman, T.H., *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature volume 187, pages 493–494 (1960).
- [4] Krasavin, A.V.; Ginzburg, P.; Zayats, A. V., *Free-electron Optical Nonlinearities in Plasmonic Nanostructures: A Review of the Hydrodynamic Description*, Laser & Photonics Reviews 12, 1700082 (2018).
- [5] Sipe, J.E.; So, V. C. Y.; Fucui, M.; Stegeman, G., *Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces*, Physical Review B, 21, 10 (1980).
- [6] Kachynski, A.V., *Photodynamic therapy by in situ nonlinear photon conversion.*, Nature Photon. 8, 455–461 (2014).
- [7] Celebrano, M.; Wu, X.; Baselli, M.; Großmann, S.; Biagioni, P.; Locatelli, A.; De Angelis, C.; Cerullo, G.; Osellame, R.; Hecht, B.; Duò, L.; Ciccacci, F.; and Finazzi, M., *Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation*, Nature Nanotechnology, 10 (2015).
- [8] Aspect A., *Bell's Theorem: The Naive View of an Experimentalist*, in *Quantum [un]speakable*, Springer, Berlin (2002), pp. 119-154.
- [9] Nielsen A.; Chuang, I. L., *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press, New York (2010).
- [10] Liscidini, M.; Sipe, J.E. *Stimulated Emission Tomography*, Physical Review Letters, 111, 193502 (2013).
- [11] Ciraci, C.; Poutrina, E.; Scalora, M.; Smith, D.R., *Origin of second-harmonic generation enhancement in optical split-ring resonators*, Physical Review B, 85, 201403(R) (2012).
- [12] Ciraci, C.; Poutrina, E.; Scalora, M.; Smith, D.R., *Second-harmonic generation in metallic nanoparticles: Clarification of the role of the surface*, Physical Review B, 86, 115451 (2012).
- [13] Einstein, A.; Podolsky, B.; Rosen, N., *Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?*, Physical Review, 47, 777-780 (1935).

- [14] Ghirardi, G.C., *Un'occhiata alle carte di Dio*, Il Saggiatore, Milano (1997).
- [15] Bohr, N.; *Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?*, Physical Review, 48, 696-702 (1935).
- [16] Bell, J. S., *On the Einstein Podolsky Rosen Paradox*, Physics, 1,195-200 (1964).
- [17] Bohm, D., *Quantum Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1951).
- [18] Clauser, J.; Horne, M.A.; Shimony, A.; Holt, R., *Proposed experiment to test local hidden-variable theories*, Physical Review Letter, 23,80 (1960).
- [19] Aspect, A., *Closing the Door on Einstein and Bohr's Quantum Debate*, APS Physics, 8,123, (2015).
- [20] Aspect, A.; Dalibard, J.; and Roger, G., *Experimental Test of Bell's Inequalities Using Time-Varying Analyzers*, Physical Review Letters, 49,25 (1982).
- [21] Maier, S. A., *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York (2007).
- [22] Butet, J.; Brevet, P.; and Martin, O.J.F., *Optical Second Harmonic Generation in Plasmonic Nanostructures: From fundamental Principles to Advanced Applications*, ACS Nano 2015, 9, 10545–10562.
- [23] Shen, Y. R., *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [24] Murray, W.A.; Barnes, W.L., *Plasmonic Materials*, Adv. Mater. 2007, 19, 3771–3782.
- [25] Della Sala, F.; D'Agostino, S., *Handbook of Molecular Plasmonics*, Pan Stanford Publishing, Boca Raton (2013).
- [26] Ciraci, C.; Pendry, J.B.; and Smith, D.R., *Hydrodynamic Model for Plasmonics: A Macroscopic Approach to a Microscopic Problem*, ChemPhysChem 2013, 14, 1109–1116.
- [27] Scalora, M.; Vincenti, M.A.; de Ceglia, D.; Roppo, V.; Centini, M.; Akozbek, N.; and Bloember, M. J. *Second- and third-harmonic generation in metal-based structures*, Physical Review A 82, 043828 (2010).
- [28] COMSOL Multiphysics, <http://www.comsol.com/>.
- [29] Zolla, F.; Renversez, A.; Nicolet, A.; Kuhlmeijer, B.; Guenneau, S.; and Felbacq, D.; *Foundations of photonic crystal fibres*, Imperial College Press, London (2005).
- [30] Braess, D., *Finite Elements*, Cambridge University press, New York (2007).
- [31] Yoo, D.; Nguyen, N.; Martin-Moreno, L.; Mphr, D.A.; Carretero-Palacios, S.; Shaver, J.; Peraire, J.; Ebbesen, T.W.; and Oh, S-H., *High-Throughput Fabrication of Resonant Metamaterials with Ultrasmall Coaxial Apertures via Atomic Layer Lithography*, Nano Letter, 16, 2040 (2016).

Ringraziamenti

Ai miei relatori, Cristian, per essere stato la mia guida esperta durante queste prime esplorazioni nell'intricato mondo della plasmonica, e il professor Co', per essere stato un saggio consigliere quando gli intoppi tecnici mi distraevano dal problema fisico.

A Stefania D'Agostino, per avermi aiutato a trovare la strada giusta alla fine della mia lunga ricerca per l'argomento della tesi.

A Marco Mazzeo, mio maestro di Scienza, per aver ispirato il primo capitolo della tesi con le sue lezioni di ottica quantistica e per essere uno dei principali "colpevoli" del cambio di direzione dei miei studi.

A Vincenzo Giannini, per le fruttuose conversazioni londinesi, dalle quali ho avuto degli ottimi spunti per comprendere più in profondità anche il problema di cui mi stavo occupando per la tesi.

A Muhammad Khalid per l'importante supporto tecnico nell'utilizzo del software di simulazione numerica.

Ai miei amici dell'Isufi, con particolare riguardo verso tutte le vittime dei miei scherzi, per i tanti momenti divertenti di distrazione dallo studio e per aver sopportato, in qualsiasi momento del giorno (e della notte), sebbene con livelli molto variegati di pazienza, i miei atti di buffoneria.

Ai miei genitori, per sostenermi ed esserci sempre, per avermi cresciuto con riservato, ma solido e costante affetto e per avermi trasmesso la curiosità per ciò che mi circonda e l'ironia.

Ai miei fratelli, Stefano, Marica e Francesco, per aver contribuito ad alimentare queste ultime, per esserci anche voi sempre e per avermi, da buoni fratelli maggiori, fatto dare un primo sguardo al mondo attraverso le vostre esperienze, aiutandomi così ad orientarmi meglio nelle mie scelte.

A tutti gli affiliati del clan Longo-Rosato, non solo per aver cresciuto al meglio l'interessata del prossimo ringraziamento, ma soprattutto per avermi accolto con affetto e sostenuto in ogni mio progetto sin da quando vi ho conosciuti.

Infine, alla misteriosa Madame C., la cui vera identità sarà ormai chiara, fondatrice, presidente e membro più attivo del mio personale fan club, per il supporto, per la pazienza e per arricchire il mio tempo con la musica e l'amore.

