

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI  
BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Propagazione di luce in mezzi  
disordinati: misure di trasporto  
diffusivo tramite *imaging* stazionario

Relatore:

Prof. Marco Prevedelli

Presentata da:

Francesco Utel

Correlatore:

Prof. Diederik Wiersma

Correlatore:

Dott. Matteo Burrelli

Sessione I  
Anno Accademico 2013/2014



# Sommario

Nel presente lavoro di tesi è stato effettuato uno studio del trasporto di luce in sistemi diffusivi. Per effettuare tale studio è stato allestito un apparato sperimentale ottimizzato per acquisire profili di trasmissione risolti spazialmente di campioni con geometria a *slab*. Tramite delle misure su un campione diffusivo di riferimento è stato valutato il funzionamento dell'apparato e sono stati effettuati dei test per ottimizzare il procedimento di misurazione. L'apparato è stato poi impiegato per condurre un'analisi del trasporto in un altro sistema disordinato particolarmente interessante, una scaglia di scarafaggio bianco *Chyphochilus*. Questa specie presenta una bianchezza unica in natura, per via della particolare struttura ottica insita nelle sue scaglie. Le misure effettuate su questo campione hanno rivelato la presenza di anisotropia di trasporto, elemento che potrebbe rivestire un ruolo centrale nelle eccezionali proprietà macroscopiche della scaglia. Sia l'analisi sul campione diffusivo che sulla scaglia di *Chyphochilus* dimostrano come l'apparato messo a punto permetta di investigare le proprietà microscopiche e strutturali del processo di trasporto di luce, consentendo di stimare il grado di anisotropia dei sistemi esaminati. L'intero lavoro di tesi è stato svolto presso il laboratorio Europeo di Spettroscopia Non-lineare LENS di Firenze all'interno dell'attività di ricerca del gruppo di ottica dei sistemi complessi di Diederik Wiersma. Il campione di scaglia di *Chyphochilus* è stato fornito dal prof. Peter Vukusic dell'Università di Exeter, UK.





# Indice

Introduzione	1
<b>1 Trasporto della luce in mezzi disordinati</b>	<b>3</b>
1.1 Scattering in mezzi disordinati . . . . .	3
1.1.1 <i>Scattering</i> singolo . . . . .	4
1.1.2 Regimi di <i>scattering</i> singolo . . . . .	6
1.2 Scattering multiplo e Random walk . . . . .	8
1.2.1 Proprietà di coerenza e disordine . . . . .	9
1.2.2 Propagazione dei camminatori . . . . .	11
1.3 Teoria del trasporto radiativo . . . . .	13
1.3.1 <i>Radiative transfer equation</i> . . . . .	14
1.3.2 Approssimazione diffusiva . . . . .	16
1.3.3 Condizioni al contorno . . . . .	20
1.3.4 Soluzione dell'equazione di diffusione in una <i>slab</i> . . . . .	23
1.4 Equazione di diffusione in mezzi anisotropi . . . . .	29
1.5 Soluzione numerica della RTE: simulazioni Monte Carlo . . . . .	31
1.5.1 Applicazione del metodo Monte Carlo al problema del <i>random walk</i> . . . . .	32
1.5.2 Campionamento dei parametri del passo . . . . .	33
1.5.3 Confronto dei risultati con la teoria diffusiva, procedu- ra di fit . . . . .	35
<b>2 Apparato sperimentale</b>	<b>39</b>
2.1 Apparato per misure del profilo di trasmissione . . . . .	40
2.2 Setup per misure di trasmissione e riflessione totale . . . . .	43
2.2.1 Procedimento di misura . . . . .	45
<b>3 Campioni diffusivi di riferimento</b>	<b>51</b>
3.1 Metodo di realizzazione dei campioni . . . . .	51

3.2	Misure di trasmissione totale con sfera integratrice . . . . .	54
3.3	Misura di <i>imaging</i> e <i>Image processing</i> . . . . .	57
3.3.1	Sottrazione del fondo . . . . .	59
3.3.2	Calibrazione . . . . .	60
3.4	Procedura di messa a fuoco . . . . .	61
3.5	Risultati sperimentali . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Analisi del trasporto di luce nella scaglia di <i>Cyphochilus</i></b>	<b>71</b>
4.1	Proprietà ottiche del campione . . . . .	72
4.1.1	Morfologia della scaglia . . . . .	74
4.2	Misure dei profili di trasmissione della scaglia . . . . .	76
4.3	Analisi dei profili di trasmissione . . . . .	79
	<b>Conclusioni</b>	<b>83</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>85</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>87</b>

# Introduzione

Tutto ciò che siamo in grado di percepire tramite il senso della vista è luce. L'aspetto e i colori caratteristici degli oggetti che ci circondano non sono altro che il risultato di un diverso processo di interazione con luce che li illumina. Proprio analizzando la luce riflessa o trasmessa da questi oggetti è possibile capire quali siano le loro proprietà ottiche e come avvenga il trasporto di luce al loro interno. La scienza che studia questo tipo di fenomeni è detta fotonica.

Uno dei processi più importanti alla base dell'interazione tra la luce visibile e i sistemi in cui si propaga è lo *scattering*. Questo consiste in una deflessione della luce che, come è noto dalle leggi dell'ottica, si manifesta quando questa incontra delle inhomogeneità dell'indice di rifrazione. Nel caso ci sia una modulazione periodica di questo valore il sistema risulta ordinato, mentre se la distribuzione delle inhomogeneità risulta casuale il mezzo viene considerato disordinato.

Molti dei sistemi che ci circondano rientrano dentro la categoria dei mezzi otticamente disordinati e, nella maggior parte dei casi, presentano una distribuzione dell'indice di rifrazione estremamente complicata. Risolvere il problema del trasporto in tali sistemi con le equazioni di Maxwell risulta una procedura eccessivamente complessa. Inoltre, ammesso che sia possibile trovare una soluzione, questa varrebbe esclusivamente per la specifica distribuzione spaziale nell'indice di rifrazione considerata. Risulta quindi conveniente adottare un approccio statistico. Assumendo che la distribuzione dei centri di *scattering* sia casuale si può descrivere il trasporto di luce all'interno di un mezzo con il modello del *random walk*. Per ogni evento di *scattering* la direzione e l'intervallo spaziale percorso dalla luce prima dell'evento successivo diventano grandezze probabilistiche, scelte secondo un'opportuna distribuzione. In questo modo la propagazione viene schematizzata come una serie di processi di *scattering* casuali che la luce compie fino a che non fuoriesce dal mezzo. Grandezza caratterizzante in questa analisi è il *transport mean free path*. Questo valore risulta molto importante nella descrizione del trasporto in mezzi disordinati poiché può fornire informazioni sulle proprietà

microscopiche di *scattering* e quindi sulla struttura interna del sistema in esame. Nel caso in cui tale valore dipenda dalla direzione di propagazione, il sistema presenta un'anisotropia di trasporto.

Questo lavoro di tesi si focalizza sullo studio del trasporto della luce in regime di eccitazione stazionario. Un apposito apparato sperimentale è stato allestito per effettuare misure di *imaging* al fine di stimare le grandezze di *scattering* caratterizzanti di un sistema disordinato e di rilevare e quantificare il relativo grado di anisotropia.

### Struttura della tesi

- Nel **capitolo 1** viene presentata un'introduzione teorica al trasporto di luce nei mezzi disordinati. Si espone la teoria del trasporto radiativo, che descrive la propagazione di intensità in un mezzo, e si presenta una delle sue approssimazioni analitiche, l'approssimazione diffusiva. Con le opportune assunzioni il trasporto di intensità in mezzi in cui si verifica *scattering* multiplo può essere descritto tramite la teoria diffusiva, definendo una relazione tra il coefficiente di diffusione e il *transport mean free path*. Si riporta infine la soluzione dell'equazione di diffusione che descrive il profilo spaziale di intensità trasmessa in un mezzo con geometria in prima approssimazione analoga a quella dei campioni analizzati nei capitoli 3 e 4.
- Nel **capitolo 2** viene presentato l'apparato sperimentale. Si descrivono le due principali componenti: la componente per le misure di *imaging*, per acquisire profili di trasmissione risolti spazialmente, e la componente per le misure di trasmissione e riflessione totale con sfera integratrice.
- Nel **capitolo 3** si presentano le misure su un campione diffusivo di riferimento, effettuate per ottimizzare il processo di misurazione dell'apparato e per valutarne il livello di funzionamento. Viene poi mostrato come una combinazione delle misure di *imaging* e di trasmissione e riflessione totale possano essere combinate per effettuare una valutazione quantitativa del grado di anisotropia di un sistema diffusivo.
- Nel **capitolo 4** viene introdotto e analizzato tramite l'apparato sperimentale un secondo campione: la scaglia di uno scarafaggio bianco *Chyphochilus*. Questa specie presenta una bianchezza unica in natura, dovuta alla particolare struttura fotonica all'interno delle sue scaglie. Vengono introdotte le proprietà ottiche e la morfologia della scaglia e vengono presentati i risultati delle misure.

# Capitolo 1

## Trasporto della luce in mezzi disordinati

### 1.1 Scattering in mezzi disordinati

La teoria dell'elettromagnetismo classico permette di descrivere il trasporto di luce in termini di propagazione di onde elettromagnetiche che trovano la loro espressione nelle soluzioni delle equazioni di Maxwell. Se questa propagazione avviene all'interno di un materiale dielettrico allora il campo elettromagnetico è soggetto ad un'interazione con le componenti microscopiche del mezzo che viene a livello macroscopico rappresentata dalla costante dielettrica  $\varepsilon(\mathbf{r})$ . Nello specifico caso in cui il dielettrico è *omogeneo* questa grandezza risulta essere la stessa in tutto il materiale indipendentemente dalla coordinata spaziale. Assumendo di trattare un sistema isotropo, elettricamente neutro e privo di cariche libere localizzate, in cui non si verificano fenomeni di assorbimento, gli unici effetti risultanti dalla suddetta interazione saranno una diversa velocità di propagazione dell'onda rispetto al vuoto e una riduzione del modulo del campo elettrico. Questa variazione di velocità viene quantificata dall'indice di rifrazione, definito come  $n = c/v$ , con  $c$  velocità della luce nel vuoto e  $v$  velocità effettiva nel mezzo. Tale grandezza, per la maggior parte dei materiali, nel caso di frequenze ottiche, risulta a sua volta legata alla costante dielettrica del mezzo stesso dalla relazione  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ , con  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ , dove  $\varepsilon_r$  è la costante dielettrica relativa e  $\varepsilon_0$  è la costante dielettrica del vuoto [1]. Quando però la luce incontra delle inhomogeneità, la variazione della costante dielettrica indurrà un processo di *scattering*, in cui la luce diffrange. La distribuzione spaziale e la geometria di questi centri di scattering della luce porta a definire classi di materiali e sistemi con proprietà ottiche molto diverse fra loro. Nel caso di strutture ordinate in

cui è possibile individuare una periodicità nella posizione degli scatteratori, l'intensità della radiazione totale dipende dalle fasi dei campi elettrici provenienti dai diversi eventi di *scattering* e si formano bande di energia proibite per il trasporto di luce che sono l'analogo ottico delle bande elettroniche. Queste strutture sono chiamate *crystalli fotonici* [2]. Il caso opposto è invece quello in cui gli scatteratori sono distribuiti in maniera disordinata dove, come vedremo, le proprietà di coerenza si manifestano in modo diverso. Per lo studio del trasporto in questi sistemi si abbandona l'approccio deterministico in favore di quello statistico e, al posto di risolvere le equazioni di Maxwell, si assume che i centri di *scattering* presentino una distribuzione casuale e che la propagazione dell'intensità possa essere mappata in un *random walk*. Questa scelta va ricercata nell'estrema complessità di questo tipo di sistemi analizzati dove le equazioni di Maxwell diverrebbero troppo articolate e in cui, ammesso di conoscere le proprietà elettromagnetiche dei singoli centri di *scattering*, non sarebbe possibile ricavarle per l'intera struttura. Ci si riferisce a questo tipo di sistemi come *sistemi ottici complessi*. Nella descrizione statistica tramite *random walk* la propagazione della luce all'interno del mezzo non è presentata come una sequenza di processi di scattering di un'onda ma bensì come energia associata a particelle fittizie, dette camminatori (*walkers*), che si diffondono all'interno del materiale seguendo degli opportuni cammini casuali. Prima però di scendere nei dettagli di questa particolare rappresentazione verrà analizzato il processo di singolo scattering e verranno definite le quantità fondamentali ad esso legate.

### 1.1.1 Scattering singolo

Consideriamo il caso di un'onda piana polarizzata linearmente che si propaga lungo la direzione individuata dal suo vettore d'onda  $\mathbf{k}$ . Assumiamo che viaggi in un mezzo di costante dielettrica  $\varepsilon$  con campo elettrico dato da

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}) = |E_i| \mathbf{e}_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1.1)$$

con  $|E_i|$  modulo del campo elettrico espresso in V/m,  $k = \omega n/c = 2\pi/\lambda$  con  $\omega$  e  $\lambda$  rispettivamente frequenza e lunghezza d'onda nel mezzo e  $\mathbf{e}_i$  direzione di polarizzazione.

Facciamo ora incidere l'onda su uno scatteratore (tralasciamo ora la geometria e la dimensione dello scatteratore che riprenderemo in considerazione tra poco). In approssimazione di campo lontano<sup>1</sup>, assumendo che

---

<sup>1</sup>Il campo lontano di un centro di *scattering* viene definito come la regione di spazio ad una distanza  $R$  da esso tale che  $R > D^2/\lambda$  dove  $D$  è una dimensione caratteristica dello scatteratore (es. il diametro nella caso di una particella) e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente. Se invece  $R < D^2/\lambda$  ci troviamo siamo nella zona di near field [3]

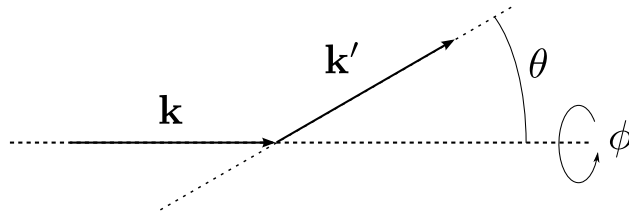


Figura 1.1: Processo di *scattering* di un'onda piana per effetto di un generico centro di *scattering*. Per un'ensemble di centri orientati e distribuiti in modo casuale si può assumere un'invarianza per rotazione intorno all'angolo  $\phi$ .

lo scattering sia elastico, possiamo scrivere il campo uscente come un'onda sferica

$$E_{out}(\mathbf{r}) = |E_i| \frac{e^{ikr}}{r} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (1.2)$$

dove  $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ . L'equazione (1.2) definisce l'ampiezza di *scattering*  $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  che si esprime in unità di lunghezza e racchiude informazioni sull'ampiezza, la fase e la polarizzazione dell'onda scatterata lungo la direzione individuata da  $\mathbf{k}'$ . Poiché verranno descritte esclusivamente collisioni elastiche, l'ampiezza di *scattering* mostrerà una dipendenza del tipo  $f(k, \Omega)$ , dove  $\Omega$  rappresenta, in coordinate sferiche, la differenza tra le coordinate angolari dei vettori  $k'$  e  $k$ . In molti casi si assume l'ampiezza di scattering indipendente dalla direzione di incidenza. Questa assunzione risulta corretta per centri di scattering con simmetria sferica ma risulta applicabile, in media, anche per *ensemble* di centri con orientazioni casuali. Non risulta quindi limitante assumere in media una simmetria di rotazione attorno all'angolo azimutale  $\phi$  (figura 1.1). Se l'ampiezza di *scattering* presenta in aggiunta indipendenza anche rispetto all'angolo polare  $\theta$  lo *scattering* è isotropo.

Poiché il processo di *scattering* è definito come una variazione nella traiettoria dell'onda incidente, per una descrizione quantitativa del fenomeno introduciamo una grandezza che ci permetta di valutare l'efficienza del processo di scattering lungo le possibili direzioni di  $\mathbf{k}'$ . Definiamo come sezione d'urto di *scattering* differenziale il rapporto tra il flusso del vettore di Poynting dell'onda diffratta  $F_{out}$  che emerge da un elemento di angolo solido  $d\Omega$  e quello incidente  $F_i$  per unità di superficie

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{dF_{out}}{d\Omega} \bigg/ \frac{dF_i}{dS} \quad (1.3)$$

che è dimensionalmente espressa come un'area per unità di angolo solido. Poiché il flusso del vettore di Poynting dipende esplicitamente dal modulo del campo elettrico che, nel caso dell'onda scatterata, dipende a sua volta dall'ampiezza di scattering, possiamo determinare una relazione che lega

direttamente questa ampiezza alla sezione d'urto differenziale

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = |f(k, \theta)|^2. \quad (1.4)$$

Dalle due equazioni precedenti, integrando su tutto l'angolo solido, segue immediatamente che

$$\sigma_s = \int_{\Omega} \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega = \int_{\Omega} |f(k, \theta)|^2 d\Omega \quad (1.5)$$

che è la sezione d'urto di *scattering* totale. Normalizzando la sezione d'urto differenziale rispetto a  $\sigma_s$  si ottiene la cosiddetta scattering *phase function*, solitamente espressa in funzione di  $\cos \theta$

$$p(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = p(\cos \theta) = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \frac{1}{\sigma_s}, \quad (1.6)$$

che va interpretata come la probabilità che l'onda incidente lungo la direzione di  $\mathbf{k}$  venga diffratta di un angolo  $\theta$ .<sup>2</sup> Avendo definito una distribuzione di probabilità sull'angolo di uscita dal processo di scattering nel singolo centro possiamo calcolare il valore medio

$$g = \langle \cos \theta \rangle = \int_{\Omega} p(\cos \theta) \cos \theta d\Omega \quad (1.7)$$

che è comunemente detto fattore di anisotropia. È chiaro come questo termine, che varia tra 0 e 1, indichi se vi siano direzioni di *scattering* privilegiate. Per  $g=0$  tutte le direzioni sono equiprobabili (si parla quindi di scattering isotropo) mentre per valori che crescono verso 1 aumenta la componente di *forward scattering*. Vedremo nella sezione (1.2) come questo termine sia alla base della descrizione del cammino della luce nei mezzi studiati.

### 1.1.2 Regimi di *scattering* singolo

Fino ad ora il processo di scattering è stato descritto senza tenere in considerazione la geometria del singolo centro di scattering. Si può però intuire come questa abbia un ruolo nel definire le proprietà di scattering, rifrangendo la luce maggiormente lungo specifiche direzioni e inducendo quindi un fattore di anisotropia  $g \neq 0$ . Inoltre anche le dimensioni dello scatteratore, a seconda

---

<sup>2</sup>Si fa notare al lettore come il termine *phase function*, come evidente dalla definizione, non ha nulla a che fare con la fase dell'onda. Il termine ha infatti le sue origini in campo astronomico, dove è riferito alle fasi lunari [4]



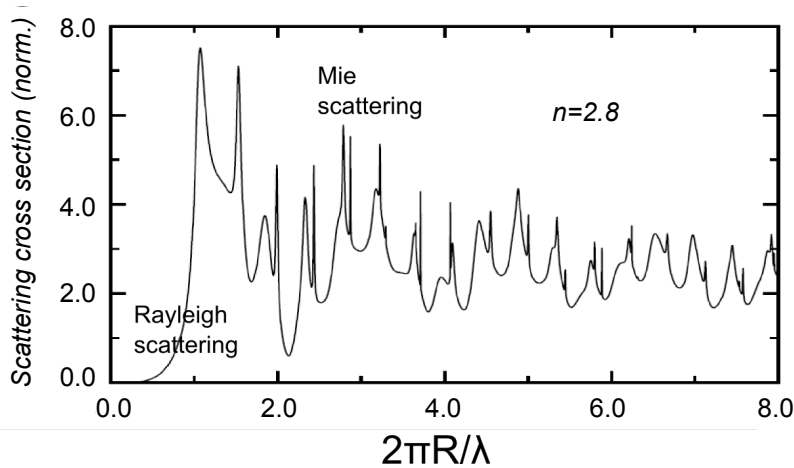


Figura 1.2: Andamento della sezione d'urto di scattering (normalizzata rispetto alla sezione d'urto geometrica) relativa ad una sfera di raggio  $R$  e indice di rifrazione 2.8 [6]. I calcoli sono stati effettuati impiegando la teoria di Mie [5].

della lunghezza d'onda incidente, influenzano il valore di  $\sigma_s$ , come deducibile dall'equazione (1.5).

In termini di dimensione del centro di scattering  $R$  e della lunghezza d'onda della radiazione  $\lambda$  si possono individuare tre regimi diversi di scattering: lo scattering di Rayleigh ( $\lambda \gg R$ ), lo scattering di Mie ( $\lambda \sim R$ ) e il limite dell'ottica geometrica ( $\lambda \ll R$ ). L'andamento di  $\sigma_s$  per centri di scattering di forma sferica in funzione del rapporto  $R/\lambda$  è mostrato in figura (1.2).

Nel caso dello scattering di Rayleigh si ha  $\sigma_s \propto (1/\lambda)^4$  [4,5]. Un esempio è lo scattering della luce da parte delle particelle che compongono l'atmosfera terrestre. È per via di questo meccanismo che il blu, essendo corrispondente alle frequenze più alte dello spettro visibile, è maggiormente diffuso ed è il colore predominante del cielo.

Si ha poi il limite dell'ottica geometrica in cui, possedendo lo scatteratore dimensioni molto più grandi di  $\lambda$ , l'onda luminosa può compiere al suo interno un elevato numero di oscillazioni complete, propagandosi come si propagherebbe in un mezzo omogeneo.

Infine rimane lo scattering di Mie [7] in cui, come conseguenza del fatto che l'intervallo spaziale in cui il campo elettrico compie un'oscillazione completa è comparabile alla dimensione dell'oggetto che lo scattera,  $\sigma_s$  viene a dipendere dalla forma dell'oggetto stesso. Un esempio di scattering di Mie, anch'esso presente nei nostri cieli, sono le nuvole, dove le goccioline di acqua hanno una dimensione comparabile alle lunghezze d'onda della radiazione visibile manifestando circa le stesse proprietà di *scattering* per tutte le frequenze ottiche. L'effetto collettivo dello stesso processo di scattering per

tutti i colori giustifica il loro colore bianco. In questo regime di *scattering* la geometria del centro di *scattering* determina polarizzazione e direzione dell'onda scatterata e il problema delle equazioni di Maxwell può essere risolto solo per certe geometrie come sfere e cilindri finiti [4, 7].

Nei sistemi considerati in questo lavoro di tesi e più in generale negli studi di fotonica in mezzi disordinati, ci si occuperà di sistemi dove lo *scattering* è prevalentemente di Mie. In essi la radiazione può risolvere le inomegenità dell'indice di rifrazione e il processo di *scattering* viene a dipendere dalla precisa geometria dei singoli centri e dalla loro distribuzione spaziale.

## 1.2 Scattering multiplo e Random walk

Ora che sono state descritte le proprietà di trasporto legate al singolo scatteratore verranno analizzati i regimi di *scattering* che si possono instaurare in base alla loro densità e alle posizioni relative.

Nella configurazione in cui la luce fuoriesce dal mezzo disordinato compiendo un numero medio di eventi di *scattering* vicino ad 1 stiamo analizzando un regime di trasporto di singolo *scattering*. Questo tipo di propagazione si può osservare per mezzi con una bassa densità di scatteratori o per piccoli valori dello spessore. Se invece il numero di eventi di *scattering* subiti dalla luce prima di lasciare mezzo diventa maggiore o uguale a 2, il regime è detto di *scattering* multiplo [3, 4, 8–10]. Tutti i materiali che presentano, illuminati dalla luce, un aspetto opaco sono mezzi in cui il trasporto avviene per *scattering* multiplo. Un esempio già citato sono le nuvole, in cui, sopra una certa densità di scatteratori, l'elevato numero di eventi di *scattering* porta a una maggiore intensità di luce diffratta la quale, come visto nella sezione precedente, è il risultato di *scattering* con  $\sigma_s$  simili per tutte le frequenze del visibile. Altri esempi sono il latte, la carta e la neve [11–13]. Un sistema anch'esso già citato nella sezione precedente, l'atmosfera, è invece un esempio in cui il regime è tipicamente di singolo *scattering* [11–13].

Per descrivere il trasporto in questi sistemi disordinati e per potere ottenere delle informazioni quantitative a livello microscopico si adotta il modello del *random walk* in cui la luce è rappresentata da particelle che 'rimbalzano' da un centro di *scattering* a un altro seguendo una traiettoria casuale. Il motivo della scelta di questo approccio va ricercato nei particolari fenomeni di coerenza della luce nei mezzi disordinati.

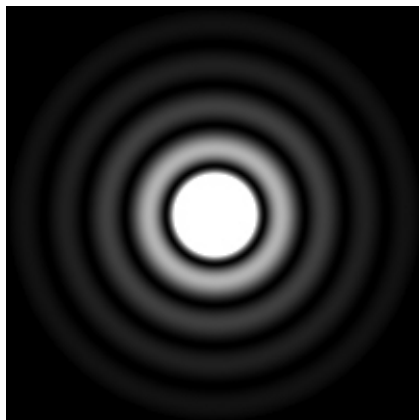


Figura 1.3: Pattern di diffrazione su uno schermo posizionato infinitamente distante da un'apertura circolare. Per via dell'ottima definizione e della simmetria del profilo è possibile mappare i massimi e i minimi di intensità con numeri interi [9].

### 1.2.1 Proprietà di coerenza e disordine

Consideriamo un'onda piana monocromatica incidente su un ostacolo con un'apertura circolare e supponiamo di osservare il pattern della luce diffratta su uno schermo posto infinitamente distante da esso. Sappiamo dall'ottica classica che la superficie dell'apertura può essere schematizzata come tante sorgenti puntiformi virtuali che riemettono onde. In base alla loro posizione le onde emesse accumuleranno una fase diversa e, a seguito del fenomeno di interferenza costruttiva o distruttiva tra esse, potremmo osservare sullo schermo un particolare pattern di intensità di massimi e minimi (figura (1.3)). Illuminiamo ora l'apertura con della luce incoerente. Le frange di interferenza svaniscono e lo schermo diviene uniformemente illuminato. Lo stesso effetto si ottiene continuando ad impiegare una luce coerente ma muovendo rapidamente l'ostacolo. In questo caso il profilo uniforme è conseguenza di una media da parte della retina dell'osservatore sui diversi pattern di diffrazione corrispondenti a diverse distribuzioni spaziali delle sorgenti virtuali.

Applichiamo la stessa analisi sostituendo l'apertura circolare con un materiale dielettrico disordinato in cui l'indice di rifrazione fluttua su scale di lunghezza comparabili con la lunghezza d'onda della radiazione incidente. Assumiamo che sia otticamente spesso e il regime di trasporto corrisponda a quello di *scattering* multiplo. Le onde all'interno del mezzo subiranno una sequenza di eventi di scattering arrivando sulla superficie di uscita con una fase e una posizione dipendendenti dai diversi cammini ottici compiuti. Per via di questa precisa distribuzione spaziale genereranno sullo schermo quello che è chiamato *speckle pattern* (figura (1.4)) la cui espressione viene

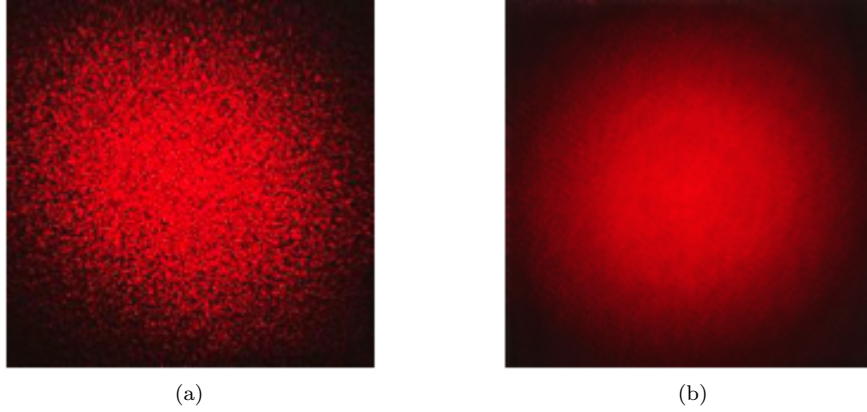


Figura 1.4: L'immagine (a) rappresenta il pattern di diffrazione di un sistema disordinato, detto *speckle pattern*. In (b) è mostrato il pattern di intensità ottenuto effettuando una media sulle diverse realizzazioni di disordine. Si noti come la granularità dello *speckle* svanisce e si ottiene un profilo di intensità uniforme.

esplicitamente a dipendere dalle fasi dei diversi contributi

$$I(\mathbf{r}) = \frac{c\epsilon_0 n_{eff}}{2} |\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_3(\mathbf{r}) + \dots|^2. \quad (1.8)$$

Nell'equazione (1.8) i diversi  $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$  rappresentano i campi elettrici delle onde diffratte uscenti dal mezzo e  $n_{eff}$  è l'indice di rifrazione effettivo. Si fa notare come siano determinanti gli effetti del disordine, che impediscono il formarsi nel pattern di una struttura regolare come in figura (1.3).

Supponiamo ora di muovere l'ostacolo facendo sì che il punto di ingresso dell'onda incidente sia diverso. L'onda luminosa incontrerà una distribuzione spaziale di scatteratori diversa, che la porterà a compiere un diverso cammino ottico e a generare sullo schermo uno speckle completamente differente. Continuando per un numero sufficiente di volte a cambiare il punto di ingresso e effettuando una media sui i pattern ottenuti, ovvero su diverse realizzazioni di disordine all'interno del mezzo, otterremo un profilo di intensità uniforme come quello descritto in figura (1.4b). Questo particolare comportamento è osservabile quando non ci sono correlazioni tra le diverse realizzazione di disordine, condizione che viene soddisfatta nel caso valga l'assunzione di *weak scattering*, per cui la distanza media tra gli scatteratori risulta molto maggiore della lunghezza d'onda della luce studiata. Poiché la media sulle diverse realizzazioni di disordine annulla i contributi al profilo dovuti ai fenomeni di interferenza, la distribuzione spaziale dell'intensità sullo schermo sarà quindi

scritta come

$$I(\mathbf{r}) = I_1(\mathbf{r}) + I_2(\mathbf{r}) + I_3(\mathbf{r}) + \dots \quad (1.9)$$

nella quale i diversi termini della somma sono le intensità delle onde difratte e non vi è più informazione sulla loro fase. Ciò è conseguenza del fatto che si sta effettuando una media della fase su cammini ottici di lunghezza casuale. Proprio per questo motivo lo studio del trasporto di luce in un mezzo disordinato può avvenire in termini di analisi del cammino di particelle che trasportano energia, detti camminatori. Precisiamo subito che non vi è alcuna analogia tra camminatori e fotoni. Per quanto questi effetti del disordine permettano di ignorare la natura ondulatoria della luce e mappare la propagazione su particelle, queste particelle sono particelle fittizie del tutto diverse dai quanti della radiazione. Tuttavia in letteratura termini che descrivono il trasporto come *photon migration* e *photon random walk* sono entrati a far parte della terminologia comunemente usata per descrivere il fenomeno.

Concludiamo questa parte del lavoro dedicata agli effetti di coerenza in mezzi disordinati citando due importanti fenomeni in cui il trasporto è dominato da effetti di coerenza. Il primo è il *coherent backscattering* [14] in cui la luce scatterata all'indietro presenta un picco di intensità dovuto all'interferenza costruttiva tra cammini collegati da una trasformazione *time reverse*. Questo fenomeno di interferenza tra onde che percorrono lo stesso cammino ottico ma in verso opposto è descritto anche con il nome di *weak localization* [15, 16]. Quando la distanza media tra i centri di scattering è minore della lunghezza d'onda, la radiazione non completa nemmeno una singola oscillazione tra due eventi di scattering successivi. Entrano di conseguenza in gioco effetti di correlazione, la natura ondulatoria della luce non può più essere trascurata e il modello del *random walk* non può più fornire una corretta descrizione del trasporto. In questo regime gli effetti di coerenza caratterizzano il trasporto e si può osservare un completo arresto della luce e una sua localizzazione spaziale, detta localizzazione di Anderson [16, 17].

