
I Metamateriali: Invisibilità e Rifrazione Negativa in Mezzi Nanochirali

Marco Esposito

Francesco Todisco

*Dipartimento di Matematica & Fisica "Ennio De Giorgi" - Università del Salento,
CNR Nanotec
Dipartimento di Matematica & Fisica "Ennio De Giorgi" - Università del Salento,
CNR Nanotec*

I metamateriali sono, attualmente, una delle aree di ricerca più interessanti ed eccitanti nel settore delle nanotecnologie. Le proprietà elettromagnetiche che si possono ottenere con questi materiali sono inesistenti in natura, e per questo hanno attirato l'attenzione mondiale da innumerevoli punti di vista. Negli ultimi venti anni, alcuni dei fenomeni previsti dapprima solo teoricamente, come l'invisibilità, la rifrazione negativa e le superlenti, sono stati ampiamente dimostrati in diversi sistemi. Molte restano, tuttavia, le strade inesplorate, tutte ugualmente affascinanti e potenzialmente rivoluzionarie. Da questo punto di vista, dati i progressi delle tecnologie di fabbricazione, l'unico limite sembra essere la nostra capacità di immaginare nuove geometrie, nuovi fenomeni: nuovi

metamateriali.

Molte delle proprietà macroscopiche dei materiali sono spiegate dalla fisica dello stato solido attraverso una diretta relazione con le loro caratteristiche microscopiche. Le proprietà elettromagnetiche, ad esempio, dipendono fortemente da due fattori: le caratteristiche chimiche dei singoli atomi che compongono il materiale e il modo in cui questi sono ordinati nello spazio. Si tratta di due evidenze fondamentali che, insieme allo sviluppo, negli anni, di tecniche di nanofabbricazione sempre più elaborate, hanno aperto nuovi orizzonti nella ricerca di materiali dalle proprietà ottiche esotiche, difficili o addirittura impossibili da trovare in natura. I metamateriali, artificialmente prodotti in laboratorio, sono composti da celle elementari che prendono il posto delle molecole e degli atomi dei materiali tradizionali. In essi la geometria e l'ordine nello spazio riescono a modificare l'interazione con le onde elettromagnetiche, dalle microonde fino al visibile e l'infrarosso, fornendo loro caratteristiche uniche.

1 Dalle Equazioni di Maxwell ai Metamateriali

Le proprietà elettromagnetiche dei materiali sono descritte, attraverso le equazioni di Maxwell, da due quantità fondamentali: la permittività elettrica ϵ e la permeabilità magnetica μ . Si tratta di quantità specifiche dei materiali e sono, in generale, delle grandezze tensoriali. Dal punto di vista fisico, la permittività descrive in che modo un campo elettrico e il materiale si influenzano a vicenda, ovvero quanto il materiale si polarizza quando interagisce con un campo elettrico. Lo stesso vale per la permeabilità, dove il campo di interazione, però, è quello magnetico:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \mathbf{E}$$

$$\mathbf{M} = (\mu_r - 1) \mathbf{H}$$

dove \mathbf{P} ed \mathbf{M} sono la polarizzabilità dielettrica e magnetica, rispettivamente, \mathbf{E} ed \mathbf{H} sono i campi elettrico e magnetico, ϵ_0 e μ_0 ed ϵ_r e μ_r sono la permittività e la permeabilità del vuoto e quelle relative del mezzo, rispettivamente. Semplificando rispetto alle costanti del vuoto, si definiscono le grandezze caratteristiche dei materiali $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ e $\mu = \mu_0 \mu_r$.

Dal punto di vista macroscopico è possibile suddividere tutti i materiali esistenti in natura sulla base dei valori che assumono ϵ e μ , come riportato in Figura 1. Nella regione 1 si trovano i materiali con ϵ e μ entrambi positivi. Si tratta del caso più comune, e ne fanno parte molti materiali dielettrici. Nel secondo quadrante ci sono i materiali che possiedono permittività negativa. Questo accade nei metalli, nei semiconduttori drogati e nei materiali ferroelettrici, almeno in determinati intervalli di lunghezza d'onda, al di sotto della cosiddetta frequenza di plasma. La regione 4 comprende alcuni materiali a base di ferrite che offrono permeabilità negative, ma il cui comportamento magnetico decade oltre il range delle microonde. Il terzo quadrante, quello dei materiali che offrono simultaneamente permittività e permeabilità negative, è, al contrario degli altri, completamente vuoto: non esistono in natura sostanze con questo tipo di caratteristiche.