### 1.2.2 Propagazione dei camminatori

Il *random walk* è un processo stocastico dove le direzioni di uscita dai processi di scattering e le lunghezze percorse dai camminatori tra due eventi dipendono dalla densità e dal tipo di scatteratori. Un'analisi delle proprietà del random walk in uno specifico mezzo può quindi darci informazioni sulle sue proprietà di trasporto a livello microscopico. Il cammino medio durante un *random walk* tra due eventi di scattering consecutivi è detto *scattering mean free path* e la sua relazione con le proprietà di scattering del singolo

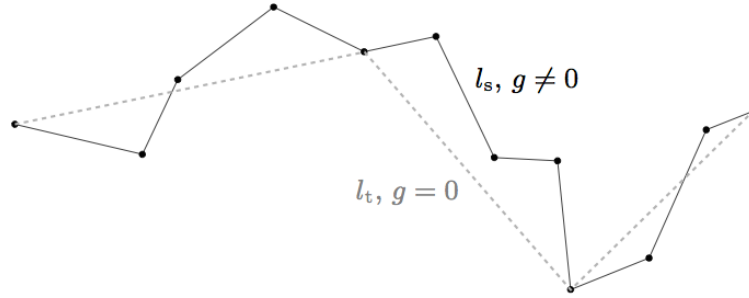


Figura 1.5: Esempio grafico che mette in relazione la propagazione con scattering anisotropo e *scattering mean free path*  $l_s$  e la corrispondente propagazione isotropa con *transport mean free path*  $l_t$ .

scatteratore e il numero di centri di scattering è espressa dal *rate* di *scattering*

$$\mu_s = \frac{1}{l_s}, \quad (1.10)$$

dove  $l_s$  è lo *scattering mean free path*. Nel caso valga l'assunzione di *weak scattering* questa quantità può essere ricondotta alla sezione d'urto di *scattering*  $\sigma_s$  definita in equazione (1.3) e alla densità  $n$  degli scatteratori tramite  $\mu_s = n\sigma_s$ . Se consideriamo un mezzo omogeneamente disordinato, assumendo cioè una distribuzione casuale uniforme dei centri di scattering sia completamente casuale, la probabilità che dopo un evento di scattering il camminatore percorra una distanza  $l$  prima di essere nuovamente scatterato risulta essere, in perfetta analogia con la legge di Beer-Lambert,

$$P(l) = \frac{1}{l_s} \exp\left(-\frac{l}{l_s}\right), \quad (1.11)$$

conseguenza del fatto che in un mezzo che presenta disordine omogeneo la probabilità di avere un evento di *scattering* è costante. La descrizione del trasporto in termini di  $l_s$  non tiene però in considerazione l'eventuale anisotropia degli scatteratori. È quindi conveniente adottare un parametro che descriva il percorso del camminatore scatterato tenendo conto del valore del fattore di anisotropia  $g \neq 0$ . Definiamo il *transport mean free path*

$$l_t = \frac{l_s}{1 - g} \quad (1.12)$$

che corrisponde alla distanza media nella quale la luce perde memoria della sua direzione iniziale. Ciò significa che anche se la luce entra in un mezzo lungo una certa direzione, dopo un intervallo spaziale corrispondente ad

$l_t$  gli eventi di scattering divengono indipendenti e la propagazione diviene equiprobabile su tutte le direzioni. Si può quindi mappare un processo di scattering anisotropo caratterizzato da  $l_s$  e  $g \neq 0$  in un equivalente isotropo dove la lunghezza media percorsa tra due eventi di scattering è  $l_t$  (figura 1.5). Questa analogia tra le due rappresentazioni è detta *similarity relation* [18]. Essa rende possibile un confronto tra le proprietà di trasporto di campioni con diversi gradi di anisotropia e, potendo conoscere sia  $l_t$  che  $l_s$ , permette di quantificare l'anisotropia del singolo centro di scattering ricavando  $g$ .

### Assorbimento

Per rendere completa la descrizione delle proprietà di trasporto della luce in un mezzo è necessario riportare anche il metodo di trattazione del meccanismo di assorbimento. Questo fenomeno può rientrare in una descrizione tramite *random walk* definendo la distanza media in cui si ha assorbimento di energia  $l_a$ . Possiamo quindi definire un *rate* di *scattering* per il processo di assorbimento

$$\mu_a = n\sigma_a = \frac{1}{l_a} \quad (1.13)$$

e sommare la relativa sezione d'urto alla sezione d'urto di *scattering* totale per determinare una quantità che descriva l'attenuazione dell'intensità lungo una certa direzione di propagazione

$$\sigma_{ext} = \sigma_s + \sigma_a \quad (1.14)$$

chiamata sezione d'urto di estinzione. Viene dunque ad essere richiesta un'opportuna modifica sia della *step length distribution* in equazione (1.11), in cui il termine  $l_s$  viene sostituito da  $l_{ext}$  definito come

$$\frac{1}{l_{ext}} = \frac{1}{l_s} + \frac{1}{l_a} \quad (1.15)$$

sia della *phase function*, di cui viene rinormalizzato l'integrale al valore

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} p(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\Omega = \frac{l_a}{l_{ext}} = a \quad (1.16)$$

indicato comunemente con il termine albedo.

## 1.3 Teoria del trasporto radiativo

Storicamente il problema del trasporto di luce nel regime di *scattering* multiplo è stato affrontato con due differenti approcci che hanno portato allo

sviluppo di due teorie parallele: la teoria analitica, detta anche teoria dello scattering multiplo, e la teoria del trasporto radiativo.

La teoria dello scattering multiplo parte dall'equazioni di Maxwell, nelle quali vengono introdotte le quantità che descrivono le proprietà di scattering e assorbimento dei singoli scatteratori. Da esse si ricavano poi le equazioni integrali e differenziali per la determinazione di quantità statistiche [19–21], come varianze e funzione di correlazione. In questa teoria viene usato il metodo dei diagrammi che porta, tramite l'impiego dei diagrammi di Feynman e della teoria perturbativa [22], a una rappresentazione concisa e formale dell'intero processo di scattering multiplo. Tuttavia va fatto notare come in queste equazioni integrali non sia possibile ottenere espressioni esplicite esatte per gli operatori e sia quindi necessario adottare delle approssimazioni [3].

Nella teoria del trasporto radiativo non si inizia lo studio a partire dalle equazioni per le funzioni d'onda ma si descrive il trasporto di luce come flusso di energia [10, 23]. In essa si assume che non ci sia correlazione tra i campi scatterati e l'analisi della propagazione della radiazione avviene solo in termini di intensità, trascurando gli effetti di interferenza<sup>3</sup>. Questa sarà la teoria a cui faremo riferimento nello studio della propagazione di luce in sistemi disordinati dei prossimi capitoli.

### 1.3.1 *Radiative transfer equation*

Pilastro fondamentale della teoria del trasporto radiativo è la *radiative transfer equation* (RTE) la quale ha trovato negli anni applicazioni in diversi campi, dallo studio astronomico della luce che si propaga nelle galassie e nei mezzi interstellari [24], all'analisi delle proprietà ottiche dell'atmosfera terrestre [25]. Interessanti e importanti impieghi sono stati anche nella biofotonica e nel trasporto di luce all'interno di tessuti biologici [26, 27].

La RTE può essere ricavata sia seguendo un approccio fenomenologico, nel quale viene esclusivamente richiesta la conservazione dell'energia all'interno del mezzo [23, 28], sia attraverso la teoria dello scattering di onde in mezzi disordinati, esplicitando la dipendenza rispetto ai parametri di *scattering* singolo con opportune assunzioni semplificatrici [29]. Per semplicità di

---

<sup>3</sup>Le due teorie, per quanto si basino su approcci molto diversi, hanno lo scopo di studiare gli stessi fenomeni e si può dimostrare come esse non risultino sconnesse tra loro. È stato dimostrato che effettuando la trasformata di Fourier della *mutual coherence function* nella teoria analitica si ottiene l'intensità specifica usata nella teoria del trasporto radiativo per un mezzo diffusivo. Questo indica che quest'ultima, nonostante descriva il fenomeno in termini di flussi di energia, contiene informazioni riguardo alle correlazioni dei campi [3]



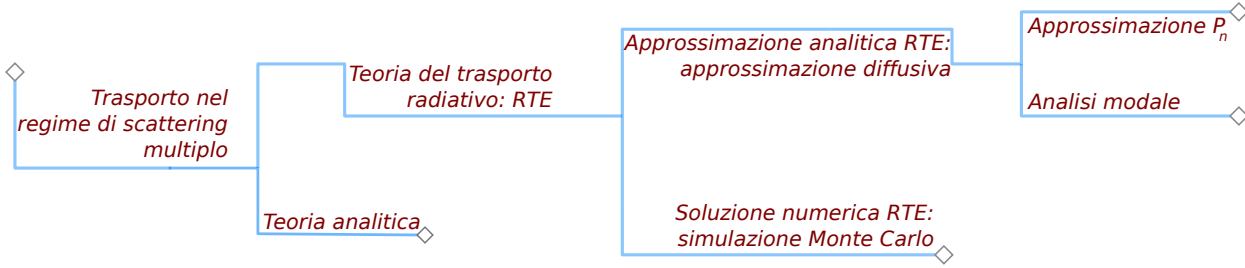


Figura 1.6: Metodi di analisi quantitativa del processo di *multiple scattering*.

notazione ridefiniamo i coefficienti di *scattering* e assorbimento per la luce  $\mu_s$  e  $\mu_a$  nella forma più comunemente impiegata per questo studio in letteratura e consideriamo valide le seguenti assunzioni per chiarificarla rispetto alle quantità di *scattering* :

- collisioni spazialmente puntiformi e temporalmente istantanee,
- effetti di interferenza multipla trascurabili,
- parametri ottici fissati alla lunghezza d'onda centrale dell'onda incidente, supposta essere quasi-monocromatica.

Facendo riferimento alla radianza o intensità specifica  $I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})$  [ $\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$ ], che descrive la potenza per unità di area e di angolo solido lungo la direzione individuata dal vettore  $\mathbf{s}$  all'interno di un elemento di volume  $V$ , il bilancio di energia può essere scritto come

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})}{\partial t} = -\mathbf{s} \cdot \nabla I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) - (\mu_s + \mu_a) I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) + \mu_s \int_{\Omega} p(\mathbf{s}, \mathbf{s}') I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) d\Omega + Q(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) \quad (1.17)$$

dove  $v$  è la velocità della luce nel mezzo e i quattro termini al secondo membro che descrivono l'evoluzione temporale dell'intensità specifica all'interno del volume  $V$  con flusso diretto lungo  $\mathbf{s}$  sono rispettivamente

- il contributo dovuto all'energia che attraversa le superfici di  $V$ ,
- le perdite legate allo *scattering* e all'assorbimento,
- il guadagno legato allo *scattering* integrato su tutte le direzioni  $\mathbf{s}'$  verso la direzione  $\mathbf{s}$ .

- il guadagno di energia legato alle sorgenti eventualmente presenti nel volume.

La RTE è un'equazione complessa e, fin dalla sua introduzione, un grande lavoro è stato portato avanti per definire metodi numerici per risolverla e approssimazioni valide. Una delle tecniche maggiormente impiegate che ha riscosso numerose conferme di validità a livello sperimentale è l'**approssimazione diffusiva** (DA), che consente, con le opportune condizioni, di riscrivere la RTE come un'equazione di diffusione (DE). I due principali metodi per applicare la DA alla RTE sono lo sviluppo in armoniche sferiche dell'intensità specifica, detta approssimazione  $P_n$  e l'analisi modale.

L'approssimazione  $P_n$  consiste nel troncamento dello sviluppo in serie al termine di grado  $n$  ricavando, in base al numero di armoniche sferiche considerate, delle equazioni risolubili numericamente. Nel limite in cui  $n \rightarrow \infty$  è stato dimostrato che si ottiene la soluzione esatta per le RTE [30, 31], mentre ponendo  $n = 1$  e richiedendo la validità di opportune assunzioni, si ottiene l'equazione di diffusione. Questo metodo sarà quello impiegato nel prossimo paragrafo.

L'analisi modale, inizialmente introdotta nell'ambito della teoria per il trasporto di neutroni [32], lavora invece sulla trasformata di Fourier spaziale dell'intensità specifica, determinandone uno sviluppo in automodali. La DE si ottiene nel limite asintotico spaziale (considerando il limite per frequenze spaziali nulle) e temporale (tenendo solo il modo con la vita media più lunga).

Per la risoluzione a livello numerico delle RTE viene solitamente impiegato il modello delle simulazioni Monte Carlo (MC), che permette di simulare il processo stocastico del *random walk* (paragrafo (1.2)) tramite la generazione di traiettorie casuali dei camminatori [33]. Assumendo che l'intensità specifica  $I$  sia proporzionale alla densità di camminatori, nel limite di un numero infinito di traiettorie generate il MC fornisce una soluzione esatta della RTE. Per questo motivo in letteratura i risultati delle simulazioni MC sono spesso usati per testare la validità dell'approssimazione diffusiva [34, 35].

Una schematizzazione dei metodi di analisi del regime di multiple *scattering* appena descritti è riportata in figura (1.6).

### 1.3.2 Approssimazione diffusiva

In questo paragrafo verrà mostrato come derivare l'equazione di diffusione tramite l'approssimazione  $P_1$ , riadattando la trattazione svolta nella referenza [36] da parte di Contini *et al.* L'articolo, oltre a esporre in maniera dettagliata il processo di derivazione della DE, presenta anche un'analisi della solu-

zione per mezzi con geometria a *slab* disordinati, in cui risulta determinante la finitezza spaziale e quindi le condizioni al contorno impiegate.

Descrivendo il trasporto in un mezzo disordinato assumiamo l'esistenza di un cammino libero medio finito  $l_s$  e definiamo il coefficiente di *scattering* ridotto  $\mu'_s = (1 - g)\mu_s$  che corrisponde all'inverso del *transport mean free path*  $l_t$ .

Viene anche assunta per l'equazione di diffusione la stessa dipendenza dai termini di assorbimento della RTE<sup>4</sup>, richiedendo quindi che il termine di sorgente sia rappresentato da una delta spaziale e temporale. In questo modo non si ha perdita di generalità nell'assumere  $\mu_a = 0$  poiché, se si volesse considerare l'assorbimento, sarebbe possibile aggiungerlo in un secondo momento semplicemente moltiplicando la soluzione per il termine in cui compare  $\mu_a$ .

Iniziamo la derivazione della DE considerando lo sviluppo in armoniche sferiche dell'intensità specifica e applicando la prima approssimazione, l'approssimazione  $P_1$ , mantenendone soltanto i primi due termini. Otteniamo così

$$I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) = U_d(\mathbf{r}, t) + \frac{3}{4\pi} \mathbf{F}_d(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{s} \quad (1.20)$$

dove il primo termine (isotropo), è l'intensità diffusa media, definita come

$$U_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) d\Omega \quad (1.21)$$

---

<sup>4</sup>Assumendo che il termine sorgente dell'equazione (1.17) risulti essere  $\varepsilon(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) = \delta(\mathbf{r})\delta(t)\delta(\mathbf{s})$ , la soluzione della RTE presenta una particolare dipendenza dalla lunghezza di assorbimento

$$I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) = \exp(-\mu_a vt) I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})|_{\mu_a=0} \quad (1.18)$$

permettendo di ridurre lo studio della propagazione di intensità al caso di un mezzo non assorbente senza perdita di generalità. Questa caratteristica deriva dalle proprietà di scalabilità della RTE stessa per cui, considerata una soluzione  $I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})$  per un mezzo caratterizzato da un coefficiente di estinzione  $\mu_{ext}$  e da una *phase function*  $p(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , allora

$$\bar{I}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{t}, \mathbf{s}) = \left( \frac{\bar{\mu}_{ext}}{\mu_{ext}} \right)^3 I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) \quad (1.19)$$

dove

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{\mu_{ext}}{\bar{\mu}_{ext}} \mathbf{r}, \quad \bar{t} = \frac{\mu_{ext}}{\bar{\mu}_{ext}} t,$$

è una soluzione per un mezzo diffusivo con coefficiente di estinzione  $\bar{\mu}_{ext}$  con lo stesso albedo e la stessa *phase function*  $p(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Ciò risulta evidente notando che l'introduzione nella RTE delle variabili adimensionali  $\mu_{ext}\mathbf{r}$  e  $\mu_{ext}vt$  restituisce un'equazione indipendente dal coefficiente di estinzione. Questa proprietà risulta particolarmente utile poiché consente di estendere il risultato ottenuto per una particolare geometria a ogni altra geometria riscalata, a patto che  $a$  e  $p(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  siano gli stessi.

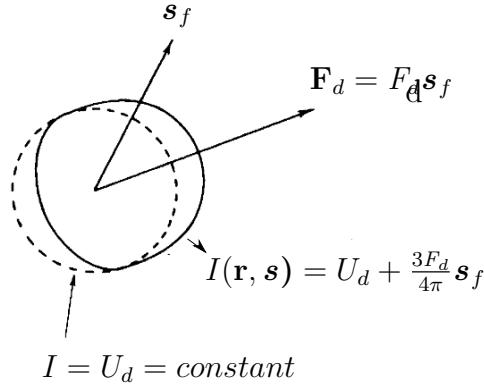


Figura 1.7: Intensità diffusa media  $I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})$  in approssimazione diffusiva [3].

mentre il secondo termine è quello anisotropo, dove

$$\mathbf{F}_d(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) \mathbf{s} d\Omega \quad (1.22)$$

è il vettore flusso diffuso<sup>5</sup>. L'espressione così ottenuta ha un preciso significato fisico. Assumendo che la luce si propaghi a seguito di un elevato numero di eventi di scattering uniformemente in tutte le direzioni, la sua distribuzione angolare sarà pressoché uniforme (da qui il termine isotropo). Tuttavia, se ci si fermasse a questa assunzione, non ci sarebbe propagazione poiché si otterrebbe un valore di  $\mathbf{F}_d$  nullo. Per descrivere correttamente il trasporto è quindi necessario che l'intensità diffusa non sia esattamente isotropa ma risulti leggermente sbilanciata lungo una particolare direzione  $\mathbf{s}_f$ , condizione che può essere soddisfatta richiedendo il modulo del flusso lungo tale direzione non nullo e molto più piccolo di  $U_d$  (figura (1.7)).

L'approssimazione  $P_1$  richiede quindi  $U_d(\mathbf{r}, t) \gg |\mathbf{F}_d(\mathbf{r}, t)|$ .

Come già anticipato, al fine di riprodurre nella DE le proprietà di scalabilità della RTE, deve essere scelto come termine sorgente una Delta di Dirac nello spazio e nel tempo. In questa derivazione si suppone inoltre che la sorgente sia isotropa:

$$Q(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t). \quad (1.23)$$

Andando ad inserire l'espressione (1.23) nella RTE insieme all'equazione (1.20), integrando sull'angolo solido  $\Omega$  e moltiplicando per  $\mathbf{s}$ , si ottiene il

<sup>5</sup>Sia l'intensità diffusa media che il flusso diffuso medio hanno dimensioni  $\text{W m}^{-2}$

seguinte sistema di equazioni accoppiate

$$\frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t} U_d(\mathbf{r}, t) + \nabla \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = Q(\mathbf{r}, t) \quad (1.24)$$

$$\left( \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t} + \mu'_s \right) \mathbf{F}_d(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{3} \nabla U(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.25)$$

con la comune assunzione che la *phase function*  $p(\mathbf{s}, \mathbf{s}')$  sia funzione solo dell'angolo tra  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{s}'$ . Facciamo ora la quarta ed ultima assunzione, richiedendo che la variazione temporale del vettore flusso diffuso su una lunghezza di  $l_a$  sia trascurabile rispetto al vettore stesso:

$$\left| \frac{1}{v\mu'_s} \frac{\partial \mathbf{F}_d(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right| \ll |\mathbf{F}_d(\mathbf{r}, t)| \quad (1.26)$$

che permette di semplificare l'equazione (1.25) nella

$$\mathbf{F}_d(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{v} D \nabla U(\mathbf{r}, t) \quad (1.27)$$

che corrisponde all'equazione di Fick in cui la costante di diffusione  $D$  vale

$$D = \frac{v}{3\mu'_s} = \frac{1}{3} v l_t \quad (1.28)$$

e viene misurata in  $\text{m}^2/\text{s}$ . Per concludere, inserendo l'equazione (1.27) nella (1.24) troviamo l'equazione di diffusione

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - D \nabla^2 \right) U(\mathbf{r}, t) = v Q(\mathbf{r}, t). \quad (1.29)$$

Si noti come la costante di diffusione in equazione (1.28), che compare nella DE e che è quindi connessa alle quantità macroscopiche del trasporto di luce, sia dipendente da  $l_t$ . Ciò significa che, appurato che l'approssimazione diffusiva sia applicabile, uno studio di  $D$  tramite l'analisi della propagazione delle intensità in un sistema disordinato ci può fornire informazioni sulle proprietà di trasporto microscopiche del sistema stesso. La soluzione generale per una sorgente isotropa puntiforme che emetta un impulso di energia unitaria è data da [23]

$$U(\mathbf{r}, t) = \frac{v}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}{4Dt}\right) \quad (1.30)$$

che può essere estesa al caso omogeneo assorbente tramite la relazione (1.18) per dare

$$U(\mathbf{r}, t) = \frac{v}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}{4Dt} - \mu_a vt\right). \quad (1.31)$$

Ora che si è ricavata un'espressione per l'intensità diffusa media è necessario considerare quali possano essere le condizioni al contorno che meglio si adattano alla descrizione di sistemi di dimensione finita.

### 1.3.3 Condizioni al contorno

L'equazione (1.31) rappresenta la propagazione delle intensità all'interno di un mezzo disordinato infinito. Per poter applicare la teoria a dei sistemi in cui non è possibile fare approssimazioni di bulk o in cui la sorgente risulta essere posizionata in prossimità della superficie del campione, è necessario determinare condizioni al contorno che considerino la presenza di un'interfaccia e che non violino le assunzioni fatte per ricavare la DE. In questa trattazione la geometria del sistema analizzata sarà la geometria a *slab*, di interesse per lo studio dei campioni condotto in questa tesi, in cui il mezzo presenta un'estensione finita lungo una delle tre dimensioni. In questa trattazione scegliamo l'asse cartesiano  $z$  come direzione lungo la quale la *slab* presenta uno spessore finito. Ovviamente la sorgente è scelta in modo da risultare interna al mezzo.

In caso non vi sia cambiamento di indice di rifrazione tra l'interno del sistema e l'esterno, ci si aspetta che non ci sia trasporto di energia diretto verso l'interno, condizione al contorno espressa da

$$I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) = 0 \quad (1.32)$$

con  $\mathbf{r}$  sulla superficie esterna del campione  $\Sigma$  e  $\mathbf{s}$  diretto verso l'interno. Tuttavia questa condizione al contorno viola le assunzioni fatte per ricavare l'equazione di diffusione. Alla base dell'approssimazione  $P_1$  vi è la distribuzione angolare di  $I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})$ , la quale deve essere quasi-isotropa con un piccolo flusso direzionale. Porre che l'intensità si annulli sulla superficie comporterebbe una discontinuità tra l'esterno e l'interno del campione che male si adatta alla distribuzione angolare scelta. Per poter soddisfare l'equazione (1.32) è quindi necessario compiere ulteriori approssimazioni. La più semplice che è possibile fare è detta *zero boundary condition* (ZBC) e assume che il flusso diretto verso l'interno sia nullo

$$F_-(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \int_{\mathbf{s} \cdot \mathbf{q} < 0} I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{q}) d\Omega = 0 \quad (1.33)$$

con  $\mathbf{r}$  sulla superficie esterna e  $\mathbf{q}$  versore normale ad essa diretto verso l'interno. Questa però risulta corretta solo per campioni con spessore ottico, definito come il rapporto  $L/l_t$  molto alto, in cui l'intensità all'estremità del

campione risulta diversi ordini di grandezza più piccola rispetto alle aree più interne in prossimità della sorgente, ovvero se

$$U_d(\mathbf{r}_\Sigma, t, \mathbf{s}) \ll U_d(\mathbf{r}_{bulk}, t, \mathbf{s}) \quad (1.34)$$

con  $\mathbf{r}_\Sigma$  e  $\mathbf{r}_{bulk}$  vettori che individuano rispettivamente la superficie del campione la regione bulk.

Nonostante questa apparente inadattabilità al caso generale, la ZBC riformula il problema in una forma matematicamente semplice che ha spinto a studi per estenderne la validità anche al caso di mezzi otticamente fini. Si può adottare una descrizione in cui lo spessore del campione viene sostituito da uno spessore fittizio, corrispondente alla distanza a cui l'intensità media diffusa diverrebbe nulla. Questa condizione va sotto il nome di *extrapolated boundary condition* (EBC) [37–39]. Dato un campione spesso  $L$  lungo la direzione  $z$ , è possibile definire una lunghezza  $z_e$ , detta *extrapolation length*, tale che

$$\left[ U_d \mp z_e \frac{\partial U_d}{\partial z} \right]_{z=0,L} = 0. \quad (1.35)$$

La relazione (1.35) implica che, a una distanza  $z_e$  da ambedue le estremità di un mezzo con geometria a slab, l'intensità media si annulla (figura (1.8)). Mappando quindi il sistema con un certo spessore in un altro con uno spessore fittizio  $L_e = L + 2z_e$  la condizione (1.33) risulta soddisfatta e, insieme alla (1.35), si ricava il valore della *extrapolated length*

$$z_e = \frac{2D}{v} = \frac{2}{3}l_t. \quad (1.36)$$

Fino ad ora non è stato considerato nessun contrasto tra indice di rifrazione interno ed esterno al campione, che introduce riflessione della luce all'interfaccia e una redistribuzione dell'intensità all'interno del mezzo. In questo caso le condizioni al contorno appena descritte possono essere riadattate considerando il contributo all'interfaccia del flusso riflesso.

$$\int_{\mathbf{s} \cdot \mathbf{q} > 0} I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{q}) d\Omega = \int_{\mathbf{s} \cdot \mathbf{q} < 0} R(\mathbf{s}) I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s}) |\mathbf{s} \cdot \mathbf{q}| d\Omega \quad (1.37)$$

con  $\mathbf{r}$  sulla superficie all'interfaccia  $\Sigma$ , e  $R(\mathbf{s})$  coefficiente di riflessione di Fresnel per luce non polarizzata:

$$R(\mathbf{s}) = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{n \cos \theta_i - \cos \theta_t}{n \cos \theta_i + \cos \theta_t} \right)^2 + \left( \frac{\cos \theta_i - n \cos \theta_t}{\cos \theta_i + n \cos \theta_t} \right)^2 \right]. \quad (1.38)$$

Nell'equazione (1.38)  $n$  rappresenta il rapporto tra l'indice di rifrazione del mezzo diffusivo e l'indice di rifrazione del mezzo esterno,  $\theta_i$  è l'angolo di

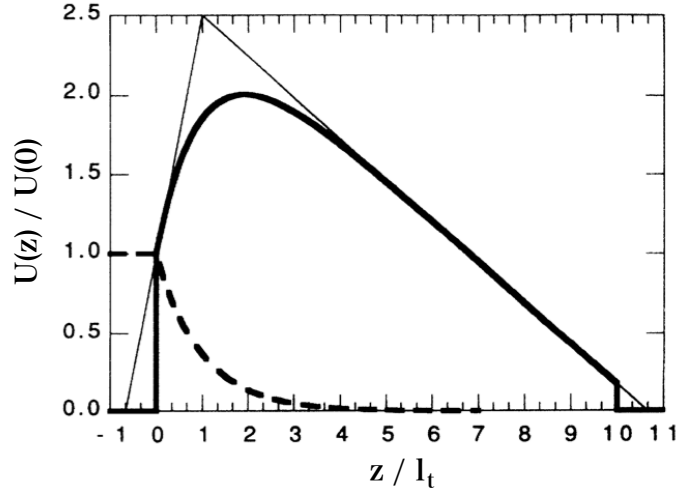


Figura 1.8: Andamento dell'intensità media diffusa in un sistema con geometria a *slab* e spessore ottico (rapporto tra lo spessore fisico e  $l_t$ ) pari a 10. L'intervallo delle ascisse tra 0 e 10 rappresenta i valori interni alla *slab*. La curva meno spessa rappresenta i valori che si otterrebbero assumendo una sorgente puntiforme isotropa posizionata in  $z = l_t$  e *matching* tra gli indici di rifrazione esterno e interno. La curva in grassetto rappresenta invece il caso di una sorgente estesa lungo l'asse  $z$  la cui emissione decade esponenzialmente e la curva tratteggiata identifica la probabilità di avere luce balistica, cioè che viene trasmessa senza subire processi di *scattering*, in funzione della profondità di penetrazione. Si può notare dall'andamento della curva meno spessa che l'intensità media si annulla in un punto fuori dal campione, ad una distanza  $z_e = (2/3)l_t$  dalla superficie [40].

incidenza della radiazione rispetto alla direzione  $\mathbf{q}$  normale a  $\Sigma$  e  $\theta_t$  è l'angolo di rifrazione. Da questa analisi consegue che un contrasto caratterizzato da  $n \sim 1.4$  provoca una riflessione di oltre il 50 % della luce incidente causando una significativa redistribuzione dell'intensità all'interno della *slab*.

La condizione al contorno (1.37) può essere espressa in termini di  $U_d$  inserendovi la (1.20). Si ottiene così

$$U_d(\mathbf{r}, t) + \frac{M}{2\pi} \mathbf{F}_d(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (1.39)$$

per  $\mathbf{r}$  su  $\Sigma$  e con il coefficiente  $M$  dato da

$$M = \frac{1 + 3 \int_0^{\pi/2} R(\theta_i) \cos^2 \theta_i \sin \theta_i d\theta_i}{1 - 2 \int_0^{\pi/2} R(\theta_i) \cos \theta_i \sin \theta_i d\theta_i}. \quad (1.40)$$

Il valore della *extrapolation length* che ne deriva è

$$z_e = \frac{2MD}{v} = \frac{2}{3} M l_t. \quad (1.41)$$



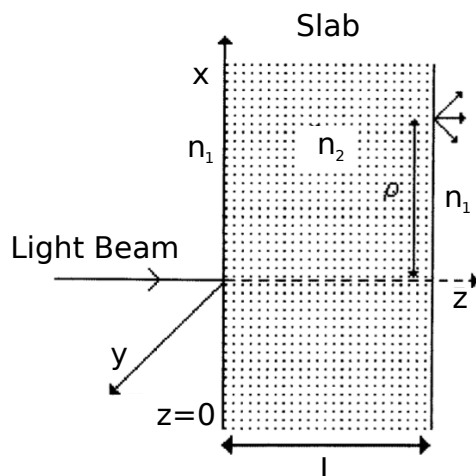


Figura 1.9: Geometria a slab e notazioni impiegate [36].

L'espressione (1.41) è coerente con il valore della *extrapolation length* ricavato in assenza di contrasto nell'indice di rifrazione: ponendo nella (1.40)  $R(s) = 0$ , otteniamo  $M = 1$  e ritroviamo per  $z_e$  l'espressione (1.36).

### 1.3.4 Soluzione dell'equazione di diffusione in una *slab*

In questa sezione viene presentata una soluzione particolare dell'equazione di diffusione relativa a un sistema disordinato con geometria a *slab*.

Consideriamo una configurazione in cui un fascio sottile e collimato incide normalmente sulla superficie del mezzo. Supponiamo inoltre che questo sia composto da un singolo impulso di durata abbastanza breve da essere temporalmente descritto con una delta di Dirac. Questa particolare scelta è una buona approssimazione del caso reale in cui un impulso laser ultracorto viene fatto incidere su un campione, a patto che le sue dimensioni siano trascurabili rispetto a quelle del sistema studiato.

Il sistema di coordinate viene scelto in modo tale che l'origine coincida con il punto in cui la luce incide sul mezzo e che l'asse  $z$  corrisponda alla direzione di propagazione iniziale del fascio. Una schematizzazione della geometria, insieme ad altre quantità fondamentali, è illustrata in figura (1.9). È chiaro però che il tipo di sorgente scelta non corrisponde alla sorgente isotropa che è stata impiegata nel procedimento di derivazione della DE. È necessario quindi effettuare una modellizzazione corretta della luce entrante, in cui la propagazione della luce avvenga in modo isotropo senza però ignorare la direzionalità iniziale del fascio. In letteratura si possono trovare diversi metodi per rappresentare il fascio entrante in maniera corretta [41, 42]. Il

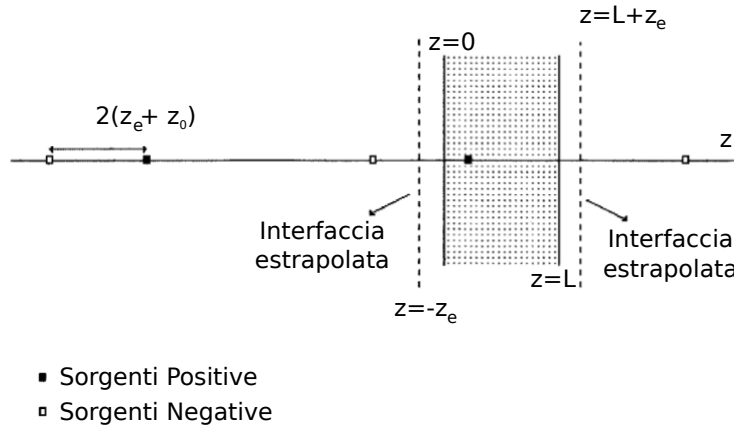


Figura 1.10: Metodo delle immagini. L'*extrapolation length* permette di individuare due superfici parallele alle superfici della *slab* distanti  $L + 2z_e$ . Il metodo consiste nell'abbinare alla sorgente isotropa posizionata a una distanza  $z = l_0$  dal punto di ingresso della luce nel mezzo una sorgente negativa, speculare rispetto all'interfaccia estrapolata. A questo dipolo ne vengono aggiunti altri identici distribuiti con periodicit   $2(l + 2z_e)$  lungo la direzione  $z$ . La distanza tra due coppie di sorgenti adiacenti risulta quindi due volte lo spessore fittizio ottenuto con l'introduzione delle interfacce estrapolate [36].

pi  semplice tra essi suppone che la radiazione si propaghi in maniera isotropa e venga emessa da una sorgente puntiforme posizionata internamente al campione ad una distanza  $z = z_0 = l_t$  dall'interfaccia [43]. Considerando che per definizione  $l_t$  rappresenta la distanza in cui la luce perde completamente memoria della direzione di provenienza (paragrafo (1.2.2)), schematizzare il fascio monodirezionale con una sorgente isotropa in  $z_0$  risulta una scelta concettualmente valida. Ovviamente questa scelta rappresenta un'approssimazione, che pu  diventare inadeguata nel caso di campioni fini. Tuttavia   stato dimostrato che l'errore che si compie in questi casi   gi  estremamente ridotto allontanandosi lungo la coordinata radiale dall'asse  $z$  di una distanza  $l_t$  [44]. Per la nostra trattazione continueremo quindi ad impiegare come funzione sorgente quella descritta in (1.23) posizionata per  nel punto individuato dalle coordinate  $(0,0,z_0)$ .

Per risolvere la DE applichiamo la *extrapolated boundary condition* che pu  essere soddisfatta attraverso il metodo delle immagini [38]. Questo metodo consiste nel mappare la singola sorgente isotropa interna al campione in un infinito numero di coppie di sorgenti virtuali (figura (1.10)). Queste coppie risultano dei dipoli formati da sorgenti positive e negative con le stesse propriet  ottiche della  $Q(\mathbf{r}, t)$  scelta. Ad esse vengono associate le seguenti

posizioni lungo l'asse  $z$ :

$$\begin{aligned} z_{+,m} &= 2m(L + 2z_e) + l_t && \text{per le sorgenti positive} \\ z_{-,m} &= 2m(L + 2z_e) - 2z_e - l_t && \text{per le sorgenti negative.} \end{aligned}$$

con  $m = (0, \pm 1, \pm 2, \dots)$  indice di enumerazione delle sorgenti virtuali. Questa configurazione permette di esprimere l'intensità diffusa media come

$$U_d(z, \rho, t) = U_{d+}(z, \rho, t) + U_{d-}(z, \rho, t) \quad (1.42)$$

in cui  $U_{d+}(z, \rho, t)$  rappresenta il contributo delle sorgenti positive, e  $U_{d-}(z, \rho, t)$  il contributo delle sorgenti negative. Il termine  $\rho$  indica la distanza radiale dall'asse  $z$ . Queste due intensità medie valgono rispettivamente

$$\begin{aligned} U_{d+}(z, \rho, t) &= \frac{v \exp\left(-\mu_a vt - \frac{\rho^2}{4Dvt}\right)}{4\pi(4\pi Dvt)^{3/2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(z - z_{+,m})^2}{4Dt}\right], \\ U_{d-}(z, \rho, t) &= -\frac{v \exp\left(-\mu_a vt - \frac{\rho^2}{4Dvt}\right)}{4\pi(4\pi Dvt)^{3/2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(z - z_{-,m})^2}{4Dt}\right]. \end{aligned}$$

Ora che abbiamo la soluzione della DE possiamo calcolare quale sia il valore della luce trasmessa attraverso la slab. Considerando che il suo andamento nel tempo risulta dato dall'espressione

$$T(\rho, t) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{F}_d(\rho, z = L, t) = -4\pi D \frac{\partial}{\partial z} U(\rho, z = L, t) \quad (1.43)$$

sostituendo  $U_d$  dalla (1.42) si ottiene

$$T(\rho, t) = \frac{e^{-\mu_a vt - \frac{\rho^2}{4Dt}}}{2(4\pi D)^{3/2} t^{5/2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[ z_{1,m} \exp\left(-\frac{z_{1,m}^2}{4Dt}\right) - z_{2,m} \exp\left(-\frac{z_{2,m}^2}{4Dt}\right) \right] \quad (1.44)$$

con

$$z_{1,m} = L(1 - 2m) - 4mz_e - l_t \quad (1.45)$$

$$z_{2,m} = L(1 - 2m) - (4m - 2)z_e + l_t. \quad (1.46)$$

La funzione di trasmissione  $T(\rho, t)$  rappresenta la probabilità che un camminatore entrante nell'origine all'istante  $t_0 = 0$ , esca al tempo  $t$  ad una distanza  $\rho$  dall'asse  $z$  per unità di tempo e per unità di area. È stato dimostrato che quella trovata con questo metodo è l'unica soluzione esistente quando la *extrapolated boundary condition* è la condizione al contorno scelta.

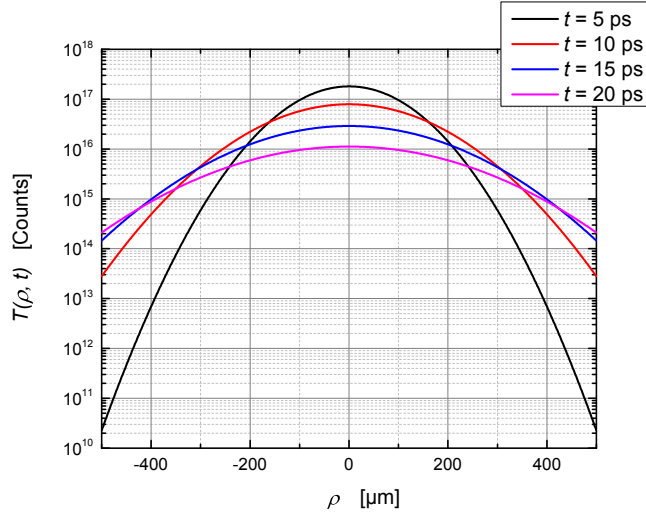


Figura 1.11: Grafico dell'andamento spaziale della funzione (1.44) per diversi valori della variabile temporale. Per tempi brevi la luce che fuoriesce dal campione è quella che ha subito meno processi di *scattering* i cui camminatori sono giunti sulla superficie di uscita non lontano dall'origine nel piano x-y. A tempi più grandi fuoriesce dal mezzo anche la luce che ha subito un maggior numero di eventi di *scattering* che risulta maggiormente distribuita su resto del piano.

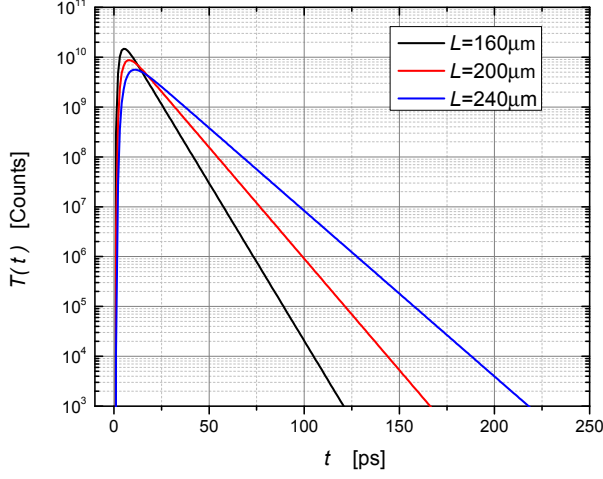
L'equazione (1.44) è una serie infinita e, per poterla calcolare numericamente, deve essere troncata. Poiché al crescere dell'indice  $m$  cresce anche la distanza dalle interfacce delle sorgenti, ci si aspetta che per valori grandi di  $m$  i relativi contributi siano significativi solo per distanze radiali  $\rho$  e/o per tempi  $t$  grandi. Si può però mostrare come impiegando circa una decina di termini della serie, per quel che riguarda l'andamento delle funzioni entro 3 ordini di grandezza dal massimo,  $T(\rho, t)$  mostra un errore dovuto al troncamento sotto lo 0.1%.

Integrando la (1.44) su tutta la superficie di uscita otteniamo l'intensità totale diffusa trasmessa risolta in tempo (*time-resolved*), ovvero

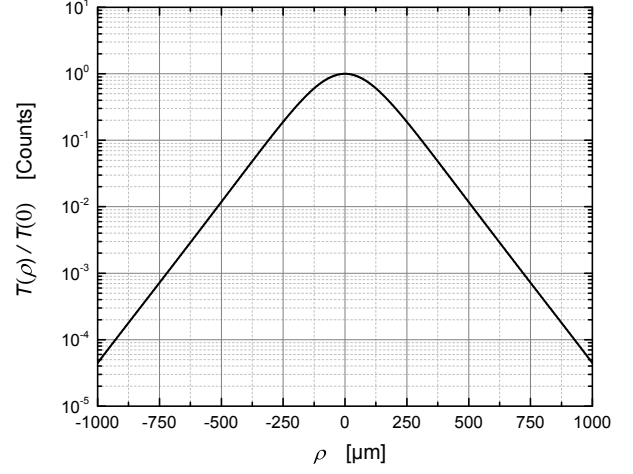
$$T(t) = \frac{e^{-\mu_a vt}}{2(4\pi D)^{1/2} t^{3/2}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[ z_{1,m} \exp\left(-\frac{z_{1,m}^2}{4Dt}\right) - z_{2,m} \exp\left(-\frac{z_{2,m}^2}{4Dt}\right) \right], \quad (1.47)$$

il cui andamento è graficato in figura (1.12a). Si può notare come la funzioni si assesti su un decadimento esponenziale la cui vita media rappresenta una grandezza caratteristica del trasporto, chiamata tempo di *Heisenberg* [45]

$$\tau = \frac{(L + 2z_e)^2}{\pi^2 D}. \quad (1.48)$$



(a)



(b)

Figura 1.12: (a) Grafico della funzione di trasmissione risolta in tempo, equazione (1.47) per differenti valori dello spessore  $L$  della *slab*. (b) Andamento della funzione di trasmissione risolta spazialmente, equazione (1.49), ottenuta integrando la funzione in figura (1.11) su tutti i tempi.

Integrando invece solamente sulla variabile temporale, si ha

$$T(\rho) = \frac{1}{4\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[ z_{1,m}(\rho^2 + z_{1,m}^2)^{-3/2} \left( 1 + \sqrt{\frac{\mu_a v(\rho^2 + z_{1,m}^2)}{D}} \right) e^{-\sqrt{\frac{\mu_a v(\rho^2 + z_{1,m}^2)}{D}}} - z_{2,m}(\rho^2 + z_{2,m}^2)^{-3/2} \left( 1 + \sqrt{\frac{\mu_a v(\rho^2 + z_{2,m}^2)}{D}} \right) e^{-\sqrt{\frac{\mu_a v(\rho^2 + z_{2,m}^2)}{D}}} \right]. \quad (1.49)$$

che rappresenta l'intensità totale diffusa trasmessa allo stato stazionario.

La serie (1.49) rappresenta il profilo di trasmissione attraverso un campione la cui forma è approssimabile alla geometria a *slab* che si otterrebbe sperimentalmente illuminando la superficie di ingresso con un laser continuo. Essendo questa la modalità sperimentale adottata in questo lavoro di tesi, risulta necessaria una presentazione più dettagliata delle caratteristiche di questa funzione e della sua particolare dipendenza dalle quantità microscopiche di scattering.

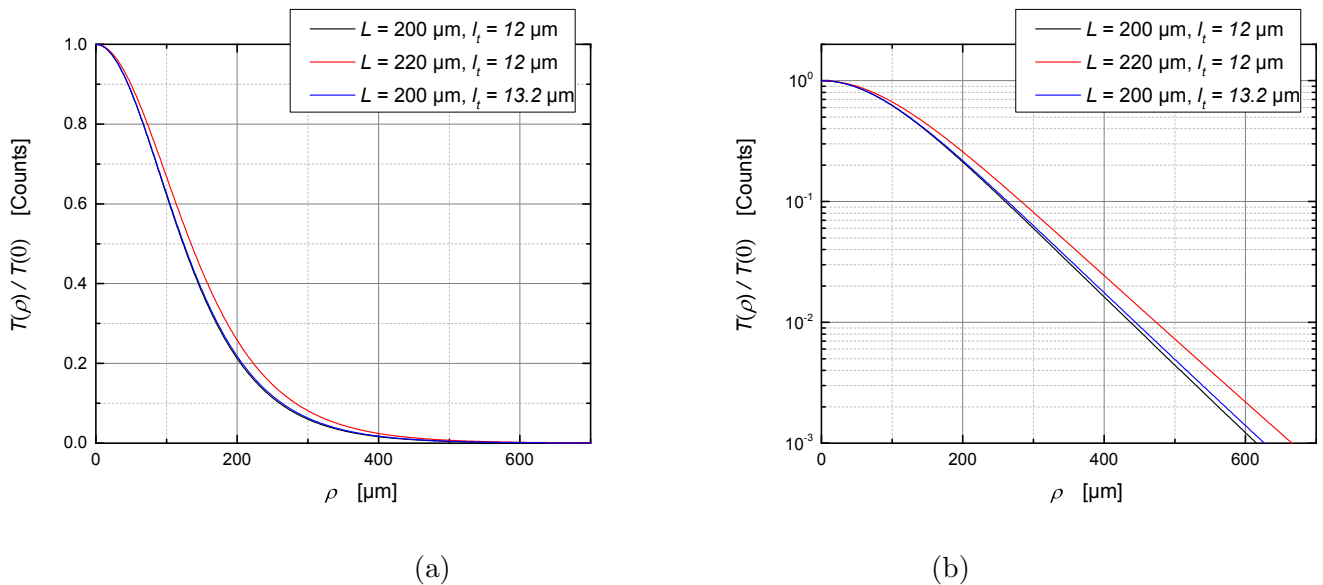


Figura 1.13: Grafici dei profili di trasmissione risolti spazialmente al variare al variare del 10% dei parametri  $L$  e  $l_t$ . Le funzioni sono presentate in (a) scala lineare e (b) scale logaritmica.

### Funzione di trasmissione nel caso statico

In figura (1.13a) è mostrato in scala lineare l'andamento della funzione di trasmissione risolta spazialmente, illustrandone la sensibilità al variare dei parametri di spessore del campione  $L$  e *transport mean free path*  $l_t$ . In prossimità del massimo della funzione un ruolo determinante è giocato da  $L$  che risulta il parametro dominante. Si nota con chiarezza che una variazione del 10% dello spessore porta ad un allargamento del profilo decisamente più marcato rispetto alla stessa variazione percentuale di  $l_t$ . Ciò ha portato a considerare comunemente l'analisi dei profili di trasmissione risolti spazialmente solo come una valutazione dello spessore del sistema. Tuttavia, graficando la funzione su scala logaritmica come in figura (1.13b), si può notare che nei primi due ordini di grandezza a partire dall'origine delle coordinate, allontanandoci dai valori di intensità massima, riusciamo comunque ad apprezzare un cambiamento dell'andamento della funzione anche nella sola variazione di  $l_t$ . Questa informazione evidenzia come l'osservazione del profilo di trasmissione, a patto di poter risolvere almeno due ordini di grandezza, può effettivamente permettere una caratterizzazione del *transport mean free path* e quindi della struttura scatterante a livello microscopico.

## Funzione di trasmissione e riflessione totale

Per completare questa trattazione delle funzioni analitiche che descrivono la propagazione delle intensità ottenute in approssimazione diffusiva riportiamo l'espressione di trasmissione e riflessione totale. La trasmissione viene ricavata integrando l'equazione (1.47) rispetto alla variabile temporale:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} [\operatorname{sgn}(z_{1,m})e^{-|z_{1,m}|\sqrt{\mu_a v/D}} - \operatorname{sgn}(z_{2,m})e^{-|z_{2,m}|\sqrt{\mu_a v/D}}]. \quad (1.50)$$

Per ottenere l'espressione della riflessione totale si segue un procedimento analogo a quello per  $T$  calcolando i valori dell'intensità media diffusa, equazione (1.42), per il valore della variabile  $z = 0$  che identifica la superficie di ingresso della slab. Integrando poi nello spazio e nel tempo si ottiene

$$R = -\frac{1}{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} [\operatorname{sgn}(z_{3,m})e^{-|z_{3,m}|\sqrt{\mu_a v/D}} - \operatorname{sgn}(z_{4,m})e^{-|z_{4,m}|\sqrt{\mu_a v/D}}]. \quad (1.51)$$

con

$$z_{3,m} = -2mL - 4mz_e - l_t \quad (1.52)$$

$$z_{4,m} = -2mL - (4m - 2)z_e + l_t. \quad (1.53)$$

Sfruttando la relazione  $A = 1 - T - R$  è quindi possibile quantificare gli effetti dell'assorbimento  $A$ .

## 1.4 Equazione di diffusione in mezzi anisotropi

La soluzione dell'equazione di diffusione e i profili di intensità descritti nel paragrafo precedente sono riferiti ad un mezzo con geometria a *slab* in cui la luce si propaga in modo isotropo. Nel caso più generale la struttura del campione può portare ad un trasporto dell'intensità diverso a seconda della direzione di propagazione. Tali situazioni si possono verificare sia quando vi è un'anisotropia dovuta alla morfologia del campione, in cui è la struttura nel suo complesso a privilegiare il trasporto lungo alcune direzioni piuttosto che altre, sia quando la geometria del singolo scatteratore induce una non uniformità nella *phase function*  $p(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . In questo caso il coefficiente di diffusione  $D$  non può più essere descritto come una quantità scalare e deve essere sostituito dal tensore  $\mathbf{D}$ , che assumiamo diagonale in un opportuno sistema di riferimento:

$$\begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix}$$

L'equazione generale di diffusione diviene quindi

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{D} \nabla \right) U(x, y, t) = Q(x, y, z, t) \quad (1.54)$$

dove è stato nuovamente incluso il termine di assorbimento, prima trascurato senza perdita di generalità per via delle proprietà di scalabilità della RTE. In questa trattazione, che riporta i risultati descritti nella referenza [46], il coefficiente di diffusione è riscalato al valore  $D_i = 1/\mu'_{si}$  con  $i = x, y, z$  e il punto lungo la coordinata  $z$  in cui in approssimazione diffusiva è posizionata la sorgente viene ridefinito come  $z_0 = 1/(\mu'_{sz} + \mu_a)$ , includendo in esso anche il coefficiente di assorbimento.

La soluzione dell'equazione (1.54) nel caso di una sorgente  $\delta(x)\delta(y)\delta(z - z_0)\delta(t)$  per un mezzo con geometria *slab* e spessore  $L$  risulta

$$\begin{aligned} U(x, y, t) = & \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{(D_x D_y D_z)} (4\pi v)^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x vt} - \frac{y^2}{4D_y vt} - \mu_a vt\right) \\ & \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left( (u - z_{1,m}) \exp\left(-\frac{(u - z_{1,m})^2}{4D_z vt}\right) - (u - z_{2,m}) \exp\left(-\frac{(u - z_{2,m})^2}{4D_z vt}\right) \right) \end{aligned} \quad (1.55)$$

dalla quale si ottiene la riflettanza ponendo  $R(x, y, t) = -U(x, y, t)$  con  $u = 0$  e la trasmittanza ponendo  $T(x, y, t) = U(x, y, t)$  con  $u = L$ . I termini  $z_{1,m}$  e  $z_{2,m}$  sono rispettivamente

$$z_{1,m} = 2mL + 4mz_e + z_0 \quad (1.56)$$

$$z_{2,m} = 2mL + (4m - 2)z_e - z_0. \quad (1.57)$$

con  $z_e = \frac{1+R_{eff}}{1-R_{eff}} \frac{2}{3\mu'_{sz}}$  ottenuta applicando le stesse condizioni al contorno del caso precedente con coefficiente di diffusione riformulato. A questo punto si



integra nel tempo l'equazione (1.55) ottenendo

$$\begin{aligned}
U(x, y) = & \frac{1}{4\pi\sqrt{D_x D_y D_z}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left( (u - z_{1,m}) \left( \left( \frac{x^2}{D_x} + \frac{y^2}{D_y} + \frac{(u - z_{1,m})^2}{D_z} \right)^{-0.5} + \sqrt{\mu_a} \right) \right. \\
& \times \frac{\exp(-\sqrt{\mu_a} \sqrt{\frac{x^2}{D_x} + \frac{y^2}{D_y} + \frac{(u - z_{1,m})^2}{D_z}})}{\frac{x^2}{D_x} + \frac{y^2}{D_y} + \frac{(u - z_{1,m})^2}{D_z}} - (u - z_{2,m}) \left( \left( \frac{x^2}{D_x} + \frac{y^2}{D_y} + \frac{(u - z_{2,m})^2}{D_z} \right)^{-0.5} + \sqrt{\mu_a} \right) \\
& \left. \times \frac{\exp(-\sqrt{\mu_a} \sqrt{\frac{x^2}{D_x} + \frac{y^2}{D_y} + \frac{(u - z_{2,m})^2}{D_z}})}{\frac{x^2}{D_x} + \frac{y^2}{D_y} + \frac{(u - z_{2,m})^2}{D_z}} \right)
\end{aligned} \tag{1.58}$$

da cui si ricavano profili di diffusione riflesso e trasmesso risolti spazialmente calcolando  $R(x, y) = -U(x, y)$  con  $u = 0$  e  $T(x, y) = U(x, y)$  con  $u = L$ .

Dall'equazione generale del trasporto allo stato stazionario si può ritornare al caso isotropo ponendo  $D_x = D_y = D_z$  che, nel caso in cui anche l'assorbimento sia trascurabile ( $\mu_a = 0$ ), restituisce l'equazione (1.49) ricavata nel paragrafo (1.3.4).

## 1.5 Soluzione numerica della RTE: simulazioni Monte Carlo

La DA è una delle approssimazioni analitiche impiegate nella teoria del trasporto radiativo per risolvere la sua equazione fondamentale, la RTE. Tra i metodi numerici elaborati per ottenere soluzioni esatte o approssimazioni vi è il metodo delle simulazioni Monte Carlo.

Notoriamente con il termine Monte Carlo si indica una qualsiasi tecnica di computazione che permetta di valutare delle quantità associate a processi di natura stocastica. Tramite il metodo Monte Carlo si possono quindi implementare degli algoritmi che simulino il comportamento e l'evoluzione di sistemi i cui processi dinamici siano mappabili attraverso un *random walk*, come appunto il trasporto di luce all'interno di mezzi disordinati. Simulando le traiettorie dei singoli camminatori, nel limite di un numero infinito di traiettorie generate, il metodo Monte Carlo descrive una soluzione esatta della RTE in cui i parametri di scattering sono noti. Questo lo rende un ottimo metro di valutazione che permette di stimare il livello di accuratezza dell'approssimazione diffusiva e delle funzioni da essa ottenute nelle sezioni

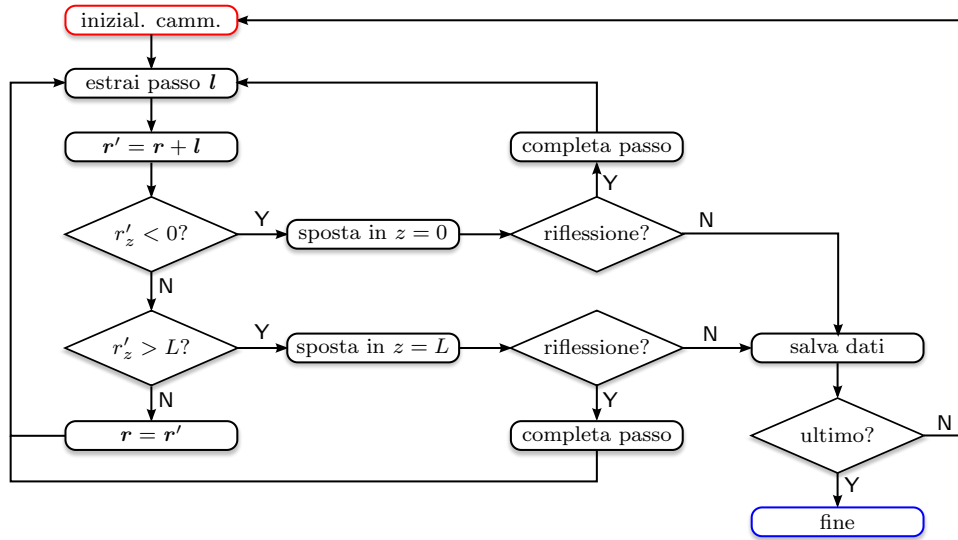


Figura 1.14: Diagramma di flusso di una delle simulazioni Monte Carlo effettuate.

(1.3) e (1.4) nel ricavare le quantità di scattering fondamentali. Verranno ora descritte le caratteristiche principali del codice Monte Carlo<sup>6</sup>.

### 1.5.1 Applicazione del metodo Monte Carlo al problema del *random walk*

L'unica condizione sotto la quale la RTE viene ricavata che deve essere tenuta in considerazione per sviluppare un codice Monte Carlo che simuli correttamente il trasporto di intensità  $I(\mathbf{r}, t, \mathbf{s})$  è la conservazione dell'energia. In termini di *random walk* questo principio consiste semplicemente nel fissare *a priori* un numero di camminatori da simulare  $N$  e di memorizzare l'output generato da ognuno di essi. Una volta che questa condizione è soddisfatta, la simulazione può essere effettuata per qualsiasi geometria. Chiaramente, essendo i risultati di questa applicazione del Monte Carlo destinati a replicare l'andamento dei profili di trasmissione tipico delle misure esposte in questo elaborato, la geometria considerata sarà anche qui quella di una *slab*.

L'idea sulla quale si basa la simulazione (figura (1.14)) è quella di fissare le grandezze caratterizzanti le proprietà di scattering del campione (indice

<sup>6</sup>Le simulazioni presentate in questo capitolo sono state ottenute tramite un codice il cui sviluppo non è stato parte di questo lavoro di tesi. Per questo la descrizione che segue si focalizza soprattutto sugli aspetti più concettuali e teorici della riproduzione del *random walk* tramite metodo Monte Carlo, omettendo una rigorosa analisi tecnica.

di rifrazione  $n$ , spessore  $L$ , *transport mean free path*  $l_t$  e lunghezza di assorbimento  $l_a$ ) e di generare sulla base di esse le traiettorie di ognuno degli  $N$  camminatori uno alla volta. La simulazione del singolo camminatore termina quando questo raggiunge la superficie del mezzo venendo trasmesso. Registrando la posizione di uscita per ogni camminatore si otterrà, una volta simulati tutti i camminatori, il profilo spaziale sulla faccia di uscita della slab dell'intensità trasmessa e riflessa in termini di conteggi dei camminatori.

Per realizzare questi output in termini quantitativi viene scelto un sistema di coordinate sviluppando il codice in modo che ogni traiettoria venga generata come sequenza di passi corrispondenti alla propagazione del camminatore tra due eventi di scattering consecutivi (passo del camminatore). Fissate le coordinate iniziali del camminatore e definito un secondo sistema di riferimento solidale con il camminatore, per ogni passo vengono generati tre numeri casuali con distribuzioni assegnate. Il primo è la lunghezza  $l$  del passo mentre gli altri due rappresentano gli angoli, in coordinate sferiche, che individuano la direzione di propagazione. Queste due grandezze costituiscono un vettore  $\mathbf{l}$  che definisce le coordinate in cui avverrà l'evento di scattering successivo. Se individuano un punto all'interno della *slab* il passo viene completato e l'evento di *scattering* successivo viene gestito in un nuovo passo del processo. Se invece il punto risulta fuori dal mezzo viene verificato, sempre tramite una generazione di numeri casuali secondo la distribuzione del modello, se il camminatore viene riflesso o trasmesso all'interfaccia. Nel caso ci sia una riflessione si passa all'iterazione successiva mentre se si verifica una trasmissione le coordinate di uscita del camminatore, così come l'angolo di uscita, vengono memorizzate e la simulazione prosegue ripartendo dalle coordinate iniziali con un nuovo camminatore. Esaurito il numero di camminatori la simulazione è conclusa<sup>7</sup>.

## 1.5.2 Campionamento dei parametri del passo

La chiave della modellizzazione del random walk in termini di codice Monte Carlo risiede nel processo di estrazione dei valori  $\mathbf{l}$  in ogni singolo step. Come già visto nella sezione (1.2.2) il *transport mean free path* di un mezzo di cui si vuole simulare un *random walk* caratterizza la distribuzione di probabilità

---

<sup>7</sup>Il numero di camminatori selezionato per le simulazioni del capitolo è  $N = 4 \times 10^9$ . Nonostante l'alto costo computazionale per generare un numero così elevato di traiettorie, i tempi di esecuzione sono risultati contenuti grazie alla scelta degli autori di implementare il codice sfruttando l'architettura CUDA creata da *Nvidia*. Questa permette di eseguire calcoli in parallelo sulle schede GPU della ditta *Nvidia*.

della lunghezza del passo  $l$

$$p(l) = \frac{1}{l_s} \exp\left(-\frac{l}{l_s}\right).$$

Allo stesso modo l'angolo di uscita dal singolo processo di scattering è descritto da una distribuzione di probabilità che dipende dal grado di anisotropia del sistema. Descriviamo come gestire il campionamento di queste variabili secondo le relative distribuzioni considerando prima il caso generale. Definiamo una variabile casuale  $\chi$  che determina la propagazione del camminatore all'interno del mezzo e la distribuzione di probabilità ad essa associata  $p(\chi)$ . Assumiamo che  $\chi$  possa assumere valori solo all'interno dell'intervallo  $[a, b]$  e che  $p(\chi)$  sia normalizzata all'interno di tale intervallo

$$\int_a^b p(\chi) d\chi = 1. \quad (1.59)$$

Per poter garantire il corretto campionamento dei valori della variabile  $\chi$  è possibile sfruttare la capacità di un calcolatore di fornire una variabile stocastica  $\zeta$  tramite un generatore di numeri pseudo-casuali. Tale variabile viene definita all'interno dell'intervallo  $[0, 1]$  e gli viene attribuita la funzione di ripartizione

$$C_\zeta(\zeta) = \begin{cases} 0, & \text{se } \zeta \leq 0, \\ \zeta, & \text{se } 0 < \zeta \leq 1, \\ 1, & \text{se } \zeta > 1. \end{cases} \quad (1.60)$$

Per produrre numeri casuali distribuiti secondo una generica distribuzione  $p(\chi)$  si assume l'esistenza di una funzione non decrescente  $\chi = f(\zeta)$  [47] con la quale sia possibile mappare  $\zeta \in (0, 1)$  in  $\chi \in (a, b)$ . Da ciò consegue un'uguaglianza tra le probabilità

$$\begin{aligned} P\{f(0) < \chi \leq f(\zeta_1)\} &= P\{0 < \zeta \leq \zeta_1\} \\ \Rightarrow P\{a < \chi \leq \chi_1\} &= P\{0 < \zeta \leq \zeta_1\} \end{aligned} \quad (1.61)$$

che, secondo la distribuzione (1.60), possiamo riscrivere come

$$C_\chi(\chi_1) = C_\zeta(\zeta_1) \Rightarrow \int_a^{\chi_1} p(\chi) d\chi = \zeta_1, \quad \text{per } \zeta \in [0, 1] \quad (1.62)$$

Questa equazione è quella che viene risolta per  $\chi_1$  in modo da ottenere un'espressione (non sempre analitica) di  $f(\zeta_1)$ . Riscriviamo questa equazione per il caso della variabile  $l$ , il modulo del vettore che individua in ogni passo

del codice il punto del successivo evento di *scattering*. Inserendo in (1.62) la distribuzione di probabilità (1.5.2) si ottiene

$$\zeta = \int_0^{l_1} P(l)dl = 1 - \exp(-l_1/l_s) \quad \Rightarrow \quad l_1 = -l_s \ln(1 - \zeta) \quad (1.63)$$

che indica il valore della variabile campionata in funzione di  $\zeta$ .

Lo stesso può essere fatto per determinare l'angolo di uscita in ogni singolo passo, dato in coordinate sferiche nel sistema di riferimento solidale con il camminatore. Considerando un fattore di anisotropia  $g = 0$ , l'angolo azimutale  $\phi \in [0, 2\pi]$  e polare  $\theta \in [0, \pi]$  risultano distribuiti uniformemente all'interno dei relativi intervalli. I versori che individuano, che identificano la direzione di uscita dal processo di *scattering*, risultano quindi uniformemente distribuiti sulla superficie di una sfera con raggio unitario, rispecchiando l'assenza di una direzione privilegiata che caratterizza lo *scattering* isotropo.

### 1.5.3 Confronto dei risultati con la teoria diffusiva, procedura di fit

Sono state effettuate delle simulazioni per diversi valori di spessore ottico del mezzo e i profili di trasmissione restituiti, soluzioni esatte della RTE, sono state analizzate attraverso la teoria diffusiva. Per poter valutare il livello di precisione dell'approssimazione è stata implementata una procedura di fit, con la quale si è studiato quanto bene le funzioni di trasmissione ricavate in tale approssimazione riescano a riprodurre i profili simulati e quanto i parametri restituiti si avvicinino ai valori delle grandezze di *scattering* in ingresso del codice Monte Carlo. I profili di intensità sono il risultato di una media radiale su tutti i valori dell'angolo  $\phi$  di tutti i profili del tipo (1.49) con coordinata  $\rho \geq 0$ . Tale operazione di media può essere eseguita poiché il trasporto simulato all'interno della *slab* è isotropo, elemento che implica una simmetria radiale del profilo trasmesso.

I risultati delle simulazioni presentati in questo capitolo riproducono la propagazione di luce per un sistema a *slab* con indice di rifrazione  $n=1.52$ , senza assorbimento e con  $l_t = 10\mu\text{m}$ .

La procedura di fit implementata effettua una ricerca dei parametri che minimizzano gli scarti quadratici pesati tra i valori in conteggi dei dati della simulazione  $y_i$  e quelli della funzione (1.49) relativa agli stessi valori della coordinata  $\rho_i$ . Tenendo in considerazione che i valori  $y_i$  rappresentano il numero di camminatori trasmessi e che le traiettorie generate risultano indipendenti, si applica ai valori  $y_i$  la statistica di Poisson, associando ad ogni  $y_i$  una deviazione standard  $\sigma_i = \sqrt{y_i}$ . I reciproci delle varianze  $\sigma_i$  sono impiegate come pesi nella procedura di minimizzazione.

Per ogni  $\rho$ , la funzione di fit presenta una dipendenza da due parametri: spessore  $L$  e coefficiente di diffusione  $D$ . Il rate di assorbimento  $\mu_a$  è fissato a 0. Fissando lo spessore  $L$  in base all'OT impostato nella simulazione, la procedura di fit viene a dipendere dal singolo parametro  $D$ , il cui valore risultante dal processo di minimizzazione con il relativo errore restituiscono  $l_t$  tramite l'equazione (1.28). Si ripete la procedura di fit per diversi intervalli della coordinata  $\rho$  e si effettua una media del parametro restituito associandovi un'incertezza secondo le regole di propagazione standard nel caso di operazioni di media. Consideriamo  $l_t$  ottenuto con questa procedura il valore restituito in approssimazione diffusiva. La scelta di stimare nel fit il valore del parametro che minimizza gli scarti quadratici pesati e non quelli assoluti è conseguenza della particolare dipendenza della funzione da  $l_t$ . I punti di tale funzione il cui andamento è effettivamente influenzato da  $l_t$  corrispondono a valori di intensità di almeno due ordini di grandezza più piccoli del massimo. Con una funzione con andamento esponenziale come quella utilizzata, effettuando una minimizzazione degli scarti quadratici assoluti, le deviazioni dai valori attesi dei punti a bassa intensità avrebbe un valore trascurabile rispetto alla stessa deviazione in unità di scala logaritmica per valori di intensità due ordini di grandezza maggiori. Considerando invece gli scarti pesati con il valore  $1/\sigma_i^2$ , le deviazioni dei dati a bassa intensità hanno lo stesso peso nella procedura di minimizzazione di quelle in prossimità del massimo. Per valutare la qualità del fit si viene effettuato il test del chi quadro ridotto [48]

$$\tilde{\chi}^2 = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (1.64)$$

dove  $f(x_i)$  è la funzione di trasmissione per lo stesso valore in ascissa del conteggio del profilo  $y_i$  ed  $N$  è il numero di punti del profilo.  $d$  indica i gradi di libertà del sistema  $d = N - c$  dove  $c$  è il numero di parametri di fit. Per procedure di fit eseguite in questo lavoro di tesi il numero massimo di parametri utilizzati è  $c = 2$  e, essendo  $n$  pari al numero di punti nel profilo, si ha sempre  $n \gg c$ , per cui risulta valida l'approssimazione  $d \approx N$ .

I due grafici in figura (1.15) mostrano i dati ottenuti tramite il metodo Monte Carlo e i risultati della procedura di fit per OT=30 e OT=15. Si può subito osservare, a livello qualitativo, come l'approssimazione diffusiva permetta di determinare la propagazione dell'intensità all'interno della *slab* con ottima precisione, riproducendo l'andamento dei dati sperimentali su tutti gli ordini di grandezza del profilo di intensità. A livello quantitativo si può stabilire un limite della teoria impiegata osservando i valori di  $l_t$  restituiti dai fit. Considerando che la simulazione è stata eseguita per  $l_t = 10 \mu\text{m}$ , si può dedurre che l'approssimazione utilizzata non permetta di ottenere un *mean*

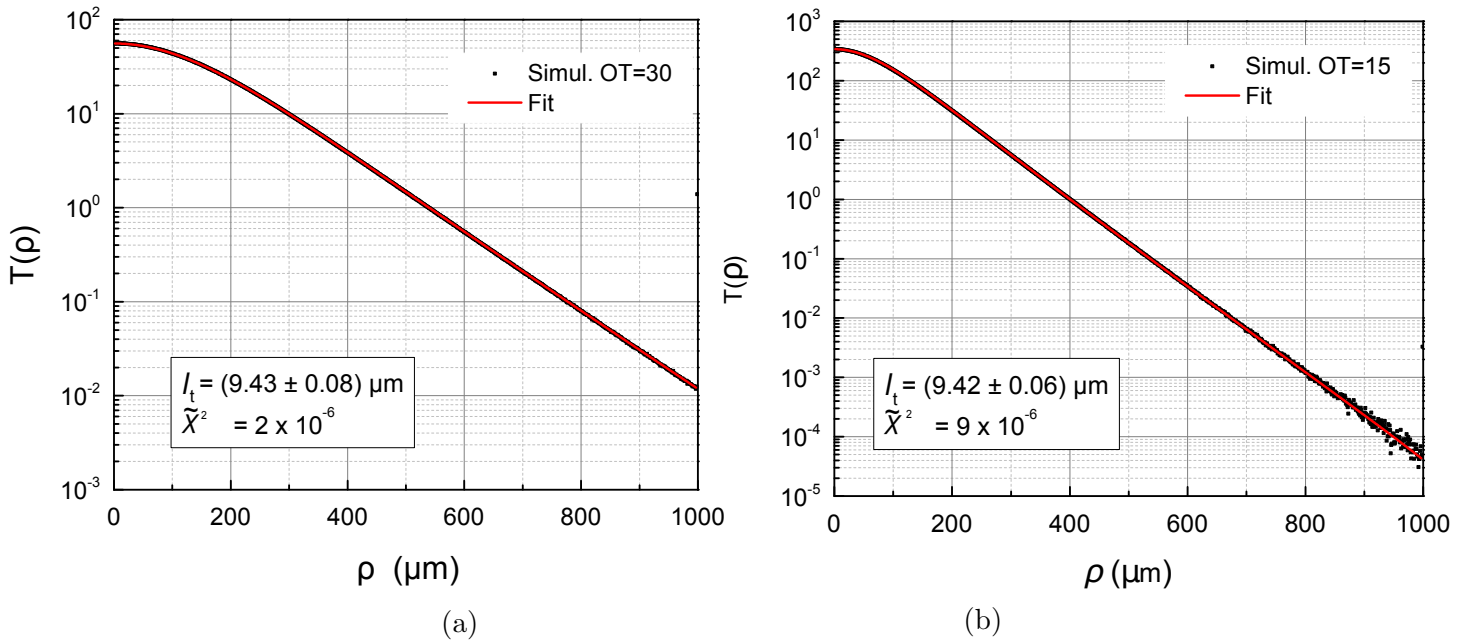


Figura 1.15: Risultati delle simulazioni Monte Carlo del profilo di trasmissione e relativi fit per OT=30 (a) e OT=15 (b). Gli errori su  $l_t$  riportati sono il prodotto tra l'incertezza data dalla procedura di fit e i relativi  $\sqrt{k}$  calcolati secondo la procedura descritta nel paragrafo.

*free path* con una precisione sotto il 5%.

Per quel che riguarda il calcolo del  $\tilde{\chi}^2$  e dell'errore da associare ai parametri di fit è necessario considerare che il numero totale di camminatori che risultano trasmessi nella simulazioni non è pari al numero di traiettorie nel profilo poiché, come specificato a inizio paragrafo, il profilo radiale generato è il risultato di una media dei conteggi per tutti i valori dell'angolo  $\phi$ . Il numero totale di valori  $y_i$  risulta quindi riscalato di un fattore non noto, che implica una sottostima sia dei singoli  $y_i$  che delle deviazioni standard ad essi associate. Applicando dunque la statistica di Poisson ai conteggi  $y_i$ , non si ha accesso alla variabile Poissoniana  $u$  e alla deviazione standard  $\sqrt{u}$  ma a delle versioni riscalate  $y = u \cdot k$  e  $\sqrt{y} = \sqrt{u \cdot k}$  con  $k < 1$ . Gli scarti quadratici relativi risulteranno riscalati, questo non cambia il valore del parametro di fit restituito ma influenza l'incertezza ad esso associata e il valore del  $\tilde{\chi}^2$ . L'incertezza associata sarà riscalata del valore  $\sqrt{k}$  mentre con l'equazione (1.64), si effettuerà il calcolo non di  $\tilde{\chi}^2$  ma di  $\tilde{\chi}^2 \cdot k$ .

Per poter quindi ottenere una stima di  $k$  e associare ai parametri di fit l'incertezza corretta si procede nel seguente modo. Si calcola la (1.64) per i valori di fit del caso OT=30, che come si vede dalla figura (1.15) risulta un ottimo fit, ottenendo  $\tilde{\chi}^2 = 2 \times 10^{-6}$ . Considerando che attraverso i valori non riscalati

un fit buono restituisce un valore di  $\tilde{\chi}^2 \sim 1$  e che il fit in questione risulta palesemente un fit accettabile, posso assumere che il modello sia corretto e ricavare  $k = 2 \times 10^{-6}$ . A questo punto, per associare un errore al parametro di fit  $D$  è sufficiente moltiplicare l'errore generato dalla procedura per  $\sqrt{k}$ . Poiché i valori  $k$  dipendono dall'effettivo numero di camminatori trasmessi nella simulazione, questo non sarà lo stesso per simulazioni con diverso OT. Per questo motivo, per poter fare un confronto tra la qualità dei fit a diversi OT e poter valutare per quali valori del rapporto tra  $L$  e  $l_t$  la DA riproduce meglio i risultati della RTE, sono esposti assieme ai grafici in figura (1.15) i relativi valori  $\tilde{\chi}^2$ . Si può notare come il livello di precisione dell'approssimazione diffusiva, come dimostrano i valori di  $\tilde{\chi}^2$  ottenuti, decresce con OT.



## Capitolo 2

# Apparato sperimentale

La microscopia è una tra le tecniche sperimentali impiegate nello studio delle proprietà fotoniche di materiali. Anche un'analisi del trasporto in sistemi disordinati può essere attuata tramite l'utilizzo di questa tecnica, ottenendo una caratterizzazione delle proprietà ottiche sia qualitativa che quantitativa.

Per la ricerca effettuata sui campioni di questa tesi è stato scelto di impiegare una tecnica di *imaging* allo stato stazionario, utilizzando cioè una sorgente di luce in continua. Fino ad ora larga parte dello studio sperimentale del trasporto diffusivo in mezzi disordinati è stato condotto tramite l'impiego di sorgenti impulsate [49–53] o, nel caso le misure siano state fatte allo stato stazionario, solo raramente sono state effettuate tramite *imaging*. In tali casi si è mostrato che la tecnica può dare informazioni qualitative sul grado di anisotropia tramite la semplice osservazione della forma dei profili di intensità trasmessi [54] e che uno studio quantitativo sui parametri del trasporto diffusivo può essere condotto analizzando l'andamento spaziale delle curve di equintensità nei profili [55]. È stato però spiegato in sezione (1.3.4) come anche un'analisi dei profili radiali a bassi valori di intensità possa restituire informazioni sulle proprietà di *scattering* microscopiche del mezzo. Per questo motivo i risultati ottenuti con questo apparato non sono solo caratterizzanti dei sistemi analizzati in tesi ma rappresentano anche una valutazione delle potenzialità dello studio dei profili di intensità stazionari su più ordini di grandezza.

In questo capitolo verranno presentate le componenti dell'apparato sperimentale, composto principalmente da due sezioni: la parte di *imaging*, opportunamente calibrata per poter compiere misure di trasmissione risolte spazialmente, e una parte per misure di trasmissione e riflessione totale tramite sfera integratrice. Quest'ultima componente dell'apparato è stata messa a punto per quantificare il grado di assorbimento del sistema in modo tale da includerlo eventualmente nell'analisi dei dati ottenuti tramite *imaging*. Dei

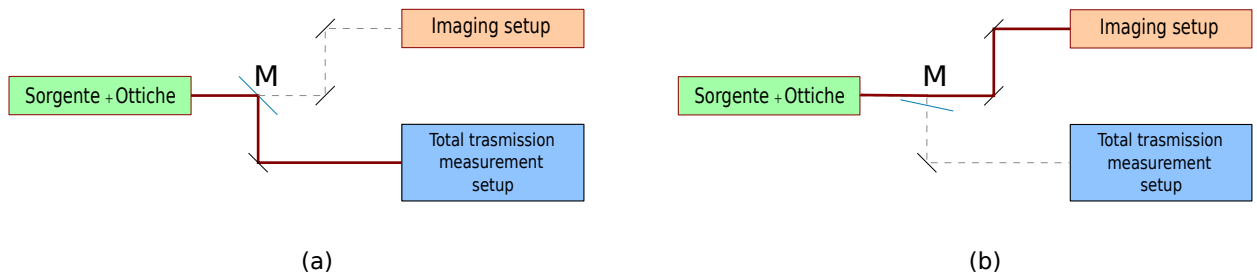


Figura 2.1: Schema a blocchi dell'apparato sperimentale e due possibili configurazioni. Il rettangolo verde rappresenta la parte di setup contenente la sorgente continua e le ottiche impiegate per modificare le proprietà di intensità, larghezza di banda e polarizzazione del fascio. I rettangoli azzurro e arancione rappresentano rispettivamente le sezioni dell'apparato impiegate nelle misure di *imaging* e trasmissione totale. A seconda della posizione dello specchio  $M$  il fascio viene diretto in una delle sezioni destinate alla misura rendendo possibile lavorare in due diverse configurazioni: la configurazione per la misura di trasmissione e riflessione totale (a) e la configurazione di *imaging* (b).

test di funzionalità del sistema sono stati effettuati su degli appositi campioni diffusivi di riferimento e, essendo i risultati ottenuti rilevanti anche per lo studio dei campioni stessi, verranno presentati in maniera approfondita nel capitolo (3). In figura (2.1) è riportato uno schema a blocchi dell'apparato sperimentale che illustra le modalità di misura possibili. A seconda della posizione dello specchio  $M$ , fissato su un'apposita montatura ribaltabile, è possibile indirizzare il fascio nella componente dell'apparato di *imaging* o nella componente per misure di trasmissione e riflessione totale. La parte contenente la sorgente e le ottiche relative alla modellazione del fascio viene modificata a seconda della configurazione scelta. Verranno mostrate ora la composizione e il funzionamento di entrambe le componenti.

## 2.1 Apparato per misure del profilo di trasmissione

In figura (2.2) è descritto l'apparato nella modalità di funzionamento di *imaging* stazionario. La sorgente impiegata è una sorgente supercontinua della ditta *Fianium*, modello *SC450*, la quale emette un fascio il cui intervallo spettrale va da una lunghezza d'onda di 400nm a 2400nm. Il dispositivo è in grado di generare fino a 6 W di potenza con un tasso di ripetizione di 80 MHz. Questo viene polarizzato linearmente tramite il polarizzatore P1 e viene fatto incidere su un filtro passa banda (BBF) con larghezza  $\Delta\lambda = 10$  nm per effettuare una selezione della frequenza e per poter attenuare, come verrà spiegato nel capitolo 3, gli effetti di *speckle* sul profilo. Vi è poi una lamina

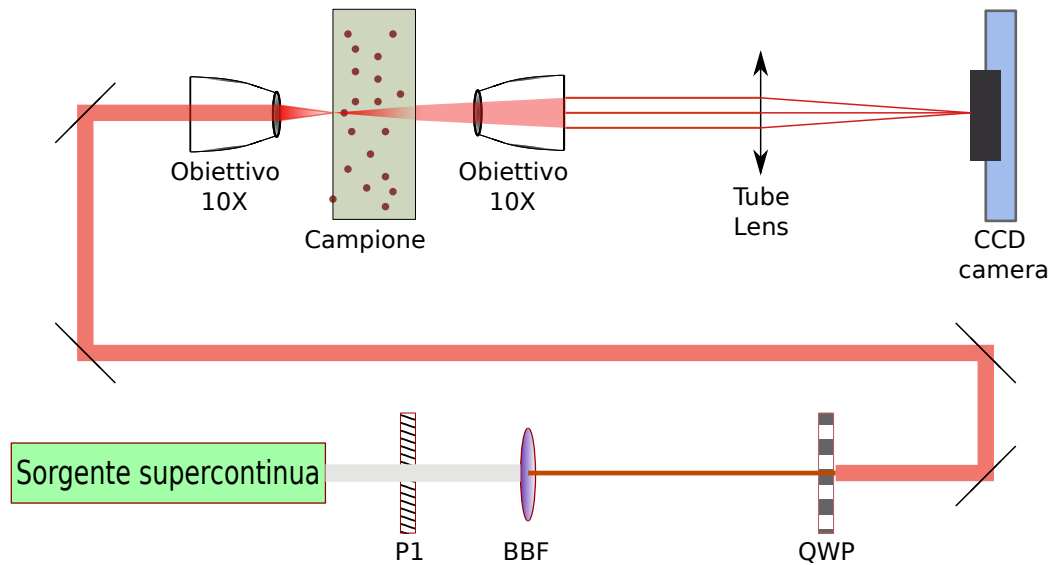


Figura 2.2: Configurazione di *imaging* del setup.

a quarto d'onda (QWP) che può essere ruotata per ottenere polarizzazione circolare o lineare. Questa è stata inserita nell'apparato per condurre studi di anisotropia sul sistema descritto nel capitolo 4.

A questo punto il fascio viene focalizzato tramite un obiettivo sulla superficie del campione illuminandolo con uno spot di circa  $3 \mu\text{m}$ . La luce trasmessa viene raccolta con un sistema ottico composto da un obiettivo *infinity-corrected* con magnificazione  $M=10$  e apertura numerica  $NA=0.30$  e una lente, i quali generano un'immagine del profilo di trasmissione che viene acquisita tramite una camera CCD. Il modello di camera impiegato è *ALTA U2000* fabbricato da *Apogee* con un tempo di esposizione minimo di  $1\text{ms}$  e una temperatura di funzionamento che può raggiungere i  $50^\circ\text{C}$  sotto la temperatura ambiente. L'efficienza quantica (QE) varia tra il 57% e il 20% a seconda della lunghezza d'onda nello spettro visibile. La frequenza di campionamento a 16 bit è di 1 MHz, ben più bassa del tasso di ripetizione di 80 MHz della sorgente, caratteristica che permette di rilevare un segnale effettivo stazionario. Attivando il raffreddamento ad aria e raggiungendo la temperatura minima il range dinamico della camera è pari a 74 dB. Queste caratteristiche permettono di acquisire profili di trasmissione in cui l'intensità può variare di diversi ordini di grandezza, mantenendo un buon rapporto segnale-rumore anche per l'area del profilo a bassi conteggi, dalla quale si può ricavare la dipendenza da  $l_t$ . L'uso di una lente frapposta tra l'obiettivo e la camera, chiamata in microscopia *tube lens* (TL), è necessaria per il corretto impiego di tecniche di *imaging* tramite obiettivi *infinity-corrected*. Questo tipo di ottiche sono ottimizzate

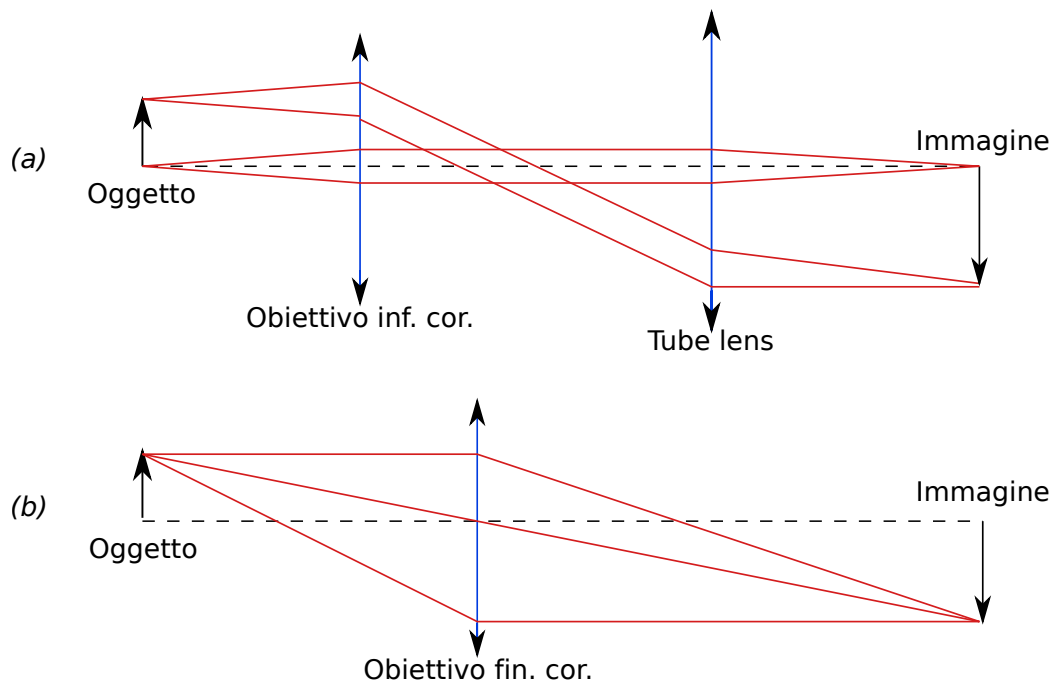


Figura 2.3: Schematizzazione del processo di *imaging* effettuato tramite l'impiego di un obiettivo *infinity-corrected* (caso (a)) e un obiettivo a correzione finita (caso (b)).

in modo tale da correggere gli effetti di aberrazione quando il fascio uscente dall'obiettivo e entrante nella TL risulta collimato. Come mostrato in figura (2.3a) l'obiettivo è posizionato ad una distanza dal campione, la *working distance* (WD), per cui i raggi raccolti fuoriescono paralleli. Questi incidono sulla TL che genera l'immagine su un piano posto alla distanza focale dove, nel setup, è posizionato il sensore CCD. Nel caso di sistemi ottici finiti invece (figura (2.3b)) la luce che passa attraverso l'obiettivo non è collimata e converge direttamente sul piano dell'immagine. Gli effetti del corretto uso di queste ottiche sono presentati nella descrizione del procedimento di misura nel capitolo 3.

Come già accennato, l'impiego di ottiche *infinity-corrected* richiede che la TL impiegata abbia una distanza focale specifica, la quale varia a seconda del costruttore. Nell'apparato assemblato l'obiettivo di raccolta è prodotto da *Olympus* che fabbrica obiettivi *infinity-corrected* da abbinare ad una TL con  $f = 180$  mm.

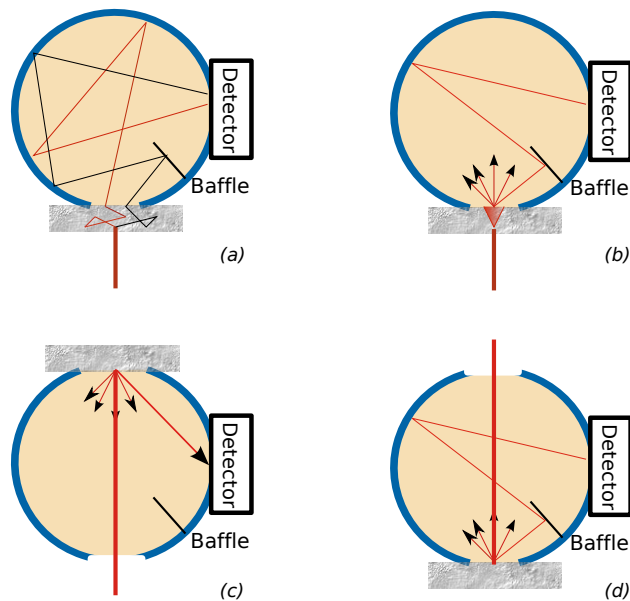


Figura 2.4: Nell'immagine (a) è mostrato come avviene la rilevazione all'interno della sfera della luce diffusa uscente dal campione con diversi angoli. Rilevazione della luce all'interno di una sfera integratrice per misure di trasmissione (b) e riflessione (d). In (c) è riportata una configurazione di misura errata, in cui il baffle non è interposto tra il rivelatore e la sorgente.

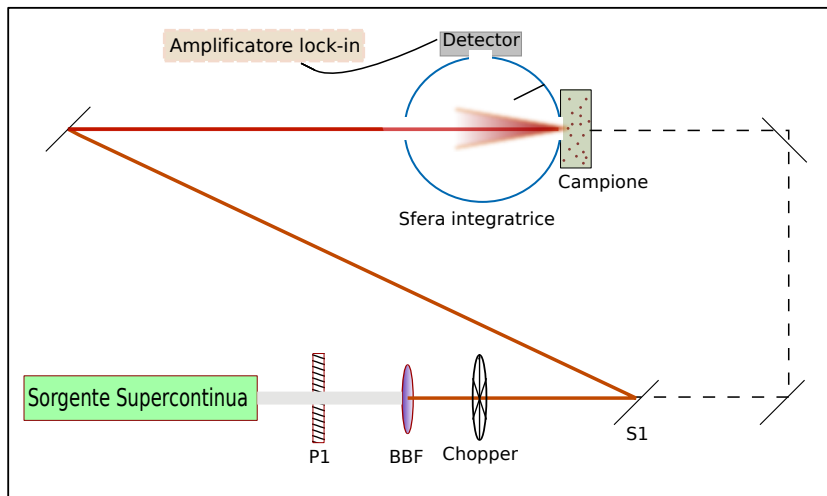
## 2.2 Setup per misure di trasmissione e riflessione totale

Quando lo specchio M in figura (2.1) viene posizionato in modo tale da impostare il funzionamento dell'apparato nella modalità di misura di riflessione e trasmissione totale, il setup appare come in figura (2.5). Anche in questo caso il percorso del fascio può essere modificato tramite uno specchio montato su apposito supporto rotante (S1), la cui posizione viene cambiata a seconda che si vogliono ottenere misure di riflessione o trasmissione. Queste misure sono effettuate attraverso l'impiego di una sfera integratrice, strumento ideato esplicitamente per questo tipo di misure. Essa presenta la geometria di una sfera cava con delle porte per l'ingresso del fascio e per il posizionamento di rivelatori e campioni. La superficie della sfera interna è ricoperta da un materiale diffondente con alta riflettanza che, combinata con la particolare forma, fa sì che tutta la luce entrante nella sfera per tutti gli angoli venga raccolta e misurata dal detector (figura (2.4a)). Il modello di sfera utilizzato è stato fabbricato dalla ditta *Newport* e corrisponde alla serie 819C. In figura (2.4b) e (2.4d) viene descritto graficamente il processo di acquisizione del-

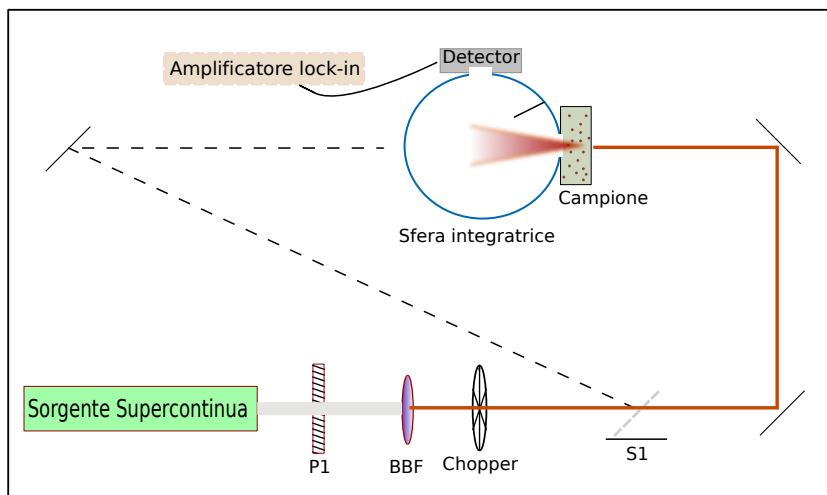
l'intensità trasmessa e dell'intensità riflessa e il relativo posizionamento del campione nelle due configurazioni. Affinché la misura sia corretta è necessario che il detector sia raggiunto solo da luce diffusa. È quindi opportuno disporre il campione e orientare la sfera in modo tale da massimizzare il numero di eventi di scattering della radiazione prima che incida sulla superficie del rilevatore. L'immagine (b) mostra come il campione si comporti come una sorgente che emette luce in tutte le direzioni dalla porta di ingresso. Il baffle interposto tra esso e il rilevatore scherma il detector dalla luce diretta che viene così scatterata sulle pareti della sfera e quindi diffusa. Questa modalità però non può essere impiegata per le misure di riflessione, dove, se cambiata solamente la posizione del campione (figura (2.4c)), non si ha più l'effetto di schermaggio del rilevatore da parte del baffle. Per ottenere quindi delle misure di riflessione diffusa corrette, si può adottare una configurazione in cui la porta dalla quale il fascio viene fatto entrare nella sfera è quella diametralmente opposta al campione (figura (2.4d)), conservando così le posizioni relative del detector, del baffle e della sorgente.

Per poter effettivamente realizzare queste particolari condizioni nel setup sperimentale, viene impiegato come già anticipato uno specchio su supporto rotante, per poter scegliere, a seconda di quale tra intensità trasmessa e riflessa si vuole misurare, il cammino ottico e quindi l'ingresso del fascio laser nella sfera (figura (2.5)).

Per la rivelazione del segnale è stato usato un fotodiodo combinato con un amplificatore *lock-in* e un *chopper* per poter aumentare il rapporto segnale-rumore. Il chopper è posizionato tra il filtro *broadband* e lo specchio *S1* ed è collegato ad un oscillatore che ne determina la velocità angolare. In questo modo si ha una modulazione dell'intensità del fascio in funzione del tempo descrivibile da un'onda quadra, che sarà anche la modulazione del segnale rilevato dal fotodiodo. L'oscillatore fornisce anche il segnale di riferimento dell'amplificatore *lock-in*. Questo amplificatore, dato un generico segnale in ingresso, ne rileva solo la componente modulata con la stessa frequenza del segnale di riferimento. Per questo motivo, inviandogli in ingresso il segnale di uscita dal fotodiodo in cui è presente la componente da misurare modulata con la stessa frequenza di rotazione del *chopper*, potrà dare una lettura dell'intensità corrispondente ai conteggi generati dalla sorgente, amplificandola rispetto a segnali spuri e al fondo. La frequenza del segnale fornito dall'oscillatore risulta molto più bassa del tasso di ripetizione della sorgente. Il segnale del fascio viene dunque rivelato dalla catena di rilevazione come un segnale in continua.



(a)



(b)

Figura 2.5: Funzionamento del setup per misure di riflessione totale (a) e trasmissione totale (b). Nel caso (a) lo specchio S1 indirizza il fascio verso la porta della sfera diametralmente opposta al campione. In questo modo la luce riflessa specularmente fuoriesce dalla sfera mentre quella retrodiffusa viene misurata dal detector. Adattando la posizione di S1 al caso (b) il fascio incide sul campione e la luce che accede alla sfera è solamente quella trasmessa.

### 2.2.1 Procedimento di misura

Poiché il valore in uscita dell'amplificatore *lock-in* è una tensione, per analizzare le proprietà di trasmissione e riflessione ottica è necessario effettuare una calibrazione del sistema. A questo proposito ogni misura viene accom-

pagnata da una rilevazione, sempre tramite sfera integratrice, dell'intensità incidente sul campione. Per quantificare questo valore è necessario sostituire il campione con un mezzo che, colpito dal fascio incidente, simuli una sorgente diffusiva e non rifletta specularmente la luce. Le condizioni sperimentali non hanno permesso di chiudere la porta della sfera con il relativo sigillo in dotazione, internamente rivestito dello stesso materiale che ricopre la superficie interna, poiché consumato e di spessore diverso da quello del campione. Uno spessore diverso comporta una variazione della geometria della sfera, che si traduce in una modifica delle condizioni sperimentali tra la misura dell'intensità di riferimento e le misure di intensità trasmessa e riflessa. Per poter quindi effettuare la calibrazione viene impiegato come mezzo diffondente un layer di ossido di zirconio ( $ZrO_2$ ) dello spessore  $S = 1$  cm, le cui specifiche proprietà di trasporto, di quello specifico layer, sono già note per via di studi precedenti riportati in referenza [56].

Il campione in questione è una ceramica nanoporosa che presenta una percentuale di volume occupata dall'aria pari al 55.7%. L'indice di rifrazione effettivo è stato approssimato ad una media rispetto al volume delle due componenti ( $ZrO_2$  con  $n = 2.2$ , aria con  $n = 1$ )<sup>1</sup>.

$\lambda(\text{nm})$	$n_{eff}$
450	1.56
550	1.55
600	1.55
650	1.54
800	1.53

Il *transport mean free path* e la lunghezza di assorbimento del campione misurate nel lavoro di referenza risultano  $l_t = 1.2$  nm e  $l_a = 10^5$   $\mu\text{m}$ . Inserendo questi due valori nelle espressioni (1.50) e (1.51) si possono trovare trasmittanza e riflettanza che, tramite la relazione  $A_{ZrO_2} = 1 - R_{ZrO_2} - T_{ZrO_2}$ , restituiscono l'assorbanza del campione di  $ZrO_2$ . Considerando gli indici di rifrazione riportati nella tabella sopra si ottengono in prima approssimazione per le tutte le lunghezze d'onda una riflettanza del 99.3 % e una trasmittanza sotto il  $5 \times 10^{-9}$ . L'assorbimento del campione di  $ZrO_2$  risulta quindi lo 0.7 % dell'intensità in ingresso.

<sup>1</sup>A titolo di esempio consideriamo una lunghezza d'onda pari a  $\lambda = 650$  nm. L'indice di rifrazione dell'ossido di zirconio a questa lunghezza d'onda risulta  $n_{ZrO_2} = 2.20$ . Considerando il valore della porosità pari a  $\phi = 0.557$ , che rappresenta la frazione di volume totale occupata dall'aria, l'indice di rifrazione effettivo viene scritto come

$$n_{eff}(\lambda = 650 \text{ nm}) = 0.557 * n_{aria} + 0.443 * n_{ZrO_2} \quad (2.1)$$

pari a 1.54.



Noti questi valori si procede nel processo di misurazione della sfera integratrice seguendo tre passi, che corrispondono ognuno alla misura di un segnale: segnale di intensità di riferimento  $I_{ref}$ , segnale di intensità riflessa  $I_{R_d}$  e segnale di intensità trasmessa  $I_{T_d}$ . Si rende subito chiaro al lettore che i valori di riflessione e trasmissione totale misurati da questo apparato sono delle grandezze relative al trasporto diffusivo all'interno del campione. Queste sono espresse dalla coppia di equazioni (1.50) e (1.51) che sono state ricavate tramite l'approssimazione diffusiva. In tale approssimazione si descrive il fascio incidente sulla superficie come una sorgente puntiforme e isotropa posizionata alla distanza media a cui si verifica il primo evento di *scattering* dentro il campione. Non bisogna quindi confondere la riflessione diffusa  $R_d$ , che descrive la propagazione di luce che entra nel campione e fuoriesce dalla stessa interfaccia dopo aver subito processi di *scattering* multiplo, e la riflessione speculare  $R_{sp}$ , che rappresenta la frazione di intensità del fascio incidente che viene subito riflessa sulla superficie per via del contrasto di indice di rifrazione. Procediamo ora nell'analisi dei passaggi.

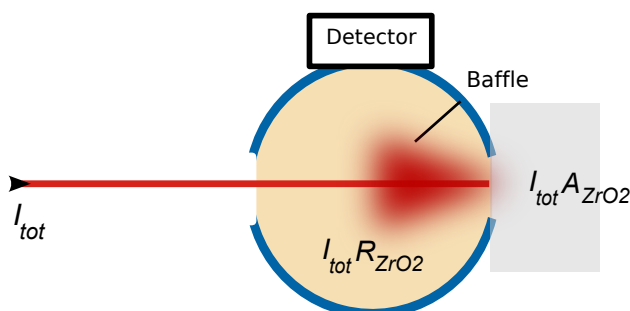


Figura 2.6: Misura del segnale di riferimento. La luce rilevata corrisponde alla frazione di luce riflessa.

- Misura del segnale di riferimento. Si prepara l'apparato nella configurazione descritta in figura (2.5a), posizionando al posto del campione il layer  $ZnO_2$ .

In generale, noti i coefficienti  $R$ ,  $T$  e  $A$  di un campione generico, il segnale corrispondente all'intensità del fascio incidente  $I_{inc}$ <sup>2</sup> può essere scomposto come  $I_{inc} = I_{inc}R + I_{inc}T + I_{inc}A$ , i cui termini corrispondono al segnale riflesso, trasmesso e assorbito. Nel caso della misura di  $I_{ref}$  sullo  $ZrO_2$ , essendo presente dell'assorbimento ed essendo

<sup>2</sup>I segnali misurati sono dei segnale in tensione ma, poiché proporzionali a valori di intensità, verranno contrassegnati con  $I$  per chiarirne il significato fisico.

la trasmissione trascurabile, il segnale misurato corrisponde al valore d'intensità riflessa. Inoltre, come riportato nella referenza in cui sono discusse le caratteristiche specifiche del campione di  $ZrO_2$ , per via della rugosità della superficie, anche la luce riflessa all'interfaccia che non entra nel campione viene interamente retrodiffusa, senza contributi dati da riflessioni speculari. Si misura dunque un segnale pari a  $I_{ref} = I_{inc}R_{ZrO_2}$ .

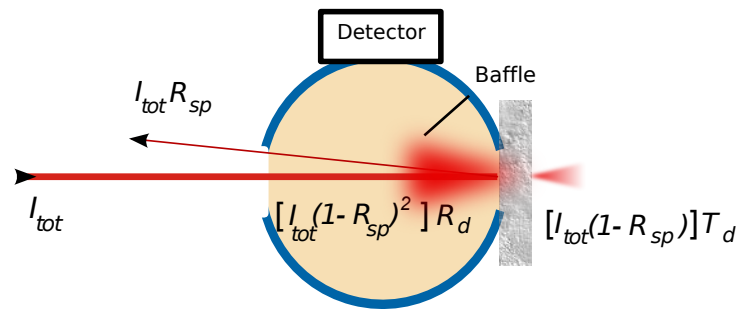


Figura 2.7: Misura della riflessione diffusa. La luce rilevata corrisponde alla frazione di luce che entra nel campione e viene poi, a seguito dei processi di *scattering* subiti, retrodiffusa dentro la sfera.

- Misura di riflessione. Si lascia l'apparato nella stessa configurazione e si sostituisce lo  $ZrO_2$  con il campione. Come già anticipato, per via della superficie senza rugosità del campione, la luce riflessa avrà due contributi: la riflessione diretta  $I_{inc}R_{sp}$ , che esce dalla sfera dalla stessa porta di ingresso del fascio, e la riflessione diffusa, rappresentata dall'alone sfumato all'interno della sfera in figura (2.7). Poiché la luce che si propaga all'interno del campione è pari a  $I_{inc}(1 - R_{sp})$ , il segnale che misuriamo corrispondente alla componente di intensità incidente sul campione che viene retrodiffusa risulta  $I_{R_d} = I_{inc}(1 - R_{sp})R_d$ .
- Misura di trasmissione. Il setup viene configurato come in figura (2.5b) e viene misurato il segnale trasmesso dal campione. Come nel caso precedente la misura rappresenta la frazione dell'intensità  $I_{tot}(1 - R_{sp})$  che viene trasmessa all'interno della sfera. Il valore misurato  $I_{T_d}$  è quindi espresso da  $I_{T_d} = I_{tot}(1 - R_{sp})T_d$ .

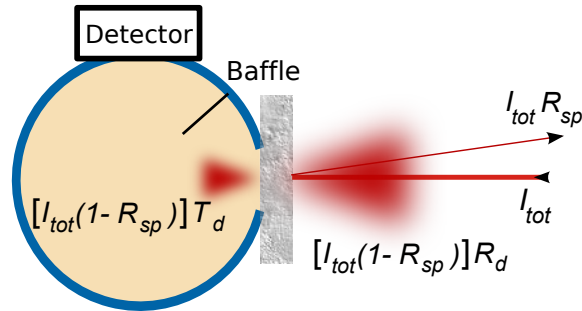


Figura 2.8: Misura di trasmissione.

Il procedimento di misura di  $R_d$  e  $T_d$  consiste quindi nel ottenere la quantità  $I_{inc}$  corrispondente all'intensità totale del fascio che viene fatto incidere sul campione tramite una misura del segnale  $I_{ref}$ . L'intensità totale incidente risulta quindi

$$I_{tot} = \frac{I_{ref}}{R_{ZrO_2}} \quad (2.2)$$

Si procede poi con le misure dei segnali di riflessione e trasmissione da cui si possono ottenere  $R_d$  e  $T_d$  tramite le seguenti relazioni

$$R_d = \frac{I_{R_d}}{I_{tot}(1 - R_{sp})} \quad (2.3)$$

$$T_d = \frac{I_{T_d}}{I_{tot}(1 - R_{sp})} \quad (2.4)$$

Il grado di assorbimento del campione può essere ora facilmente ricavato da

$$A = 1 - \frac{I_{R_d}}{I_{tot}} \frac{1}{1 - R_{sp}} - \frac{I_{T_d}}{I_{tot}} \frac{1}{1 - R_{sp}} \quad (2.5)$$

Effettuando misure con la parte di apparato sperimentale appena descritta è possibile verificare la presenza di effetti di assorbimento e, considerando le equazioni (1.50) e (1.51) che descrivono il legame tra  $R_d$ ,  $T_d$  e  $l_t$ ,  $l_a$ , si possono studiare le proprietà di *scattering* microscopiche del sistema.



## Capitolo 3

# Campioni diffusivi di riferimento

In questo capitolo verrà descritta un'importante parte del lavoro inerente alla valutazione del livello di accuratezza delle misure di trasporto dell'apparato di *imaging* in stato stazionario. Per fare ciò sono state condotte delle misure su dei campioni formati da nanoparticelle di  $TiO_2$  disperse in una matrice di polimero acrilato *Norland 65* in cui, per una densità sufficientemente elevata di nanoparticelle, il regime di propagazione della luce risulta diffusivo.

Insieme alla tecnica di fabbricazione dei suddetti campioni verrà anche riportata la procedura di misura dei profili di trasmissione acquisiti, cui seguirà una presentazione dei risultati ottenuti combinando le misure di *imaging* con quelle con sfera integratrice.

### 3.1 Metodo di realizzazione dei campioni

Le nanoparticelle impiegate per la fabbricazione del campione sono prodotte dalla ditta *Huntsman* e appartengono alla serie *Tioxide R-XL*. Queste presentano un diametro medio di circa 280 nm e sono rivestite da uno strato inorganico di spessore di  $SiO_2$  o  $Al_2O_3$  per ridurre la tendenza all'aggregazione [57]. Mediando  $n$  del  $TiO_2$  *bulk* e del rivestimento attribuendo come pesi i relativi volumi, si ricava un indice di rifrazione medio pari a circa 2.4. Approssimando la geometria delle nanoparticelle a delle sfere è possibile ottenere il fattore di anisotropia  $g$  e la sezione d'urto di *scattering*  $\sigma_s$  dalla teoria di Mie [4]. Inserendo questi valori nell'equazione (1.12), si può ricavare, nota la densità di nanoparticelle all'interno del campione fabbricato, una stima del *transport mean free path* per valutare il corretto funzionamento dell'apparato. L'indice di rifrazione della matrice polimerica si ottiene invece dalla



(a)



(b)

Figura 3.1: Campioni diffusivi realizzati durante le fasi di perfezionamento della tecnica di realizzazione. Immagine (a) mostra l'aspetto frontale della struttura composta dal campione e dai vetrini. La parte polimerizzata per prima è la struttura di contenimento (trasparente) che ha la doppia funzione di incanalare la pasta diffusiva (bianca) e di inglobare le sfere micrometriche di spessore noto che mantengono a distanza fissata i due vetrini. L'immagine (b) mostra l'aspetto del campione una volta che i vetrini sono stati rimossi.

relazione fornita dal rivenditore.

$$n_{pol}(25^{\circ}C) = 1.50631 + \frac{5435.62}{\lambda^2} + \frac{2.77798 \times 10^7}{\lambda^4} \quad (3.1)$$

con  $\lambda$  espressa in nm, i cui valori corrispondenti alle lunghezze d'onda centrali dei filtri passabanda impiegati risultano

$\lambda$ (nm)	$n_{pol}$
450	1.5338
550	1.5246
600	1.5216
650	1.5193
800	1.5149

Per la preparazione del campione si eseguono i seguenti passaggi. Il monomero, che si presenta allo stato liquido, viene reso ancora più fluido lasciandolo su una piastra alla temperatura di  $50^{\circ}C$ . Ad esso vengono poi aggiunte le nanoparticelle di  $TiO_2$  fino a raggiungere la densità relativa al valore di  $l_t$  scelto e la dispersione così ottenuta viene resa maggiormente omogenea con un passaggio di un quarto d'ora all'agitatore magnetico e di un'ora in un bagno ultrasonico [58].

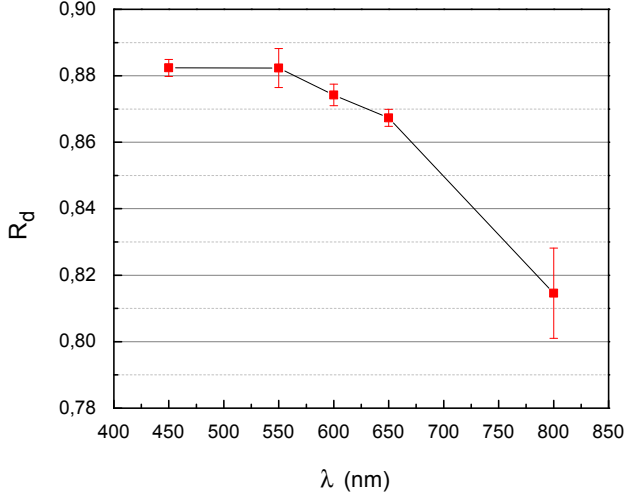
A parte, vengono presi due vetrini da microscopio tra i quali viene depositato agli estremi del polimero *Norland 65* insieme a delle sfere di vetro micrometriche con diametro noto. Esponendo la struttura per 100s alla radiazione

di quattro lampade UV da 9 W ciascuna, i vetriini vengono fissati grazie alla polimerizzazione del *Norland 65* interposto fra loro e si formano le regioni non opache del campione visibili in figura (3.1a).

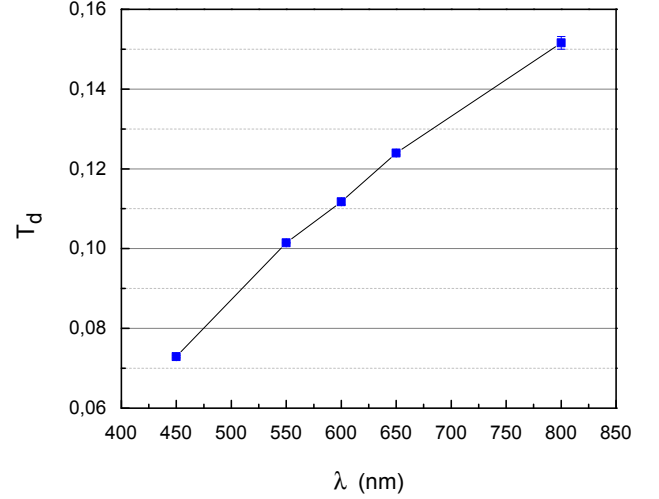
In questo modo tra i due vetriini sovrapposti, tenuti insieme dal polimero, si ottiene un'intercapedine di spessore circa pari al diametro delle sfere nella quale viene lasciata infiltrare la dispersione di nanoparticelle e *Norland 65*. L'intera struttura viene sottoposta nuovamente a raggi UV per indurre la polimerizzazione dei monomeri della matrice in cui le nanoparticelle sono disperse. Il tempo di questa seconda esposizione varia in base allo spessore del campione ed è solitamente dell'ordine delle ore. Al termine del processo di cottura i vetriini vengono rimossi e si ottiene il campione pronto per essere sottoposto al processo di misura, riportato in figura (3.1b).

Il processo di polimerizzazione che viene indotto nella preparazione ha lo scopo di permettere la creazione di un campione con spessore controllato la cui superficie è direttamente a contatto con l'aria. Infatti, se si fossero effettuate le misure in presenza dei vetriini, sarebbe stato necessario tenere conto delle riflessioni all'interno del vetrino dovute alla presenza dell'interfaccia aria-vetrino e vetrino-campione. Queste avrebbero portato a una redistribuzione della luce sulla faccia di ingresso del campione che avrebbe a sua volta indotto delle deformazioni del profilo di diffusione trasmesso e degli artefatti nelle misure di trasmissione totale. Il campione fabbricato in questo lavoro di tesi e su cui sono state effettuate le misure presenta uno spessore  $L = 199 \mu\text{m}$ , pari al diametro massimo delle sfere impiegate come spaziatori tra i vetriini, e, per via della densità delle nanoparticelle di  $TiO_2$  con il quale è stato fatto, un *transport mean free path*  $l_t$  dell'ordine dei  $10 \mu\text{m}$  per le frequenze dello spettro visibile. Assumendo di ottenere con questo processo una dispersione di nanoparticelle sufficientemente omogenea e di poterle approssimare a centri di *scattering* di forma sferica, ci si aspetta che il trasporto di luce all'interno del campione fabbricato risulti isotropo. Durante l'analisi delle misure del capitolo verrà tuttavia dimostrato che il sistema in esame presenta una lieve anisotropia di trasporto tra il piano  $x-y$  e l'asse  $z$ , dovuta a diversi valori dei *transport mean free path* lungo tali direzioni.

Per poter effettivamente impiegare il campione diffusivo in questione al fine di valutare la funzionalità dell'apparato di *imaging* assemblato è necessario poter determinare l'eventuale presenza di assorbimento. Per poter infatti ottenere dalle misure di *imaging* il corretto valore di  $l_t$  è necessario eseguire un fit dei dati ottenuti con l'opportuna funzione di trasmissione risolta spazialmente. Questa viene appositamente scelta in base a delle particolari proprietà di trasporto del campione: l'eventuale presenza di assorbimento e il grado di anisotropia. Per questo motivo, per poter implementare la procedura di fit usando la funzione che meglio si adatta al caso studiato, è necessario *in*



(a)



(b)

Figura 3.2: Risultati delle misure di riflessione e trasmissione del campione diffusivo effettuate con sfera integratrice. Come atteso, per lunghezze d'onda crescenti il rate di scattering desce e si hanno valori di trasmissione maggiori.

*primis* stabilire se l'assorbimento sia rilevante nei processi di trasporto. Questo dato può essere ricavato effettuando delle misure di trasmissione totale e riflessione totale tramite sfera integratrice.

### 3.2 Misure di trasmissione totale con sfera integratrice

Tramite l'apparato descritto nel capitolo (2) è possibile misurare i valori di trasmittanza  $T_d$  e di riflettanza  $R_d$ . L'esperimento è stato condotto per lunghezze d'onda di 450 nm, 550 nm, 600 nm, 650 nm e 800 nm e per ognuna di esse sono state acquisite diverse misure del set  $[I_{ref}, I_{R_d}, I_{T_d}]$ . Considerando una riflessione diretta del campione  $R_{sp} = 0.04$  calcolata tramite le leggi di Snell, ogni set ha restituito tramite le equazioni (2.2), (2.3) e (2.4) le grandezze  $R_d$  e  $T_d$  dalle quali è stata ricavata l'assorbanza tramite la relazione

$$A = 1 - R_d - T_d \quad (3.2)$$

L'analisi è proceduta effettuando per ogni lunghezza d'onda il calcolo della media e della relativa incertezza dei valori misurati per  $R_d$  e per  $T_d$ . I



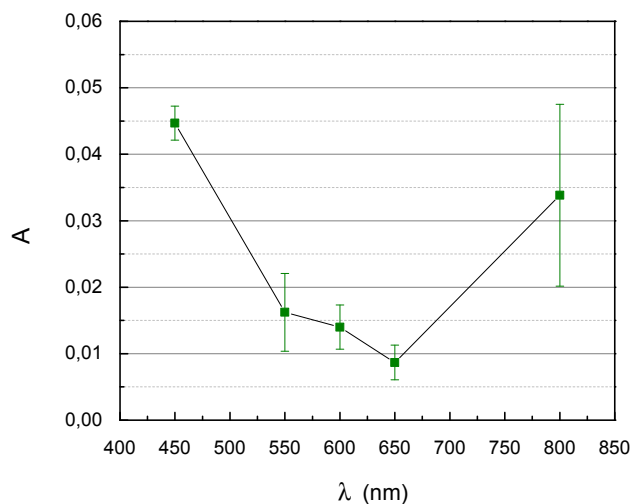


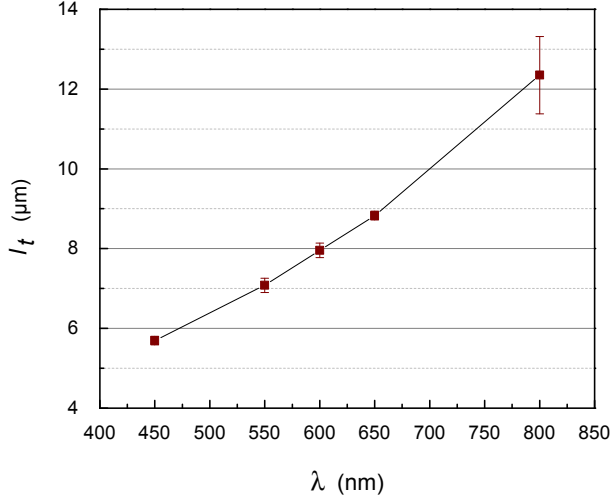
Figura 3.3: Valori dell'assorbanza del campione diffusivo in funzione della lunghezza d'onda calcolata dalla relazione  $A = 1 - R_d - T_d$ .

risultati sono riportati in figura (3.2).

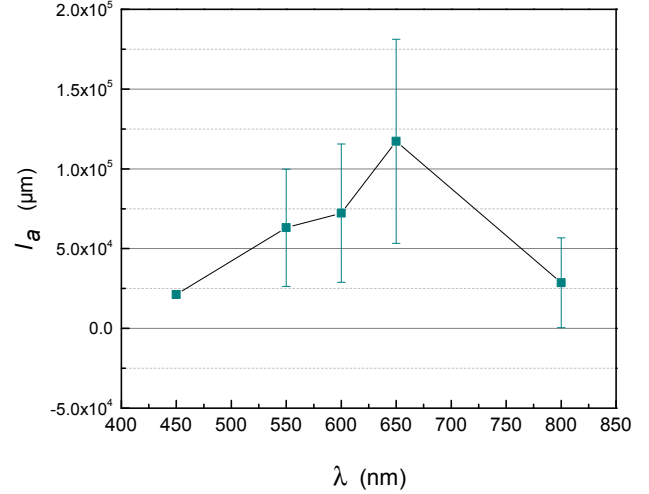
L'origine di questi valori di incertezza può essere ricondotta a degli effetti sperimentali che hanno rilevanza nella procedura di misura con sfera integratrice. Infatti, per ogni set di misure, è necessario cambiare la configurazione dell'apparato sperimentale<sup>1</sup> a seconda che si misuri riflessione o trasmissione. Questo permette di ottenere una misura molto più affidabile di quella che otterremmo ruotando la sfera o muovendo il campione. Sono infatti stati condotti test empirici in cui si è osservato che l'acquisizione di  $R_d$  e  $T_d$  ottenuta mantenendo fisso il fascio e spostando il campione a seconda della misura da effettuare, non garantisce la riproducibilità. Tuttavia vi può essere dell'incertezza dovuta a una diversa precisione nell'allineamento del fascio sui due diversi cammini che la luce compie nelle due configurazioni, che può tradursi in un angolo di incidenza sul campione diverso o, poiché il fascio non è perfettamente collimato e quindi divergente, in una differente dimensione dello spot del laser sulla sua superficie. In aggiunta i diversi set di misure sono stati acquisiti, anche per la stessa lunghezza d'onda, in un arco di tempo dell'ordine di diverse ore, in cui le condizioni sperimentali, come allineamento del fascio, fluttuazioni del laser e sincronizzazione dei segnali del *chopper* e del *lock-in* possono essere state non stabili.

Dalle misure si è poi ricavata l'assorbanza  $A$  del campione diffusivo in fun-

<sup>1</sup>Si rimanda il lettore alla figura (2.5) in cui sono illustrati i due assetti in cui vengono effettuate misure, uno per misure di riflessione totale e l'altro per misure di trasmissione.



(a)



(b)

Figura 3.4: Grafico dei valori di *transport mean free path* e lunghezza di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda ottenuti risolvendo per queste grandezze il sistema a equazioni (1.51) e (1.51).

zione della lunghezza d'onda. I risultati sono esposti in figura (3.3).

Come è chiaro dal grafico, all'interno del campione si verificano fenomeni di assorbimento non trascurabili. Per una lunghezza d'onda di  $\lambda=450$  nm la frazione di luce assorbita supera il 4% per poi decrescere per lunghezze d'onda maggiori, fino a mostrare un incremento a  $\lambda=800$  nm. Questi dati suggeriscono come nell'analisi dei profili di trasmissione risolti spazialmente si debba tenere conto della presenza di fenomeni di assorbimento.

Oltre a quantificare  $A$ , risulta rilevante per il lavoro di tesi estrapolare dalle misure con sfera integratrice le grandezze microscopiche di *scattering* che caratterizzano il campione. Queste rappresentano un ulteriore parametro di valutazione del funzionamento dell'apparato di *Imaging*. Si possono infatti ricavare  $l_t$  e  $l_a$  risolvendo numericamente il sistema di equazioni di riflessione (1.51) e trasmissione totale (1.50), inserendo come valori di  $R$  e  $T$  le quantità misurate. I risultati sono graficati in figura (3.4). L'incertezza associata a questa è stata ottenuta ripetendo il calcolo per coppie di valori  $R$  e  $T$  dentro gli intervalli  $[R + \Delta R, R - \Delta R]$  e  $[T + \Delta T, T - \Delta T]$ . Non potendo esserci guadagno nel campione, cioè  $l_a < 0$ , viene stabilito di rigettare le coppie per cui  $A_i = 1 - T_i - R_i < 0$  poiché prive di significato fisico. Le  $(R_i, T_i)$  così ottenute sono state inserite nel sistema di equazioni invertite, calcolando i relativi  $(l_{t,i}, l_{a,i})$ . Come valore di incertezza da associare al *transport mean*

*free path* e alla lunghezza di assorbimento sono stati presi i massimi tra gli scarti  $|l_t - l_{t,i}|$  e  $|l_a - l_{a,i}|$ . Per tutte le lunghezze d'onda lo scarto massimo è stato ottenuto per  $l_t$  dalla coppia  $(R + \Delta R, T - \Delta T)$  e per  $l_a$  dalla coppia  $(R + \Delta R, T + \Delta T)$ . Nel caso delle quantità a  $\lambda=800$  nm, per via del criterio con cui sono state scelte le incertezze su  $R$  e  $T$ , delle coppie  $(R_i, T_i)$  corrispondono a valori per cui  $A_i = 1 - T_i - R_i < 0$  e vengono quindi rigettate. Le informazioni ricavate dalle misure indicano come l'assorbimento non sia una quantità trascurabile e, per un'analisi dei profili di trasmissione risolti spazialmente, sia necessario impostare nella procedura di fit un valore  $\mu_a = 1/l_a$  con lunghezza di assorbimento pari ai valori ottenuti tramite le misure con la sfera. Si fa notare come gli  $l_a$  misurati siano più grandi dello spessore fisico del sistema. Questa è una conseguenza del processo di *scattering* multiplo che la luce subisce all'interno del campione che genera cammini ottici, per valori di OT vicini a quello del sistema esaminato, molto più grandi di  $L$ . Le misure restituiscono inoltre  $l_t$  con cui valutare gli output del fit.

### 3.3 Misura di *imaging* e *Image processing*

Il processo di misura del profilo di trasmissione in stato stazionario consiste nella rilevazione tramite camera CCD della luce uscente da una delle facce del campione, quando sulla faccia opposta è focalizzato il fascio. La diffusione di luce monocromatica emessa da una sorgente continua puntiforme sulla faccia di ingresso, porterebbe a un profilo di trasmissione caratterizzato da quello che è stato definito nel Capitolo 1 come *speckle pattern*, un pattern di massimi e minimi conseguenza del disordine nella posizione dei centri di scattering. Una singola acquisizione tramite CCD, con l'apparato utilizzato, restituirebbe quindi un'immagine del tipo in inserto in figura (3.5a). L'andamento dell'intensità lungo una sezione sul piano della superficie di uscita, sempre in figura (1.4a), presenterebbe una serie di picchi relativi corrispondenti alla specifica realizzazione di disordine dipendente dal punto di ingresso del fascio e dalla lunghezza d'onda. Mediando però su diverse realizzazioni di disordine il profilo di trasmissione perde granularità e diventa omogeneo. Una sua sezione dei valori di intensità mostrerebbe un profilo il cui andamento decrescente con l'allontanarsi dall'origine risulta quasi monotono, come mostrato in figura (1.4b). Per ottenere quest'ultimo profilo, meglio riproducibile dalle funzioni ricavate dalla teoria diffusiva, si procede acquisendo diverse immagini corrispondenti a un diverso punto di ingresso del fascio, processo realizzabile muovendo il campione sul piano  $x - y$  (del sistema di riferimento scelto per la geometria a *slab* nella Sezione (1.3.4) , che ben si adatta a quella del campione considerato) tra due acquisizioni

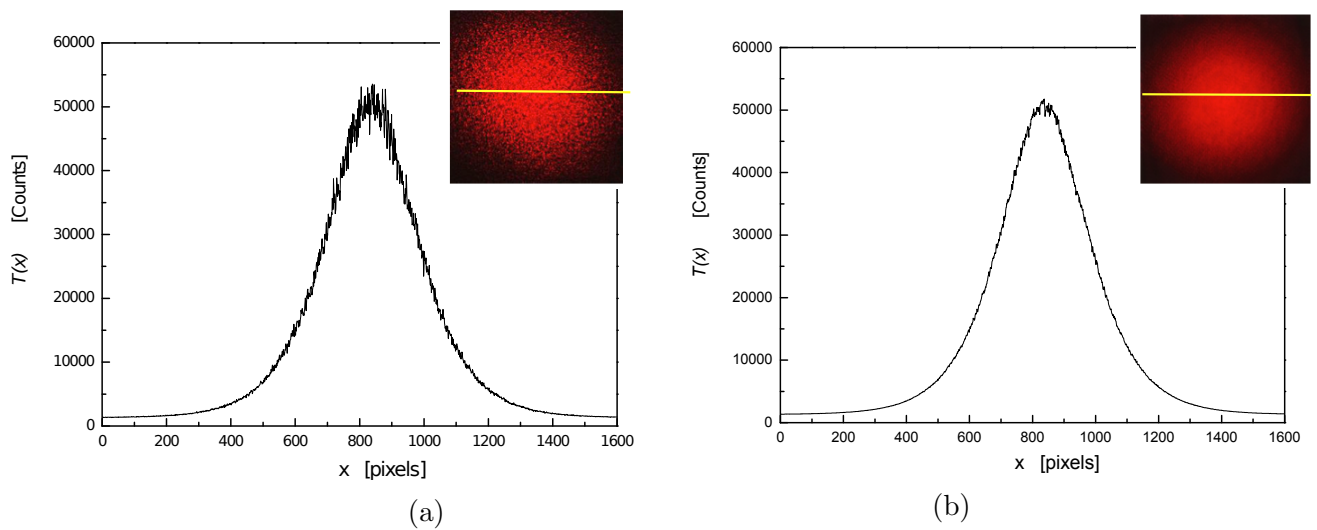


Figura 3.5: Sezione dei profili di trasmissione in scala lineare e media sul disordine. (a) Singola immagine in cui sono presenti gli effetti di media dovuti all'uso del filtro passabanda. (b) Immagine corrispondente ottenuta effettuando un'ulteriore media sul disordine cambiando il punto di incidenza del fascio sulla superficie. Nei relativi riquadri la linea gialla individua l'intervallo corrispondente alla sezione.

consecutive. In questo modo si ottiene uno *speckle pattern* sempre diverso, corrispondente a diverse realizzazioni di disordine, che viene rimosso facendo una media dei profili ottenuti da ogni immagine. Un ulteriore elemento che comporta una media sul disordine già sulla singola immagine è l'uso dei filtri passabanda caratterizzati nel Capitolo 2. Questi selezionano un intervallo di lunghezze d'onda di  $\Delta\lambda = \pm 10$  nm intorno a una lunghezza d'onda centrale, il cui effetto è quello di attenuare i picchi nel profilo dovuti allo *speckle* per via della differenza di indice di rifrazione al variare di  $\lambda$ . Come si può vedere dai profili di intensità in figura, un'immagine con sensore CCD restituisce dei valori in conteggi corrispondenti ai singoli *pixels* che formano la superficie della camera. Nel caso della camera impiegata il sensore è composto da una matrice di  $1600 \times 1200$  *pixels*, che genera un'immagine digitale con la stessa risoluzione. Sono quindi necessari dei passaggi di *image processing* per estrapolare i giusti valori di intensità e una calibrazione per definire le reali dimensioni. Da qui in poi, con il termine *misura*, si indicherà l'immagine ottenuta mediando 20 acquisizioni, ognuna di esse corrispondente a una diversa realizzazione di disordine. Questa operazione, come il resto dell'analisi dati sulle misure compiute con l'apparato di *imaging*, è stata condotta tramite l'uso del software MATLAB.

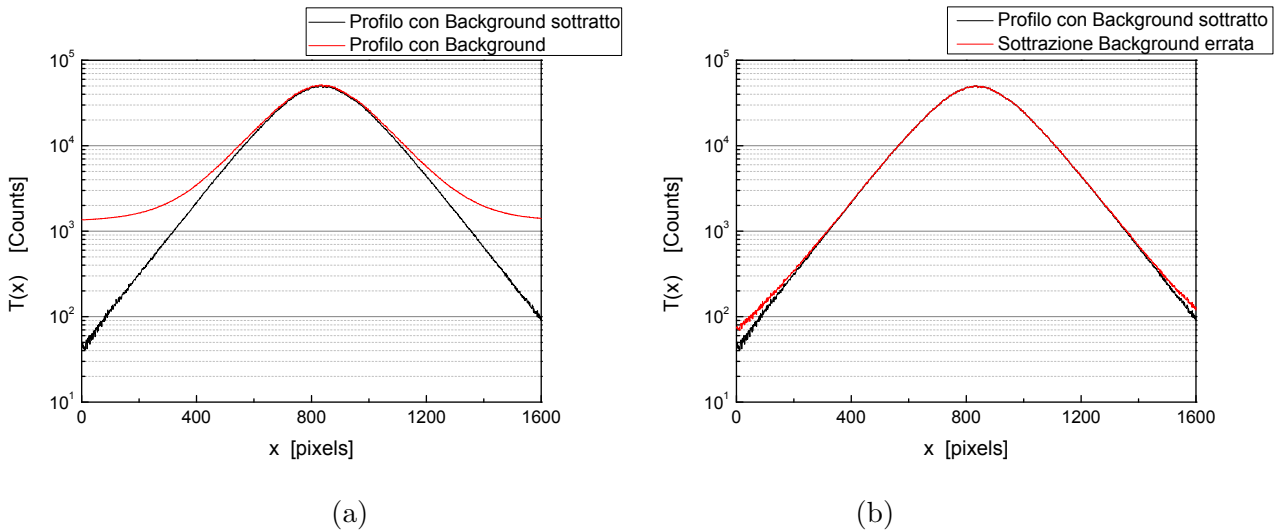


Figura 3.6: Sezioni dei profili di trasmissione in scala logaritmica. (a) mostra i profili di trasmissione a fondo sottratto (nero) e nel caso in cui non si effettuano sottrazioni del rumore (rossa). (b) mostra un confronto tra il profilo ottenuto con il metodo di sottrazione del fondo descritto (nero) e con diverso metodo (rosso). Quest'ultimo consiste nel quantificare i conteggi restituiti dalla camera quando non c'è luce entrante nel campione, mediando anche questi su diverse immagini, e sottrarli alle immagini del profilo. Tuttavia in questo tipo di fondo sono assenti le riflessioni delle ottiche in prossimità del campione e non vengono contemplati gli effetti della corrente di buio sul sensore della CCD.

### 3.3.1 Sottrazione del fondo

La prima operazione di *image processing* necessaria per ricavare il profilo di trasmissione dalle immagini ottenute tramite CCD è la sottrazione dei conteggi di fondo.

Per ricavare grandezze quali il *transport mean free path*  $l_t$  dal profilo, quest'ultimo deve essere osservato su un intervallo di intensità di diversi ordini di grandezza, come già descritto nel paragrafo (1.3.4). A bassi conteggi però il rapporto segnale rumore diviene basso e l'intensità della luce relativa al fondo altera notevolmente il profilo, esattamente come si può notare osservando la curva in rosso in figura (3.6a).

Per determinare la natura di questo fondo e il corretto procedimento di sottrazione sono stati compiuti diversi test di acquisizione immagini. Si è osservato che i valori minimi dell'intensità dei *pixels* fuori dall'area interessata dal profilo misurato sono maggiori dei conteggi del fondo ambientale, ottenuti senza fascio incidente sul campione e quindi in assenza di profilo. Questo è dovuto ad effetti di *scattering* e riflessione della luce da parte delle ottiche in prossimità del campione, che viene comunque raccolta dall'obiettivo e rilevata

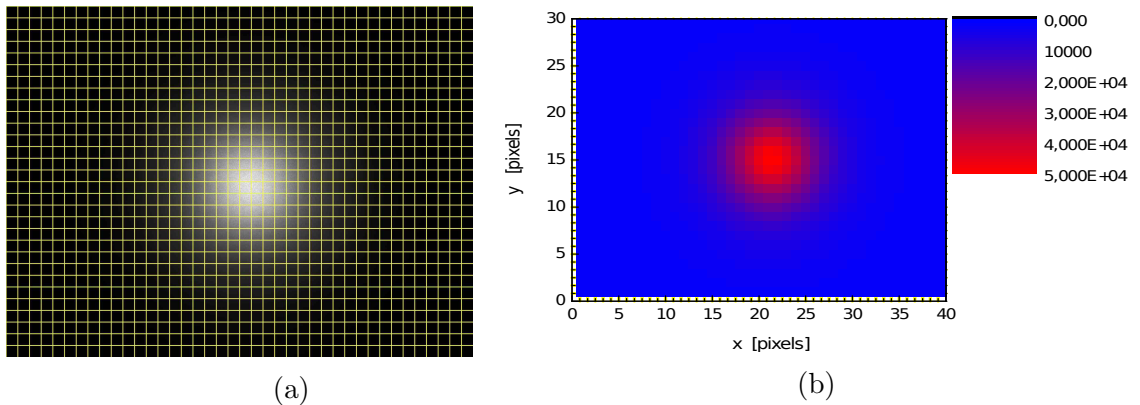


Figura 3.7: Suddivisione dell'immagine del profilo di trasmissione in celle di  $30 \times 40$  pixels e grafico che illustra i valori medi delle intensità in ogni singolo rettangolo. Il valore più basso è identificato come il valore in conteggi del fondo.

dalla camera.

Per sottrarre questa componente e ottenere la curva in nero in (3.6b) si è divisa l'immagine in celle di  $30 \times 40$  pixels ed è stato calcolato per ognuna il valore medio di intensità, come descritto in figura (3.7). È poi stato scelto come valore di fondo della misura il minimo tra questi valori medi che è stato sottratto ai valori di intensità di tutti i  $1600 \times 1200$  pixels della misura iniziale. Questo procedimento risulta il più affidabile per la corretta sottrazione del fondo poiché considera, oltre ai conteggi relativi allo *scattering* e alle riflessioni sulle ottiche che raggiungono la camera, gli eventuali effetti di corrente di buio del sensore, che risulterebbero in conteggi in eccesso solo quando questo è illuminato. Un confronto tra il profilo ottenuto con questa procedura di sottrazione e lo stesso profilo iniziale a cui è stato semplicemente sottratto il fondo ambientale è riportato in figura (3.6b).

### 3.3.2 Calibrazione

Come ultimo passaggio di elaborazione immagine rimane il processo di calibrazione, in cui la scala delle lunghezze viene convertita da valori in *pixel* a valori di lunghezza reali, associando al singolo *pixel* il relativo valore in metri.

Per poter determinare questo valore, una volta posizionate le ottiche dell'apparato per *imaging* e fissate le loro distanze reciproche, sono state acquisite delle immagini di una scala di dimensioni micrometriche note, del tipo in figura (3.8). Elaborando il numero di *pixels* dell'immagine tra due barre verticali con distanza reciproca nota si può ottenere una stima della risoluzione dell'immagine che, con l'obiettivo 10X installato nel setup, risulta

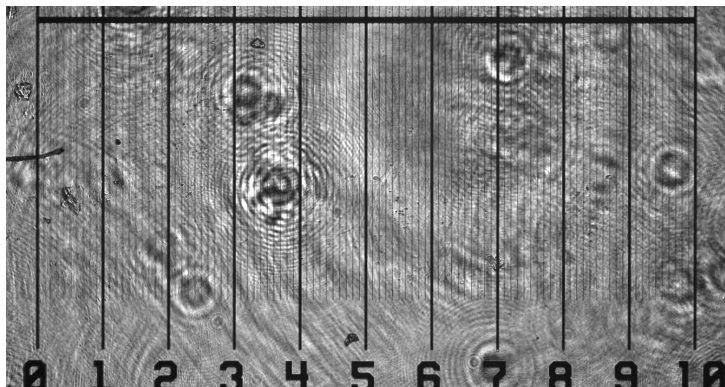


Figura 3.8: Immagine della scala impiegata nel processo di calibrazione. La lunghezza complessiva orizzontale è di 1 mm, le barre verticali spesse sono distanti 100  $\mu\text{m}$  e tra l'una e l'altra si trovano le barre verticali fini distanti tra loro 10  $\mu\text{m}$ .

dell'ordine dei 0.1  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ . L'errore associato a questa lettura risulta dello 0.1% e risulta trascurabile. Per valutare tale errore si esegue una lettura del numero di *pixels* tra le barre verticali contrassegnate dal numero 1 e 10 in figura (3.8), corrispondenti a una lunghezza di 1 mm. Associando a questa lettura un errore di  $\pm 2$  *pixels* si ottiene un errore relativo dell'ordine di  $10^{-3}$ , che, come è stato verificato durante il lavoro, non incide sui valori estrapolati dalle analisi dei profili descritte in seguito.

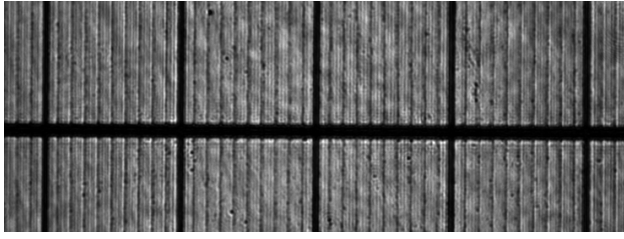
### 3.4 Procedura di messa a fuoco

Attraverso l'elaborazione immagini è possibile determinare i valori di intensità del profilo di trasmissione spaziale, sulla quale si possono eseguire fit tramite le funzioni (1.49) e (1.58).

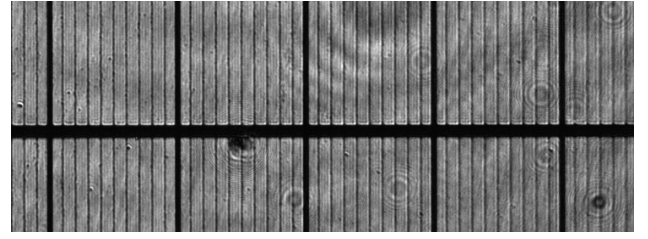
La qualità dell'analisi però dipende anche dalla qualità della misura che, nel caso dell'impiego di tecniche di *imaging*, può essere influenzata dal livello di precisione nel processo di messa a fuoco e dalla presenza di aberrazioni. È stato quindi condotto uno studio sulla qualità dei fit per valutare quale fosse il grado di precisione sperimentale richiesto e dei test per determinarne come raggiungerlo.

Tutti i fit mostrati in tesi sulla singola misura sono fit a tre variabili: spessore  $L$ , *transport mean free path*  $l_t$  e lunghezza di assorbimento  $l_a$ . Questi sono stati effettuati fissando lo spessore al valore di riferimento  $L = 199 \mu\text{m}$  e impiegando  $l_t$  e  $l_a$  come parametri di fit nel procedura di minimizzazione.

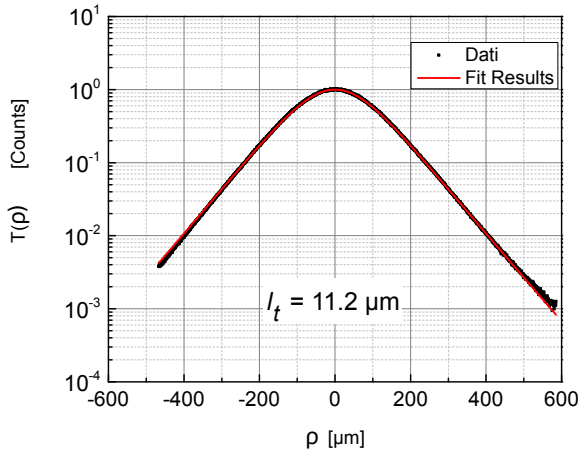
Le aberrazioni sono state notevolmente ridotte grazie all'impiego di una configurazione di *imaging* dell'apparato idonea all'uso di ottiche *infinity-*



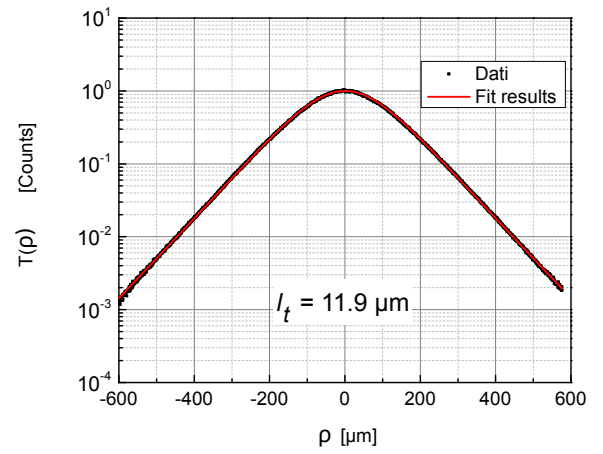
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.9: Confronto tra immagini della scala con obiettivo *infinity corrected* (a) e con combinazione obiettivo *infinity corrected+tube lens* (b). È chiaro come la configurazione in cui è stata acquisita (b) rappresenti il corretto impiego delle ottiche *infinity corrected* nelle tecniche di *imaging*. In (c) e (d) sono riportati rispettivamente i profili di trasmissione misurati per un campione diffusivo con la stessa configurazione dell'apparato delle immagini (a) e (b). La funzione rossa indica il fit eseguito impiegando la funzione di trasmissione attraverso una *slab* isotropa (1.49). Le misure state effettuate con un fascio incidente sul campione di lunghezza d'onda  $\lambda = 650$  nm e la procedura di fit è stata eseguita fissando il valori di spessore a  $L = 199$   $\mu\text{m}$  e quello della lunghezza di assorbimento al valore calcolato dalle misure con sfera integratrice  $l_a = 117.3 \times 10^3$   $\mu\text{m}$ .

*corrected*, descritta nella sezione (2.1). Come può essere notato in figura (3.9), le immagini della scala ottenute in questa modalità mostrano una maggiore definizione rispetto al caso in cui viene semplicemente impiegato l'obiettivo *infinity-corrected* senza *tube lens*. Inoltre eseguendo per tutte e due un fit dei dati collezionati sul campione, per valori di intensità corrispondenti a *pixels* lontani dal centro del profilo la qualità del fit risulta visibilmente migliore per le misure acquisite con la *tube lens*. Il  $\tilde{\chi}^2$  restituisce infatti per i fit in figura (3.9c) e (3.9d) i valori 0.005 e 0.002<sup>2</sup>. Tuttavia, i relativi  $l_t$  che

<sup>2</sup>Come per l'analisi dei risultati dei fit sui risultati delle simulazioni Monte Carlo



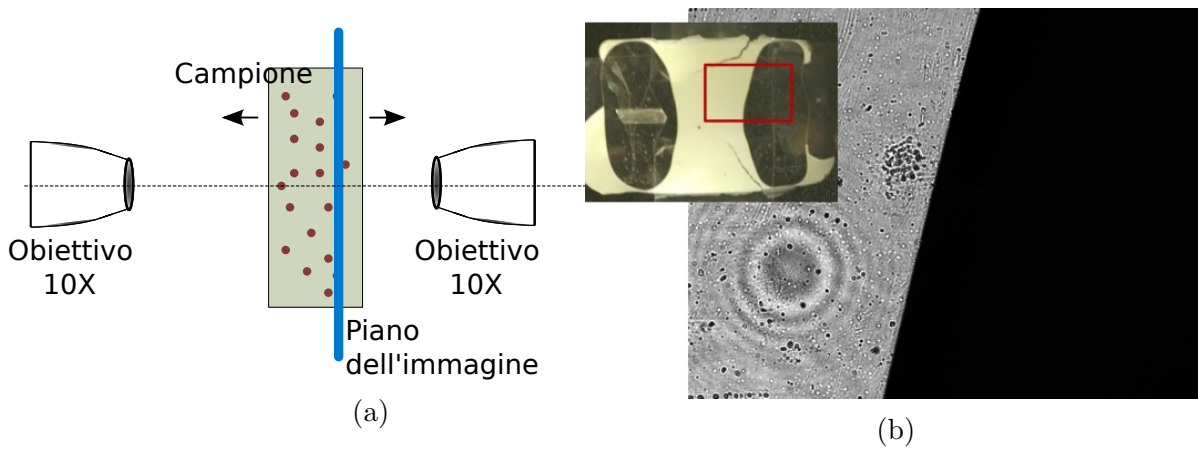


Figura 3.10: Nell'immagine (a) vi è un'illustrazione della procedura del test di messa a fuoco. Il campione può essere spostato lungo l'asse  $z$  in modo da posizionare la superficie di uscita sul piano dell'immagine dell'obiettivo di raccolta, indicato in blu. Nell'immagine (b) c'è una fotografia della superficie di uscita del campione, acquisita con una fotocamera posizionata al posto dell'obiettivo di raccolta. Il rettangolino rosso indica la parte del piano  $x-y$  all'interno del quale è contenuta l'area di cui la camera CCD restituisce l'immagine in scala di grigio.

risultano da questa analisi sono in prima approssimazione gli stessi, indice di come le aberrazioni nelle immagini acquisite non producano deviazioni dei parametri di *scattering* in output. Considerazioni su  $l_t$  ottenuti verranno riportate nei prossimi paragrafi.

Un ulteriore elemento determinante per la qualità delle immagini acquisite è la precisione della messa a fuoco. Affinché la camera CCD possa generare un'immagine del profilo di trasmissione, la superficie di uscita della luce dal campione deve trovarsi sul piano dell'immagine, cioè distante dall'obiettivo di raccolta di un valore pari alla *working distance*. Come per il caso delle aberrazioni però, il livello di precisione della messa a fuoco sufficiente ad estrapolare dati corretti dipende da quanto la procedura di fit è sensibile a deviazioni dal piano dell'immagine della posizione della superficie di uscita del campione.

È stato dunque eseguito un test per determinare quale fosse la corretta procedura di posizionamento del campione e quanto variassero i valori di  $l_t$  al variare di quanto l'immagine apparisse a fuoco.

Per condurre il test, il campione è stato montato su un traslatore di precisione micrometrica con 1 grado di libertà lungo l'asse  $z$  ed è stato illuminato

---

esposti nella sezione (1.5), il valore di  $\tilde{\chi}^2$  calcolato con la formula (1.64) è in realtà un valore riscalato di un fattore  $k$ . Una trattazione dell'origine di tale fattore nel caso dei fit su misure sperimentali verrà esposta nella prossima sezione.

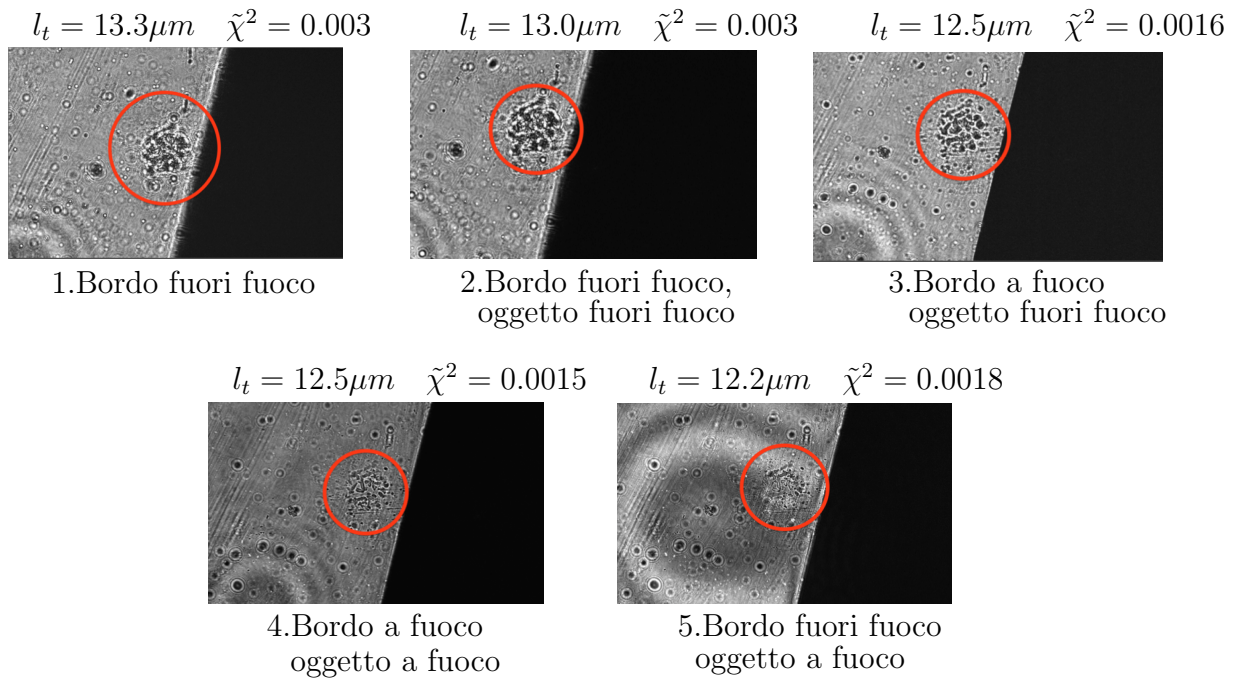


Figura 3.11: Immagini dell'interfaccia tra campione e polimero per valori di distanza lungo  $z$  del campione dall'obiettivo crescenti. La lunghezza d'onda del fascio incidente è pari a  $\lambda = 550$  nm. In rosso sono evidenziate delle impurità sulla superficie del campione. Nei riquadri sono riportati i risultati del fit per misure eseguite con quella specifica distanza campione-obiettivo di raccolta. L'immagine 3. mostra la configurazione in cui il piano dell'immagine si trova interno al campione. In questo caso il bordo è a fuoco ma non le impurità. In 4. iniziano ad esserci degli effetti di diffrazione in vicinanza al bordo ma le impurità appaiono nitide. Questa corrisponde al valore di  $z$  per cui la superficie del campione è sovrapposta al piano dell'immagine. Continuando ad allontanare il campione dall'obiettivo, il piano dell'immagine si trova fuori dal campione e la definizione del bordo peggiora notevolmente.

da un fascio di  $\lambda = 550$  nm in ingresso non focalizzato, in grado di illuminare uniformemente tutta la superficie osservabile tramite la camera CCD (figura (3.10a)). Sono poi state acquisite una serie di immagini spostando il campione lungo  $z$ , collezionando il set in figura (3.11). Ogni immagine corrisponde a una diversa posizione lungo  $z$  del campione rispetto all'obiettivo di raccolta, la parte opaca è il campione (la parte bianca della foto in figura (3.10b)) mentre quella trasparente è il polimero usato per creare la struttura di contenimento in fase di fabbricazione (la componente trasparente sempre nella foto in figura (3.10b)). Osservando la definizione del bordo che separa il campione e il polimero, si può capire indicativamente quale sia la posizione lungo  $z$  in cui il campione è a fuoco. In questo modo però non è possibile stabilire se il piano dell'immagine si trovi sulla faccia di uscita o internamente

al campione. Un metodo per ottenere un maggior grado di precisione è quello di individuare sul polimero degli oggetti, come impurità o sfere di vetro impiegate nel processo di fabbricazione, che siano posizionate sulla superficie di uscita. La qualità di messa a fuoco di questi oggetti permette di determinare la posizione del campione lungo  $z$  per acquisire il profilo di trasmissione sulla superficie di uscita.

Per ognuna delle configurazioni in cui le immagini in figura (3.11) sono state acquisite, è stata effettuata una misura del profilo di trasmissione i cui risultati dei fit eseguiti sull'intero intervallo, assieme ai valori  $\tilde{\chi}^2$ , sono riportati sopra i relativi riquadri. I valori del  $\tilde{\chi}^2$  confermano che orientandosi con il bordo del campione risulta effettivamente possibile determinare una posizione per cui in prima approssimazione la superficie del campione risulta a fuoco. Si può notare come, eseguendo la procedura su profili non a fuoco, si ottengono valori di  $l_t$  che differiscono fino al 6%. È dunque chiaro come effettuare correttamente la procedura di messa a fuoco descritta nel paragrafo sia cruciale per ricavare il valore esatto di  $l_t$ .

### 3.5 Risultati sperimentali

Messo a punto l'apparato di *imaging*, una volta eseguite le corrette procedure di calibrazione e messa fuoco, si può procedere con le misure del profilo di trasmissione diffusa sul campione. Come per le misure con sfera integratrice si effettuano acquisizioni dei profili per lunghezze d'onda del fascio incidente pari a 450 nm, 550 nm, 600 nm, 650 nm e 800 nm. Dai valori di intensità ottenuti, applicando la procedura di fit, si ricava il valore di  $l_t$ . Per associare un errore a  $l_t$  si segue l'approccio descritto in sezione (1.5) per la determinazione dell'incertezza corretta sui parametri. I valori in conteggi  $y_i$  di intensità sono il risultato di diversi eventi indipendenti in cui un fotone incide sul pixel  $x_i$ , risulta quindi lecito applicare ai valori di intensità una statistica Poissoniana. Anche in questo caso però il valore  $y_i$  non corrisponde al numero reale di fotoni incidenti sul pixel. Il numero reale di fotoni è riscalato per un valore approssimativamente pari alla QE del sensore CCD, che corrisponde alla probabilità che al singolo fotone corrisponda un elettrone che generi il segnale analogico. Questo valore viene ulteriormente riscalato nella procedura di conversione da analogico a digitale. Si ha quindi un conteggio di elettroni che non corrisponde più al numero reale di fotoni incidenti ma ad un valore riscalato di un fattore  $k$ . Come per i fit in sezione (1.5), si procede effettuando una stima di  $k$  calcolando  $\tilde{\chi}^2$  per un fit in cui la funzione riproduce l'andamento dei dati su tutti i gradi di libertà del profilo, determinando così il fattore  $\sqrt{k}$  per cui moltiplicare l'incertezza sul parametro  $D$  restituita dal fit. Il ri-

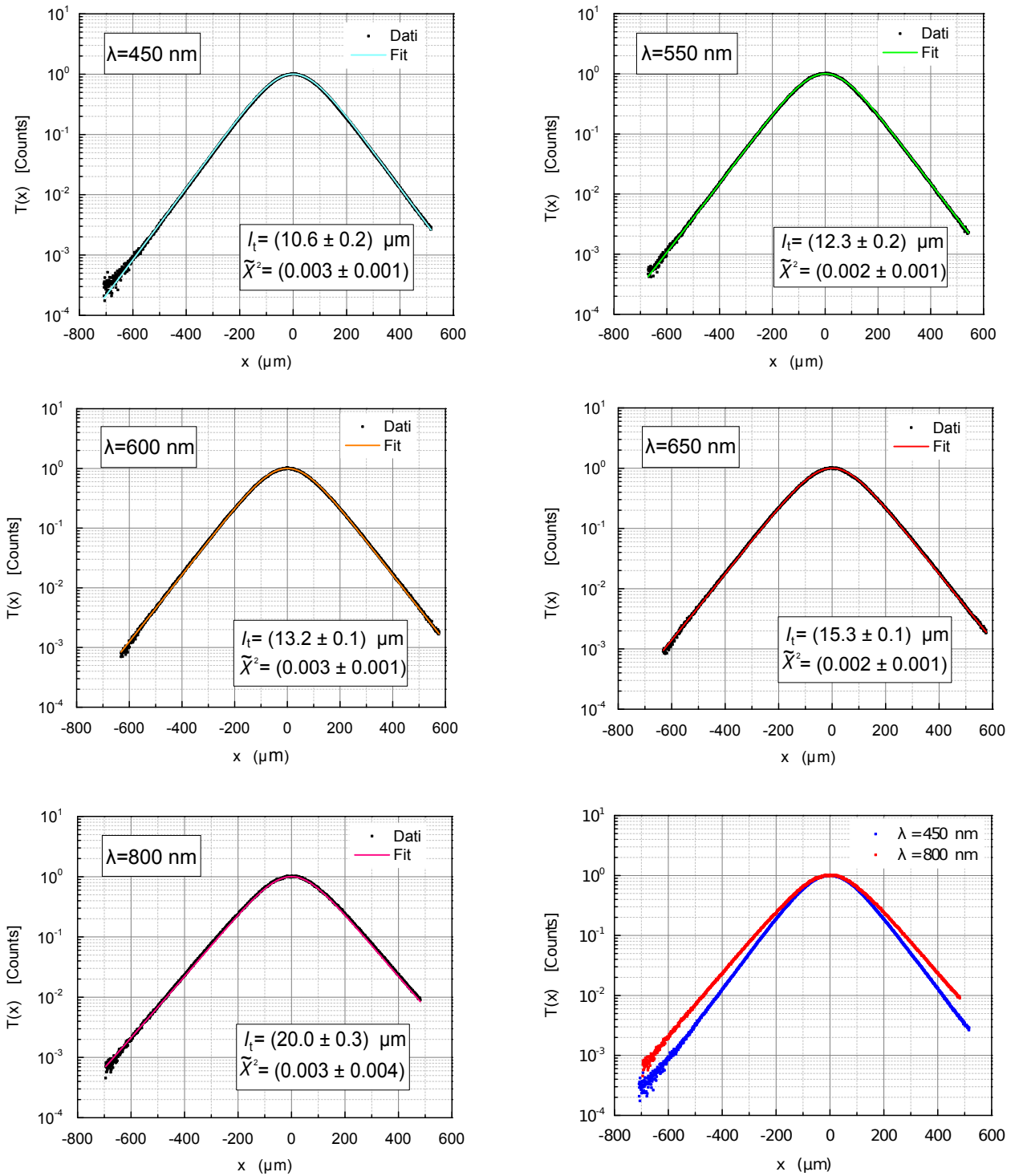


Figura 3.12: Profilo di trasmissione radiale lungo l'asse  $x$  a diverse lunghezze d'onda. Per ogni profilo sono riportati il relativo fit e  $l_t$  e  $\delta^2$  da esso ottenuti. L'ultimo grafico in basso a destra mostra un confronto tra i profili alle lunghezze d'onda di  $\lambda = 450$  nm e  $\lambda = 800$  nm.

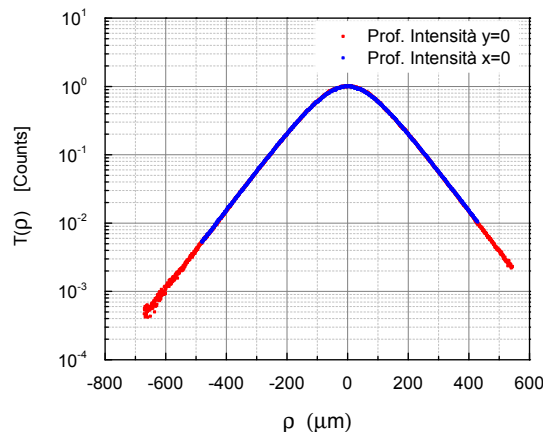


Figura 3.13: Profilo di trasmissione radiale lungo l'asse x e lungo l'asse y a confronto per  $\lambda = 550$  nm. I due profili si sovrappongono, indicando l'isotropia di trasporto nel piano.

sultato di questa operazione mi permette di ricavare l'errore da associare a  $l_t$ .

In figura (3.12) sono riportati i grafici dei profili corrispondenti ai cinque valori di  $\lambda$  del fascio incidente insieme ai risultati della procedura di fit effettuata su ognuno. Sia  $l_t$  che  $\tilde{\chi}^2$  riportati sono il risultato di una media di diverse esecuzioni della procedura di fit per diversi intervalli, scelti in modo tale che i valori di intensità agli estremi devino di almeno due ordini di grandezza dal valore massimo.

Si può osservare che le funzioni di fit si sovrappongono tutte molto bene ai dati sperimentali. Inoltre, analizzando l'ultimo grafico in figura (3.12) in cui vengono riportate insieme le misura per  $\lambda = 450$  nm e  $\lambda = 800$  nm, è possibile apprezzare le variazioni del profilo acquisito al variare delle proprietà di trasporto per le specifiche lunghezze d'onda, in accordo con gli effetti previsti dalla teoria diffusiva. La grandezza  $l_t$  indica l'intervallo spaziale medio percorso dalla luce tra due eventi consecutivi di *scattering* e, assumendo che il trasporto sia descrivibile tramite un *random walk*, la probabilità che un camminatore venga trasmesso in un punto della superficie a una distanza radiale sempre maggiore dall'origine cresce con  $l_t$ . Ciò implica nei i profili a lunghezze d'onda maggiori una redistribuzione di conteggi che porta ad uno calo del numero di camminatori trasmessi in prossimità di  $x = 0$  e un aumento dell'intensità lungo le code esponenziali. Questa variazione nella distribuzione delle intensità è appunto visibile nel grafico di confronto.

Osservando però i valori di *transport mean free path* restituiti dalla procedura di fit si nota un forte disaccordo con  $l_t$  calcolato dalle misure di

trasmissione e riflessione totale con sfera integratrice. La differenza tra le quantità ottenute arriva fino al 46% nel caso di  $\lambda = 450$  nm.

Si procede dunque eseguendo diversi test per determinare l'origine di tale disaccordo. Come prima cosa, essendo il valore di  $l_t$  determinato dall'andamento dei dati per basse intensità del profilo, si ipotizzano ulteriori effetti di aberrazione non correggibili dalle ottiche impiegate. Con delle aberrazioni, i conteggi di intensità in prossimità dei lati dell'immagine risultano alterati. Riducendo le dimensioni dell'immagine del profilo, i conteggi corrispondenti a intensità basse sono meno affetti da eventuali aberrazioni. Per questo si ripetono le misure con un obiettivo in raccolta di magnificazione minore, pari a  $M = 4$ . In ambedue i casi i risultati su  $l_t$  mostrano la stessa discrepanza dai valori previsti. Si procede poi implementando un codice per effettuare dei fit concatenati tra diverse lunghezze d'onda, sviluppando una procedura a due parametri  $D_1$  e  $D_2$  corrispondenti a diverse  $\lambda$ . Anche in questo caso i valori di  $l_t$  restituiti risultano dentro la barra di errore gli stessi valori riportati in figura (3.12). Viene infine ipotizzata un'anisotropia nel trasporto che implica l'inadeguatezza della funzione di trasmissione isotropa (1.49) nel ricavare valori di  $l_t$ .

L'analisi dei dati acquisiti tramite l'apparato di *imaging* viene quindi ripetuta implementando la procedura di fit con la funzione di trasmissione anisotropa (1.58), mantenendo gli stessi valori di  $L$  e  $\mu_a$ . Osservando le sezioni dei profili di intensità misurati lungo l'asse  $x$  e l'asse  $y$  (figura (3.13)) si può notare come questi si sovrappongano, elemento che suggerisce un'isotropia nel piano  $xy$ . Un'eventuale anisotropia in un sistema come quello analizzato, con lo stesso valore di  $l_t$  lungo  $x$  e  $y$ , comporta un  $l_t$  differente lungo l'asse  $z$ . Ciò può spiegare il diverso valore del *transport mean free path* ricavato dalle misure di trasmissione totale. Questa grandezza, descritta nel caso del trasporto diffusivo dall'equazione (1.50), è il risultato dell'integrazione dell'intensità trasmessa all'interfaccia su tutto il piano  $xy$ , che viene quindi a dipendere unicamente dalle caratteristiche del trasporto lungo l'asse  $z$ . Questo può essere dimostrato confrontando i valori restituiti da questa funzione, ricavata per il caso del trasporto isotropo, con la trasmissione totale del caso anisotropo. Fissando  $L$  e  $\mu_a$ , è stato osservato che la trasmissione totale (1.50) per un certo coefficiente di diffusione  $D$  restituisce lo stesso valore della funzione di trasmissione anisotropa allo stato stazionario (1.58) integrata numericamente su tutto il piano  $xy$ , con  $D_z = D$ . Questo conferma che i valori calcolati tramite (1.50) restituiscono  $l_t$  lungo l'asse  $z$ , che da ora in avanti sarà indicato con  $l_{t,z}$ . I *transport mean free path* lungo la direzione  $x$  e  $y$  saranno contrassegnati con  $l_{t,x}$  e  $l_{t,y}$ .

Nella tabella in seguito sono riportati i risultati del fit anisotropo per le sezioni dei profili lungo l'asse  $x$  e lungo l'asse  $y$ . Per ognuna delle lunghezze

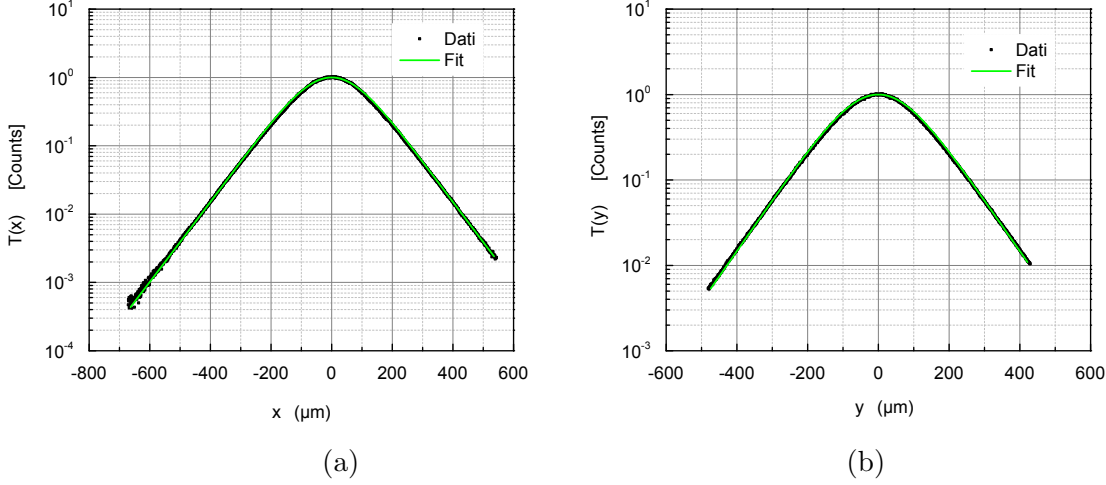


Figura 3.14: Profili di intensità radiale lungo le direzioni  $x$  (a) e  $y$  (b) per lunghezza d'onda del fascio incidente pari a  $\lambda = 550$  nm.

d'onda dell'esperimento il parametro  $D_{zz}$  della funzione di fit è stato fissato al valore calcolato dalle misure di trasmissione totale. Poiché, come nel caso isotropo, i fit eseguiti sulle misure appaiono tutti molto simili, si riportano in figura (3.14), a titolo di esempio, solo i grafici dei risultati per lunghezza d'onda  $\lambda = 550$  nm.

$\lambda(\text{nm})$	$l_{t,z}(\mu\text{m})$	$l_{t,x}(\mu\text{m})$	$\tilde{\chi}_x^2 \times 10^{-3}$	$l_{t,y}(\mu\text{m})$	$\tilde{\chi}_y^2 \times 10^{-3}$
450	5.7	$6.8 \pm 0.5$	$3 \pm 2$	$6.6 \pm 0.5$	$1.2 \pm 0.2$
550	7.1	$8.3 \pm 0.4$	$2.2 \pm 0.5$	$8.2 \pm 0.5$	$1.3 \pm 0.1$
600	8.0	$9.4 \pm 0.4$	$1.3 \pm 0.2$	$9.4 \pm 0.05$	$0.8 \pm 0.1$
650	8.9	$10.4 \pm 0.4$	$1.2 \pm 0.1$	$10.4 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.1$
800	12.4	$14.9 \pm 0.1$	$8.9 \pm 0.2$	$15.0 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.1$

Dall'immagine si può osservare come la qualità dei fit effettuata tramite la funzione di trasmissione anisotropa sia eccellente. Inoltre i *transport mean free path* lungo le dimensioni  $x$  e  $y$  sul piano di uscita risultano, per tutte le lunghezze d'onda, gli stessi dentro la barra di errore.

Considerando le misure con la sfera integratrice è stato quindi possibile determinare  $l_t$  lungo l'asse  $z$  e, fissando tale valore come parametro della procedura di fit, le misure di *imaging* hanno corroborato l'esistenza di anisotropia tra il trasporto nel piano  $xy$  e il trasporto lungo  $z$ . Questa analisi ci permette dunque di valutare anche le potenzialità dell'apparato allestito nella rilevazione di anisotropia. Tramite queste misure è infatti possibile affermare che il

processo di acquisizione e analisi dei profili di trasmissione descritto in questo lavoro di tesi permette di verificare la presenza anche di lievi anisotropie nel trasporto, che, come nel caso appena descritto, risultano sotto il 20 % del  $l_t$  minimo nel sistema.

È possibile ipotizzare la causa dell'anisotropia del campione diffusivo prendendo in esame i diversi passaggi del processo di fabbricazione e analizzando in quali si possa essere indotta l'asimmetria nel fenomeno di propagazione. Questa può essere dovuta alla presenza di agglomerati di nanoparticelle formati per via di una non completa omogeneizzazione della dispersione di  $TiO_2$  nella matrice polimerica. Allo stesso modo, le nanoparticelle possono avere acquisito un'orientazione specifica, privilegiando lo *scattering* lungo certe dimensioni.



## Capitolo 4

# Analisi del trasporto di luce nella scaglia di *Cyphochilus*

Il trasporto di luce diffusivo è caratteristico di mezzi disordinati in cui la luce subisce processi di *multiple scattering*. Questo tipo di trasporto risulta molto comune in natura e, in determinati casi, può essere alla base di fenomeni ottici di rilevante interesse.

È risaputo che nel regno animale i colori ricoprono un ruolo fondamentale, venendo sfruttati dall'individuo in processi di comunicazione, come il corteggiamento [59], e in processi di interazione biologica, come mimetismo o difesa dai predatori [60–62]. La colorazione può essere indotta dalla formazione in superficie di particolari strutture nanofotoniche che, a differenza di quella derivata dalla presenza di pigmenti e quindi dall'assorbimento di particolari lunghezze d'onda, generano colori specifici tramite soli fenomeni di *scattering* [63, 64].

Questo tipo di colorazione, detta strutturale, è largamente diffusa nel mondo animale. Tali strutture possono sia presentare una periodicità nell'indice di rifrazione delle componenti sia risultare da mezzi ottici disordinati. Nel caso di strutture ordinate è presente una modulazione dell'indice di rifrazione che comporta nell'interazione con la luce una selezione delle lunghezze d'onda riflesse. In questi casi i meccanismi comuni alla base della colorazione strutturale sono interferenza da *multilayer*, diffrazione e *scattering* coerente [65–67], che fanno percepire all'occhio colori specifici che appaiono alla vista metallici e saturati. Un esempio di strutture di questo tipo sono state osservate sulle scaglie di particolari specie di coleotteri, ordine in cui la colorazione strutturale risulta largamente diffusa, sulle quali si sono sviluppati strutture periodiche come reticoli di diffrazione 2D [68] e cristalli fotonici 3D [69]. In certi casi questi effetti possono combinarsi anche a fenomeni di assorbimento [70].



Figura 4.1: Immagine dello scarafaggio bianco *Cyphochilus*

Nel caso di strutture con una distribuzione casuale delle inomogeneità, i fenomeni di coerenza tipici di sistemi periodici non hanno luogo e non si verificano gli effetti di selezione di lunghezza d'onda che generano colori specifici. Tuttavia, se non è presente assorbimento e le proprietà effettive di *scattering* risultano simili per tutte le lunghezze d'onda ottiche, la struttura può conferire al sistema un alto grado di bianchezza [71]. Un esempio di questa proprietà di colorazione è lo scarafaggio bianco *Cyphochilus*. Questo coleottero ricopre all'interno della categoria un ruolo particolare: la singolare struttura disordinata insita nelle sue scaglie gli conferisce una bianchezza e una brillantezza uniche in natura [72, 73]. In questo capitolo è presentato uno studio preliminare delle proprietà ottiche di singola scaglia.

## 4.1 Proprietà ottiche del campione

Quello che i nostri occhi percepiscono come colore bianco è, a livello fisico, una radiazione generata da eventi di *scattering* indipendenti dalla lunghezza d'onda, causati da una disomogeneità nell'orientamento della superfici di un sistema con indice di rifrazione diverso dal mezzo che lo circonda [74]. Questi sistemi presentano comunemente un alto valore di brillantezza, grandezza definita come la percentuale di intensità riflessa, che, essendo direttamente proporzionale ad OT, permette di acquisire informazioni sulle proprietà di *scattering* del mezzo. Un alto valore della riflettività implica quindi uno spessore elevato o, nel caso di sistemi sottili,  $l_t$  piccolo. La sorprendente caratteristica delle scaglie di *Cyphochilus* consiste nell'esibire, nonostante presenti uno spessore approssimativamente di soli 5  $\mu\text{m}$  [73], una riflettanza particolarmente alta, che implica un tasso di *scattering* molto più alto rispetto a quello di sistemi con la stessa brillantezza e spessore maggiore. Si prenda come esempio il valore di brillantezza di un dente da latte umano, il

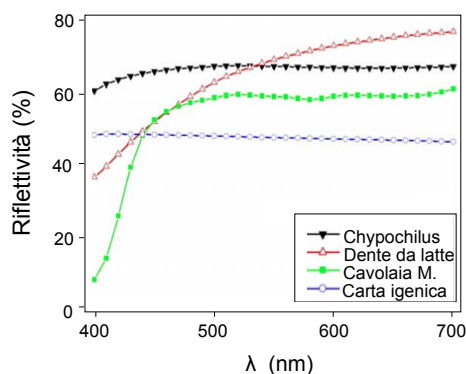


Figura 4.2: Spettro di riflettività di *Cyphochilus* a confronto con gli spettri di un dente da latte, un singolo foglio di carta igienica e l'ala di un esemplare di Cavolaia Minore, specie di farfalla di colore bianco [73].

cui spessore risulta dell'ordine del mm. In figura (4.2) è riportato un grafico, relativo allo studio esposto nella referenza [73], in cui è possibile effettuare un confronto tra i valori di riflettività del dente e quelli della scaglia per le diverse lunghezze d'onda dello spettro visibile. A basse lunghezze d'onda, dove nel dente si verifica un forte assorbimento, la brillantezza della scaglia, nonostante risulti  $10^3$  volte meno spessa del dente, risulta più elevata. Anche per lunghezze d'onda maggiori, dove la riflettività del dente supera quella della scaglia, i valori di riflettività rimangono comunque comparabili, dato che evidenzia come il *transport mean free path* del secondo risulti molto più piccolo. Anche dal confronto con sistemi con alti valori di brillantezza e spessore piccolo si può osservare come la scaglia di *Cyphochilus* mostri proprietà di *scattering* uniche. Un foglio di carta igienica di settima generazione fabbricato senza ammoniaca, che presenta approssimativamente uno spessore di  $100\ \mu\text{m}$  e una riflettività del 50% circa, non raggiunge i valori tra 60% e 65% della scaglia di *Cyphochilus*, il cui spessore è almeno 10 volte più piccolo. Un sistema presente in natura con uno spessore comparabile a quello della scaglia è l'ala di farfalla *Pieris Rapae*, detta anche Cavolaia Minore, il cui spessore varia tra i  $20$  e i  $50\ \mu\text{m}$ . Un immagine di un esemplare è riportata in figura (4.3). Anche in questo caso il livello di brillantezza rimane sotto il 60% per tutto lo spettro ottico.

Da questo grafico dei valori di riflettività si possono anche analizzare le proprietà di bianchezza della scaglia. Come spiegato nell'introduzione al capitolo, il grado di bianchezza dipende da quanto i fenomeni di *scattering* si manifestano allo stesso modo per tutte le lunghezze d'onda. Un esempio di sistema artificiale con alto grado di bianchezza è la carta, si può infatti osservare come su tutto lo spettro visibile la riflettività cambi di pochi pun-



Figura 4.3: Immagine di *Pieris Rapae*. Si può notare come, nonostante il basso valore di spessore delle sue ali, queste appaiano di un bianco intenso, effetto conferito da una combinazione di una struttura reticolare sulla quale sono distribuiti scatteratori nanometrici di forma ellittica con orientazioni casuali, che generano un'alta brillantezza [75].

ti percentuali. Per quel che riguarda invece gli altri tre spettri nel grafico, corrispondenti a strutture fotoniche biologiche, è chiaro come la scaglia di *Cyphochilus* sia il sistema che meglio riproduce il grado di bianchezza artificiale della carta. Infatti, anche a basse lunghezze d'onda, per cui comunemente aumentano gli effetti di assorbimento, la riflettività della scaglia cala di appena il 5 %, che risulta un valore basso se confrontato con il calo per le stesse lunghezze d'onda per il dente da latte e l'ala di Cavolaia Minore.

#### 4.1.1 Morfologia della scaglia

Per indagare sull'origine di queste particolari proprietà ottiche è necessario esaminarne la struttura microscopica delle scaglie, cercando di dedurre dall'osservazione della loro geometria e dalla forma degli scatteratori quali siano i meccanismi di *scattering* che rendono possibile un tale livello di bianchezza.

Le scaglie presentano una forma ellittica e un area approssimativamente di  $250 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ . In figura (4.4) sono riportate delle immagini SEM di sezioni che ne rendono visibile la struttura interna. Ogni scaglia presenta una rete di filamenti di chitina ( $n_c = 1.56$ ) [76] che occupano tra il 60 % e il 70 % del volume della scaglia [72]. La frazione del volume totale occupata da questi filamenti è alla base del basso valore di  $l_t$  all'interno della struttura e degli alti valori di brillantezza. La luce che incide sulla scaglia interagisce con la fitta rete di scatteratori e si verificano processi di *scattering* multiplo prima che venga riflessa. Considerando ciò, per poter quantificare gli effetti del trasporto all'interno della scaglia, si sceglie di descrivere la pro-

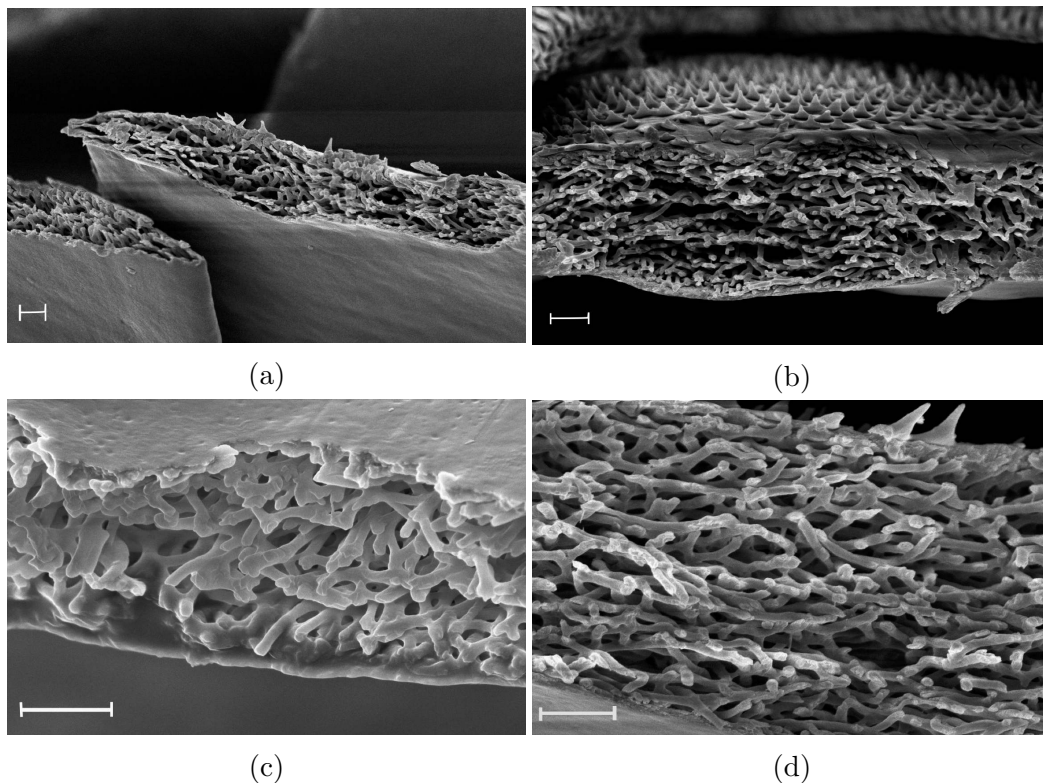


Figura 4.4: Immagini SEM di scaglia di *Cyphochilus*. La barra di scala corrisponde in ogni immagine a un intervallo di 2  $\mu\text{m}$ . In (a) sono presentate due scaglie adiacenti i cui è stato effettuato un taglio per osservarne la sezione. In (b),(c) e (d) sono riportati dei dettagli della sezione di una scaglia nei quali si può osservarne la microstruttura interna.

pagazione tramite la teoria diffusiva che, nonostante il piccolo spessore del sistema, può permettere una buona stima delle proprietà microscopiche di *scattering* [40, 58].

La particolare morfologia della scaglia, attraverso l'osservazione delle immagini SEM riportate, porta a considerare la possibilità di fenomeni di trasporto anisotropo. Come si può infatti notare dall'immagine in figura (4.5), considerando un sistema di coordinate cartesiane e approssimando la scaglia ad un sistema con geometria *slab* con dimensione finita lungo l'asse  $z$ , la struttura filamentosa lungo quest'ultima direzione appare compressa. A questa prima ipotesi di anisotropia tra l'asse  $z$  e le altre direzioni, si aggiunge anche un'ipotesi di anisotropia sul piano  $x-y$ . Osservando infatti l'inserito in figura (4.5) raffigurante un'area della superficie dello scarafaggio ricoperta da scaglie, si nota come queste appaiono connesse alla superficie sottostante solo tramite una delle estremità. Immaginando un processo di crescita si suppone dunque che la scaglia inizi a svilupparsi proprio da questo punto che, considerando

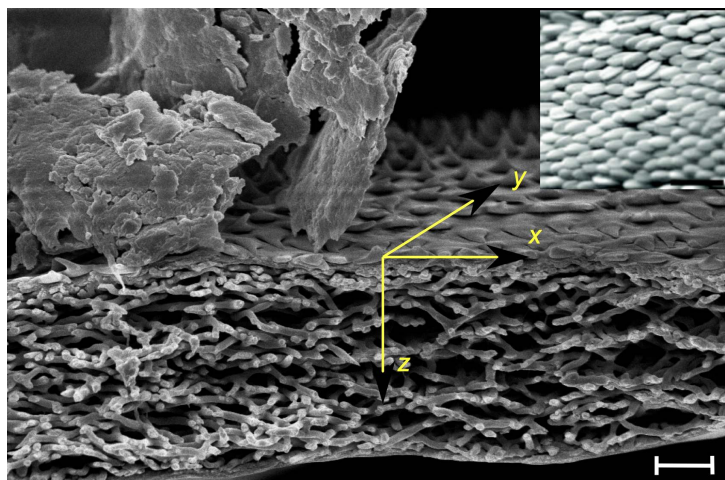


Figura 4.5: Immagine SEM di una scaglia e sistema di riferimento. La geometria del sistema viene approssimata alla geometria a *slab* con dimensione finita lungo l'asse  $z$ . In inserto è riportata un'immagine del dorso di un esemplare di *Chyphochilus*. La barra corrisponde ad un intervallo di  $2\ \mu\text{m}$ .

la forma ellittica che presenta sulla superficie  $x$ - $y$ , può indurre una diversa crescita dei filamenti di chitina che la compongono lungo le due direzioni del piano. Come mostrato nel capitolo (3), il trasporto diffusivo anisotropo può essere studiato tramite misure di *imaging* stazionario.

## 4.2 Misure dei profili di trasmissione della scaglia

Per effettuare una misura del profilo di trasmissione corretta è necessario considerare l'alto valore di riflettività del campione. Focalizzando il fascio sulla superficie della scaglia, circa il 65% dell'intensità viene riflesso in direzione dell'obiettivo di focalizzazione. Parte della luce che arriva sulla superficie dell'obiettivo viene nuovamente riflessa e diffusa all'interno del campione. In questo modo il profilo di trasmissione nella scaglia non è più il risultato della diffusione di luce focalizzata in un punto, ma presenta in aggiunta conteggi dovuti alle riflessioni delle ottiche. Questo luce riflessa è a tutti gli effetti una sorgente distribuita su tutta la superficie della scaglia, condizione che impedisce di analizzare il profilo trasmesso tramite la DA, che approssima la sorgente a una Delta di Dirac spaziale. Tuttavia, nel caso in cui il contributo al profilo del fondo risulti ordini di grandezza più piccolo di quello della sorgente puntiforme, e assumendo di conoscere la funzione  $V$  che ne descrive

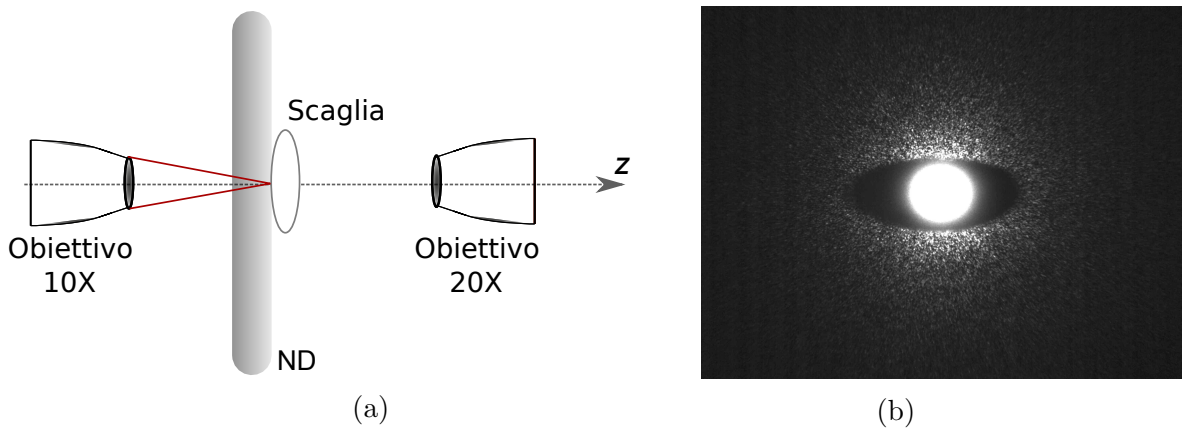


Figura 4.6: (a) Configurazione della misura di *imaging* su scaglia con filtro a densità neutra. (b) Immagine del profilo di trasmissione risolto spazialmente sulla scaglia.

la distribuzione spaziale, convolvendo tale funzione con il profilo misurato  $I$  si può ricavare il profilo di intensità del fondo  $I_V$ . Sottraendo al profilo misurato la componente trasmessa di  $I_V$ , si ottiene il profilo diffusivo

$$I_D(\rho) = I(\rho) - T \int V(\rho') I(\rho - \rho') d\rho \quad (4.1)$$

dove  $T$  è la trasmittanza, in cui non sono presenti gli effetti del fondo che alterano i valori a bassa intensità.

Per ridurre al minimo le riflessioni, delle scaglie sono state depositate su un filtro a densità neutra  $ND=1$  a cui sono rimaste fissate per via della forza elettrostatica (figura (4.6a)). Con un microscopio ottico sono state osservate le condizioni di ogni scaglia ed è stata scelta quella su cui effettuare la misura. Il filtro impiegato attenua l'intensità della luce incidente di un ordine di grandezza e ne riflette circa il 4%. La luce riflessa dalla scaglia è nuovamente riflessa verso di essa dalle ottiche viene quindi ridotta in intensità di due ordini di grandezza. Un'immagine del profilo di intensità riflesso acquisito con una lunghezza d'onda del fascio di  $\lambda = 550\text{nm}$  e polarizzazione circolare è riportata in figura (4.6b). Come si può osservare in figura, intorno alla scaglia appare della luce che non fa parte del fondo circostante. Il grafico di questa intensità, corrispondente ai *pixels* fuori dalla scaglia, è descritto dai punti in nero in figura (4.7). Tali valori corrispondono alle riflessioni delle ottiche che, nonostante ci sia un filtro ND interposto tra esse e il campione, risultano a livello di conteggi comparabili con quelli a bassa intensità del profilo, fondamentali per ottenere il valore di  $l_t$ . Per poter indagare sulle proprietà microscopiche di *scattering* del campione è quindi necessario sottrarre questi conteggi in eccesso.



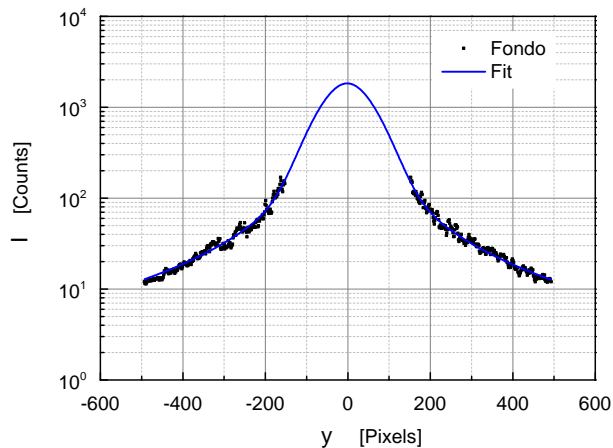


Figura 4.7: In nero è graficato il profilo di intensità lungo la direzione  $y$  per  $x = 0$  dell'immagine (4.6b). Il profilo descrive solo l'intensità corrispondente ai *pixels* corrispondenti all'area non occupata dall'immagine della scaglia. In blu è graficato il risultato del fit effettuato con una funzione pseudo-Voigt.

Eseguendo un fit con un'apposita funzione, risulta possibile ottenere un profilo del fondo che, come spiegato a inizio paragrafo, convoluto con il profilo misurato e calcolata la componente trasmessa, fornisce il fondo da sottrarre. Per scegliere la funzione corretta si considera che il filtro ND è interposto tra l'obiettivo e la scaglia. Questo implica che la funzione deve restituire un fit dei dati il cui massimo risulti almeno un ordine di grandezza più basso del massimo del profilo misurato. La funzione con cui è stata osservata una buona qualità di fit e che soddisfa questa condizione è una funzione di pseudo-Voigt. Il risultato del fit è riportato in blu in figura (4.7).

Al fine di poter ottenere  $I_{diff}$  è necessario effettuare una stima di  $T$ . Tale parametro è stato ottenuto compiendo misure di trasmissione totale con sfera integratrice. L'apparato è stato configurato nella modalità descritta in figura (2.5b) aggiungendo tra l'ultimo specchio e il campione un obiettivo con  $NA = 0.4$  per focalizzare il fascio sulla scaglia. Focalizzando il fascio in un punto del filtro ND fuori dalla scaglia è stata acquisita una misura di referenza. Poi si è misurata l'intensità trasmessa della scaglia. Il rapporto tra questi due valori restituisce  $T$ . La misura di  $T$  è stata ripetuta più volte muovendo il fuoco in un'area relativamente piccola al centro della scaglia. Effettuando una media è stato ottenuto come risultato  $T = 0.29 \pm 0.03$ . Inserendo la funzione pseudo-Voigt nell'equazione (4.1) insieme al profilo misurato  $I$  e a  $T$  si ottiene  $I_{diff}$ .



### 4.3 Analisi dei profili di trasmissione

Sottratti i conteggi del fondo dall'immagine acquisita, si procede con l'analisi del profilo tramite la procedura di fit. Poiché uno degli scopi della misura è di verificare la presenza di anisotropia di trasporto, verranno analizzate due sezioni del profilo acquisito, una lungo la direzione  $x$ , corrispondente alla direzione in cui la scaglia presenta una maggiore estensione, e una lungo  $y$  (l'asse corta). La funzione di fit utilizzata è la funzione di trasmissione anisotropa risolta spazialmente in equazione (1.58). Per la lunghezza d'onda utilizzata nella misura  $\lambda = 550$  nm la chitina non presenta assorbimento. I fit sono quindi stati effettuati impostando il valore  $\mu_a = 0$ . Una volta scelto il valore del parametro relativo all'assorbimento si considera quale spessore e quale valore della variabile  $l_{t,z}$  impostare nel codice di fit. Per valutare queste quantità si considera il risultato della misura di trasmissione totale effettuata sulla scaglia tramite sfera integratrice. In assenza di assorbimento la trasmissione totale è descritta dalla teoria diffusiva tramite la ben nota legge di Ohm per la luce

$$T = \frac{l_{t,z} + z_e}{L + 2z_e} \quad (4.2)$$

che non è altro che l'equazione (4.2) in assenza di assorbimento [40]. Inserendo il valore  $T = 0.29$  e scegliendo un set di valori di spessore da 4  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  (compatibili con i dati presenti in letteratura, si sono ricavati gli  $l_{t,z}$  corrispondenti ai valori di spessore scelti. La procedura di fit è stata eseguita per tutte le coppie di valori e si sono ricavati dai profili lungo  $x$  e  $y$  i relativi *transport mean free path*  $l_{t,x}$  e  $l_{t,y}$ . Sono poi stati osservati i valori del  $\tilde{\chi}_x^2$  e  $\tilde{\chi}_y^2$  per valutare quale coppia  $(L, l_{t,z})$  restituisse il miglior fit. La procedura di fit è stata eseguita un'unica volta per ogni coppia  $(L, l_{t,z})$ . I risultati sono riportati nella tabella sottostante.

$L(\mu\text{m})$	$l_{t,z}(\mu\text{m})$	$l_{t,x}(\mu\text{m})$	$\tilde{\chi}_x^2$	$l_{t,y}(\mu\text{m})$	$\tilde{\chi}_y^2$
4	0.7	$8.2 \pm 0.5$	0.03	$6.7 \pm 0.4$	0.03
5	0.9	$6.6 \pm 0.5$	0.03	$5.3 \pm 0.5$	0.03
6	1.0	$5.4 \pm 0.5$	0.03	$4.4 \pm 0.4$	0.03
7	1.2	$4.7 \pm 0.4$	0.03	$3.8 \pm 0.4$	0.03
8	1.4	$4.1 \pm 0.5$	0.03	$3.3 \pm 0.5$	0.03
9	1.5	$3.7 \pm 0.5$	0.03	$3.0 \pm 0.4$	0.03
10	1.7	$3.2 \pm 0.4$	0.03	$2.7 \pm 0.4$	0.03

Esaminando i valori dei  $\tilde{\chi}^2$  risulta evidente che non si può stabilire una

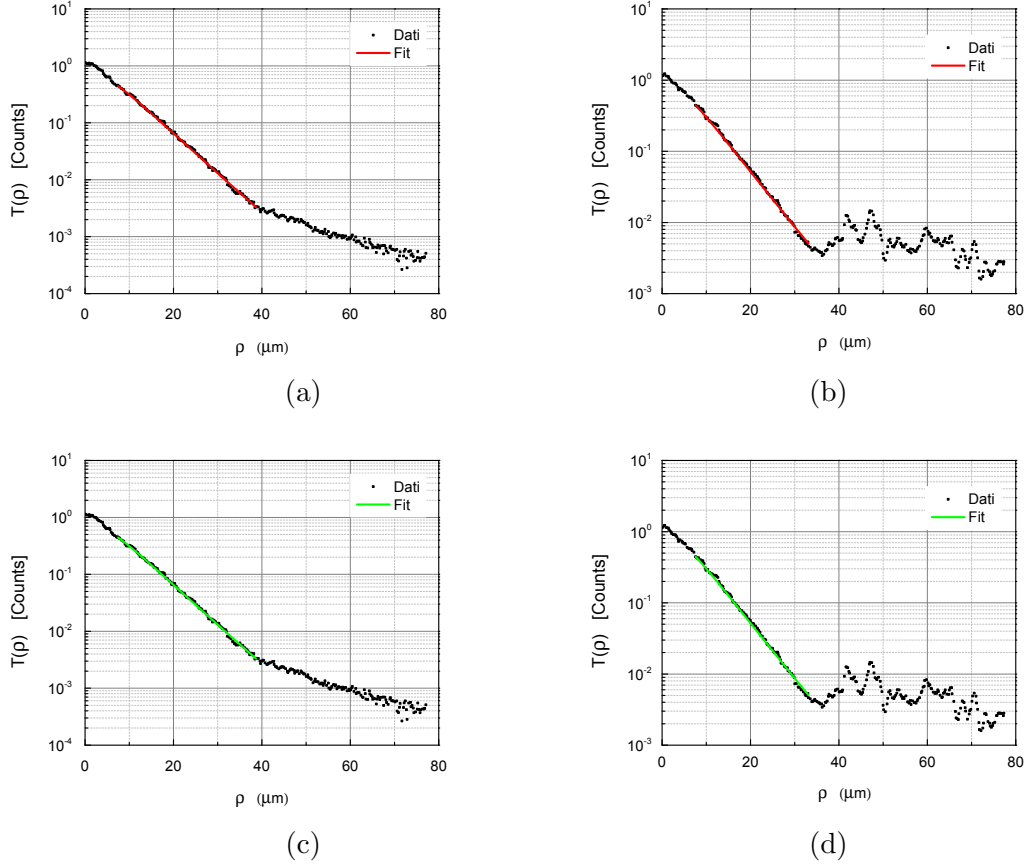


Figura 4.8: In alto sono graficati i risultati del fit sul profilo di trasmissione per  $L = 6 \mu\text{m}$  lungo la direzione  $x$  (a) e lungo la direzione  $y$  (b). In basso sono graficati i risultati del fit sul profilo di trasmissione per  $L = 8 \mu\text{m}$  lungo la direzione  $x$  (c) e lungo la direzione  $y$  (d). I profili nei grafici sono una media dei valori d'intensità corrispondenti ai punti sulla coordinata radiale simmetrici rispetto all'origine.

coppia  $(L, l_t)$  che restituisca un fit migliore. Infatti, come si può osservare in figura (4.8), dove sono graficati i profili e le relative funzioni di fit corrispondenti a  $L$  diversi, le funzioni di fit appaiono identiche. Per poter quindi ricavare i *transport mean free path* del sistema è necessaria una stima del valore dello spessore. Per via di limiti di tempo, una misura di  $L$  all'interno del lavoro di tesi non è stata possibile. Questa rimane tuttavia obiettivo nel progetto di ricerca.

Nonostante non sia ancora possibile effettuare una valutazione quantitativa degli  $l_t$  risultanti dall'analisi tramite teoria diffusiva, le misure compiute sono una chiara prova della presenza di anisotropia nel sistema. Come si può osservare in figura (4.9), in cui sono graficate le sezioni del profilo di trasmis-

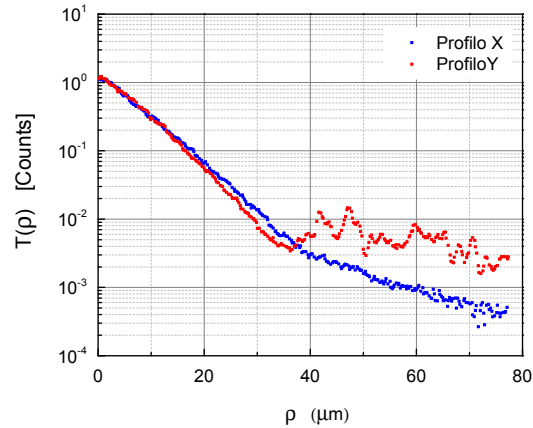


Figura 4.9: Confronto delle sezioni del profilo trasmesso lungo  $x$ , in blu, e lungo  $y$ , in rosso. La presenza di anisotropia lungo le due direzioni risulta evidente.

sione misurato lungo le due direzioni della scaglia corrispondenti ai semiassi positivi  $x$  e  $y$  del sistema, le due funzioni a bassi valori di intensità, ovvero quelli sensibili a  $l_t$ , mostrano un andamento differente. Questo dato indica un valore maggiore del *transport mean free path* lungo  $x$ , ovvero lungo l'asse di crescita dei filamenti.

Dai risultati dei fit riportati in tabella risulta evidente anche l'anisotropia del trasporto lungo l'asse  $z$ . I valori ricavati per  $l_{t,x}$  e  $l_{t,y}$  per le diverse coppie  $(L, l_{t,z})$  risultano infatti sempre superiori al *transport mean free path* lungo la direzione  $z$ . Questa anisotropia mette alla luce un processo di ottimizzazione relativo allo sviluppo evolutivo dello scarafaggio. Le proprietà di trasporto lungo  $z$  sono infatti all'origine dell'alta riflettività delle scaglie. Un basso valore di  $l_{t,z}$  rende quindi possibile un'elevata brillantezza nonostante il piccolo spessore.



# Conclusioni

Nel lavoro di tesi è stato presentato uno studio delle proprietà stazionarie del trasporto di luce in campioni disordinati. Nel caso in cui l'interazione tra la luce e il sistema studiato avvenga in regime di *scattering* multiplo gli effetti di coerenza legati alla natura ondulatoria della luce si annullano in media ed il problema può essere trattato nel quadro teorico della teoria diffusiva.

L'apparato di *imaging* assemblato per effettuare misure di profili di trasmissione in regime stazionario è stato opportunamente ottimizzato, determinando una configurazione ideale per la riduzione delle aberrazioni e la corretta messa a fuoco. Le misure di profilo effettuate sul campione diffusivo, combinate con le misure di trasmissione e riflessione totale, hanno avvalorato l'ipotesi di anisotropia nel sistema, dando prova delle potenzialità dell'apparato nell'indagine quantitativa delle proprietà microscopiche di *scattering*.

Si è dunque proceduto alla misura dei profili di trasmissione in un particolare campione biologico, una scaglia del rivestimento dell'esoscheletro dello scarafaggio bianco *Chyphochilus*. Tale specie risulta particolarmente interessante per l'elevata brillantezza del bianco del suo rivestimento, dovuta alla particolare struttura fotonica interna alle sue scaglie. L'analisi delle misure effettuate su questo campione ha permesso di rivelare come tale struttura sia associata ad un'anisotropia nel trasporto di luce, elemento che potrebbe rivestire un ruolo centrale nelle eccezionali proprietà macroscopiche della scaglia.

L'analisi sulla scaglia di *Chyphochilus* conferma come l'apparato messo a punto permetta di investigare le proprietà microscopiche e strutturali del processo di trasporto di luce, consentendo di stimare il grado di anisotropia dei sistemi esaminati. Tale elemento è tanto più interessante quanto più si considera la presenza predominante di proprietà di anisotropia in una vasta gamma di sistemi di interesse applicativo, di cui i sistemi biologici sono solo uno degli esempi più preminenti.



# Ringraziamenti

È molto tardi e domani ho un treno molto presto. Prima di dormire quelle poche ore, voglio ringraziare delle persone.

Un ringraziamento speciale va al Dott. Matteo Burrelli, che si è mostrato disponibile e paziente nel guidarmi durante l'intero progetto. Grazie anche a LoreP, sempre presente con idee e consigli importanti, e a Sara, che ha fatto sì che il mio stomaco non rimanesse vuoto quando le pause pranzo erano assorbite dalla scrittura. Un grazie particolare a LoreC, per il sostegno impagabile che mi ha dato fino all'ultimo.

Un ringraziamento va a tutto il gruppo di ottica dei sistemi complessi, Diederik Wiersma per primo, che mi ha permesso di vivere questa importante esperienza.

Ringrazio i miei coinquilini Riccardo, Alberto, Cristian e Sara, con cui mi sono sempre sentito a casa. Veramente un grazie di cuore.

Desidero ringraziare le persone importanti di quest'anno a Firenze, Giulia, Matilda, Carlotta, Fabrizio, Marta, Silvia. Un grandissimo grazie va a Federica, una delle amicizie più preziose che ho mai avuto.

Considerando che questa tesi è solo la fine di un lungo percorso, voglio ringraziare tutti coloro che ci sono stati e che mi hanno lasciato qualcosa di loro. Tra questi, l'omnipresente Pier, Ciuffo, Max, i vecchi coinquilini di via Sabatucci Federico, Stefano e Elisa, gli U.T.E.L.s Lucco e Enri, i compagni del gruppo di materia Giulia, Marco, Valentina, Silvia, Julian, Fede e Dani.

Un ringraziamento va alla famiglia di CPH, Filo, Giovanni, Tamara, Giulia, Francesco, che anche quest'anno sono stati presenti, Pedro, Tommaso, Sonia, Hannes, Oli, Leonor, Giulio, Claudia, Kike e Tommaso, sparsi per l'Europa. Infine un ringraziamento speciale va ai miei genitori, Sandro e Cinzia, che spero sappiano quanto gli sia grato per tutto ciò che hanno fatto per me.





# Bibliografia

- [1] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Addison-Wesley, 1999.
- [2] J. D. Joannopoulos et al. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton University Press, 2008.
- [3] A. Ishimaru. *Wave propagation and scattering in random media*. Academic press New York, 1978.
- [4] H. C. van de Hulst. *Light scattering by small particles*. Courier Dover Publications, 1957.
- [5] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 2008.
- [6] D. S. Wiersma. *Light in strongly scattering and amplifying random media*. PhD thesis, FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics (Amsterdam), 1995.
- [7] G. Mie. *Annalen der Physics*, 25(3):377–445, 1908.
- [8] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
- [9] E. Akkermans. *Mesoscopic physics of electrons and photons*. Cambridge University Press, 2007.
- [10] M. I. Mishchenko. Maxwell’s equations, radiative transfer, and coherent backscattering: A general perspective. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 101(3):540–555, 2006.
- [11] F. Scheffold and G. Maret. Universal conductance fluctuations of light. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5800–5803, 1998.
- [12] G.L.J.A. Rikken and B.A. Van Tiggelen. Observation of magnetically induced transverse diffusion of light. *Nature*, 381(6577):54–55, 1996.

- [13] A. Sparenberg, G.L.J.A. Rikken, and B.A. van Tiggelen. Observation of photonic magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 79:757–760, 1997.
- [14] P. E. Wolf and G. Maret. Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2696, 1985.
- [15] M. P. van Albada and A. Lagendijk. Observation of weak localization of light in a random medium. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2692, 1985.
- [16] T. Ihn. *Semiconductor Nanostructures*. Oxford University Press, 2010.
- [17] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.*, 109:1492, 1958.
- [18] H.C. Van de Hulst. *Multiple light scattering: tables, formulas, and applications*. Academic press, 1980.
- [19] B. Crosignani, P. Di Porto, and M. Bertolotti. *Statistical Properties of Scattered Light*. Academic press New York, 1975.
- [20] V. Twersky. Rayleigh scattering. *Applied Optics*, 3:1150–1162, 1964.
- [21] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and A. A. Lacis. *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge university press, 2002.
- [22] J. Bertolotti. *Light transport beyond diffusion*. PhD thesis, Università degli studi di Firenze, 2007.
- [23] S. Chandrasekhar. *Radiative Trasfer*. Dover Publication, Inc. New York, 1960.
- [24] D. Emerson. *Interpreting astronomical spectra*. John Wiley & Sons, 1998.
- [25] A. B. Davis and A. Marshak. Solar radiation transport in the cloudy atmosphere: a 3d perspective on observations and climate impacts. *Reports on Progress in Physics*, 73(2):026801, 2010.
- [26] J. P. Vanhouton, D. A. Benaron, S. Spilman, and D. K. Stevenson. Imaging brain injuries using time-resolved near-infrared light scanning. *Pediatr. Res.*, 39:470–476, 1996.
- [27] G. Mitic, J. Kolzer, J. Otto, E. Plies, G. Solkner, and W. Zinth. Time-gated transillumination of biological tissues and tissue- like phantoms. *Appl. Opt.*, 33:6699–6710, 1994.

- [28] V.V. Sobolev. *Transport of Radiative Energy in Stellar and Planetary Atmospheres*. Goste- khizdat, 1956.
- [29] M. I. Mishchenko. Vector radiative transfer equation for arbitrarily shaped and arbitrarily oriented particles: a microphysical derivation from statistical electromagnetics. *Applied optics*, 41(33):7114–7134, 2002.
- [30] A. Liemert and A. Kienle. Analytical solution of the radiative transfer equation for infinite-space fluence. *Physical Review A*, 83(1):015804, 2011.
- [31] A. Liemert and A. Kienle. Analytical green’s function of the radiative transfer radiance for the infinite medium. *Physical Review E*, 83(3):036605, 2011.
- [32] K. M. Case and P. F. Zweifel. *Linear transport theory*, volume 196. Addison-Wesley Reading, Mass., 1967.
- [33] I. Lux and L. Koblinger. *Monte Carlo particle transport methods: neutron and photon calculations*, volume 102. CRC press, Boca Raton, 1991.
- [34] M.S. Patterson, B.C. Wilson, and B. Chance. Time resolved reflectance and transmittance for the non-invasive measurement of tissue optical properties. *Appl. Opt.*, 28:2331–2336, 1989.
- [35] A. Kienle and M.S. Patterson. Improved solutions of the steady-state and the time-resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium. *J. Opt. Soc. Am. A*, 14(1):246–253, 1997.
- [36] D. Contini, F. Martelli, and G. Zaccanti. Photon migration through a turbid slab described by a model based on diffusion approximation. i. theory. *Applied optics*, 36(19):4587–4599, 1997.
- [37] M.S Patterson, S.J. Madsen, J. D. Moulton, and B. C. Wilson. Diffusion representation of photon migration in tissue. *IEEE Microwave Theory and Techniques Symposium Digest*, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, BB-1:905–908, 1991.
- [38] R. C. Haskell, L. O. Svaasand, T. Tsay, T. Feng, M. S. McAdams, and B. J. Tromberg. Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfer. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11(10):2727–2741, 1994.
- [39] J. J. Duderstadt and L. J. Hamilton. *Nuclear reactor analysis*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.

- [40] D.J. Durian. Influence of boundary reflection and refraction on diffusive photon transport. *Physical Review E*, 50(2):857, 1994.
- [41] M. Keijzer, W.M. Star, and P.R.M. Storchi. Optical diffusion in layered media. *Applied Optics*, 27(9):1820–1824, 1988.
- [42] R.A.J. Groenhuis, H.A. Ferwerda, and J.J.T. Bosch. Scattering and absorption of turbid materials determined from reflection measurements. 1: Theory. *Applied Optics*, 22(16):2456–2462, 1983.
- [43] S.R. Arridge, M. Cope, and D.T. Delpy. The theoretical basis for the determination of optical pathlengths in tissue: temporal and frequency analysis. *Physics in medicine and biology*, 37(7):1531, 1992.
- [44] T.J. Farrel, M.S. Patterson, and B. Wilson. A diffusion theory model for spatially resolved, steady-state diffuse reflectance for the noninvasive determination of tissue optical properties in vivo. (19):879–888, 1992.
- [45] Pierre Barthelemy. Anomalous transport of light, 2009.
- [46] A. Kienle, F. Foschum, and A. Hohmann. Light propagation in structural anisotropic media in the steady-state and time domains. *Phys. Med. Biol.*, 58:6205–6223, 2013.
- [47] M. H. Kalos and P. A. Whitlock. *Monte carlo methods*. Zanichelli, 1999.
- [48] J.R. Taylor. *Introduzione all’Analisi degli Errori*. Addison-Wesley, 1999.
- [49] D. S. Wiersma, A. Muzzi, M. Colocci, and R. Righini. Time-resolved anisotropic multiple light scattering in nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*, 83(21):4321, 1999.
- [50] E. Alerstam and T. Svensson. Observation of anisotropic diffusion of light in compacted granular porous materials. *Physical Review E*, 85(4):040301, 2012.
- [51] K.M. Yoo and R.R. Alfano. Time-resolved coherent and incoherent components of forward light scattering in random media. *Optics letters*, 15(6):320–322, 1990.
- [52] R.H.J. Kop, P. de Vries, R. Sprik, and A. Lagendijk. Observation of anomalous transport of strongly multiple scattered light in thin disordered slabs. *Physical Review Letters*, 79(22):4369, 1997.

- [53] I.M. Vellekoop, P. Lodahl, and A. Lagendijk. Determination of the diffusion constant using phase-sensitive measurements. *Physical Review E*, 71(5):056604, 2005.
- [54] P.M. Johnson, B. P. J. Bret, J. G. Rivas, J.J. Kelly, and A. Lagendijk. Anisotropic diffusion of light in a strongly scattering material. *Phys. Rev. Lett.*, 89:243901, 2002.
- [55] P. M. Johnson, S. Faez, and A. Lagendijk. Full characterization of anisotropic diffuse light.
- [56] T. Svensson, E. Adolfsson, and M. Burreli. Pore size assessment based on wall collision broadening of spectral lines of confined gas: experiments on strongly scattering nanoporous ceramic with fine-tuned pore sizes. *Appl Phys B*, (110):147–154, 2013.
- [57] Huntsman Pigments Division. Tiioxide r-xl®<sup>®</sup>, 2007.
- [58] T. Svensson, R. Savo, E. Alerstam, K. Vynck, M. Burreli, and D. S. Wiersma. Exploiting breakdown of the similarity relation for diffuse light transport: simultaneous retrieval of scattering anisotropy and diffusion constant. *Optics letters*, 38(4):437–439, 2013.
- [59] Rohwer S. Butcher, G. The evolution of conspicuous and distinctive coloration for communication in birds. *Curr. Ornithol.*, 6:51–108, 1989.
- [60] R.R. Baker and G.A. Parker. The evolution of bird coloration. *Philos. T. R. Soc. B*, 287:63–130, 1979.
- [61] T. Guilford. The evolution of conspicuous coloration. *Am. Nat.*, 131:7–21, 1988.
- [62] Skemp A. Papaj D. Prudic, K. Aposematic coloration, luminance contrast, and the benefits of conspicuousness. *Behav. Ecol.*, 18:41, 2007.
- [63] Sambles J.R. Vukusic, P. Photonic structures in biology. *Nature*, 424:852–855, 2003.
- [64] Martini N. Parker, A. Structural colour in animals—simple to complex optics. *Opt. Laser Technol.*, 38:315–322, 2006.
- [65] H. Ghiradella. Development of ultraviolet-reflecting butterfly scales: how to make an interference filter. *J. Morphol.*, 142:395–409, 1974.

- [66] Sambles J. Lawrence C. Wootton R. Vukusic, P. Quantified interference and diffraction in single morpho butterfly scales. *Proc. R. Soc. B*, 266:1403, 1999.
- [67] Torres R. Williamson S. Dyck J. Prum, R. Coherent light scattering by blue feather barbs. *Nature*, 396:28–29, 1998.
- [68] C. W. Mason. Structural colours in insects. ii. *J. Phys. Chem.*, 31:321–354, 1927.
- [69] V.L. Welch and J.P. Vigneron. Beyond butterflies—the diversity of biological photonic crystals. *Opt. Quantum Electron.*, 39:295–303, 2007.
- [70] M. Srinivasarao. Nano-optics in the biological world: Beetles, butterflies, birds, and moths. *Chem. Rev.*, 99.
- [71] S. M. Luke, P. Vukusic, and B.T. Hallam. Measuring and modeling optical scattering and the color quality of white pierid butterfly scales. *Opt. Express*, 17:14729–14743, 2009.
- [72] S. M. Luke, B.T. Hallam, and P. Vukusic. Structural optimization for broadband scattering in several ultra-thin white beetle scales. *Appl. Opt.*, 49(22):4246–4254, 2010.
- [73] P. Vukusic, B.T. Hallam, and J. Noyes. Brilliant whiteness in ultrathin beetle scales. *Science*, 315:348, 2007.
- [74] S. Yoshioka and S. Kinoshita. Structural or pigmentary? origin of the distinctive white stripe on the blue wing of a morpho butterfly. *Proc. R. Soc. B*, 273:129–134, 2006.
- [75] D. Bonzon, R. Martinez-Duarte, P. Renaud, and M. Madou. Biomimetic pieris rapae’s nonostructure and its use as a simple sucrose sensor. *Micromachines*, 5(2):216–227, 2014.
- [76] H. L. Leertouwer, B. D. Wilts, and D. G. Stavenga. Refractive index and dispersion of butterfly chitin and bird keratin measured by polarizing interference microscopy. *Optics Express*, 19:24061–24066, 2011.