Forse proprio per questa loro curiosa inesistenza, i materiali del terzo quadrante hanno attira-

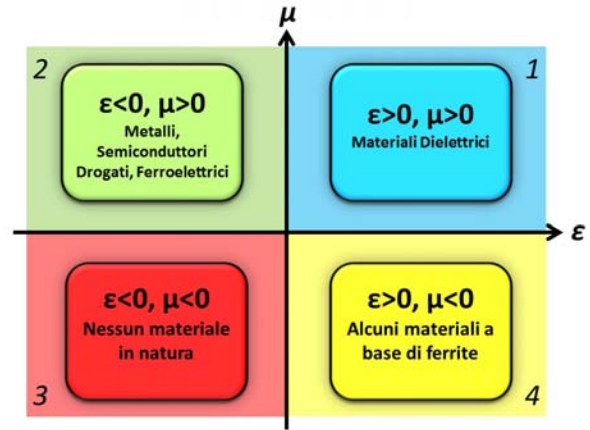


Figura 1: Spazio delle proprietà elettromagnetiche dei materiali, caratterizzate da permittività elettrica (asse x) e permeabilità magnetica (asse y).

to interesse, dapprima teorico, per predirne e valutarne le possibili proprietà elettromagnetiche. Nel 1968, infatti, fu il fisico teorico russo Victor Veselago ad analizzarne le possibili caratteristiche [1]. Consideriamo, ad esempio, cosa succede quando un'onda piana monocromatica si propaga in un mezzo del genere. In generale, le componenti elettrica e magnetica dell'onda si possono scrivere come $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) = \mathbf{E}_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}$ e $\mathbf{H}(\omega, \mathbf{k}) = \mathbf{H}_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}$, dove ω è la frequenza e \mathbf{k} il vettore d'onda. Le equazioni di Maxwell, in forma locale, sono

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

dove $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$ e $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$ sono i campi di induzione elettrica e magnetica, rispettivamente. Se consideriamo il caso in cui non sono presenti né cariche libere (ρ) né correnti (\mathbf{J}), le equazioni si semplificano:

$$\nabla \times (\mathbf{E}_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}) = -\frac{\partial}{\partial t} (\mu \cdot \mathbf{H}_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow i\mathbf{k} \times \mathbf{E} = i\omega \mu \mathbf{H}$$

$$\nabla \times (\mathbf{H}_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}) = \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \cdot \mathbf{E}_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow i\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -i\omega \epsilon \mathbf{E}$$

Si ottiene, quindi, il seguente sistema di equazioni

$$\begin{cases} \mathbf{k} \times \mathbf{E} = \mu\omega\mathbf{H} \\ \mathbf{k} \times \mathbf{H} = -\varepsilon\omega\mathbf{E} \end{cases}$$

Da queste equazioni si ricava che i vettori \mathbf{k} , \mathbf{E} ed \mathbf{H} formano una terna di vettori destrorsa quando un'onda piana propaga in un mezzo dielettrico con μ ed ε positive. Al contrario, se μ ed ε sono entrambe negative la tripletta è sinistrorsa e il vettore di Poynting, definito come $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$, è antiparallelo al vettore d'onda \mathbf{k} . Per la conservazione della causalità [2], inoltre, l'indice di rifrazione di questi materiali, definito come $n = \pm\sqrt{|\varepsilon_r||\mu_r|}$, assume segno negativo. A causa di queste ultime due proprietà, i materiali con ε e μ simultaneamente negativi, prendono il nome di materiali sinistrorsi o materiali a indice di rifrazione negativo.

Come descritto da Veselago nel suo lavoro, questi materiali avrebbero proprietà completamente fuori dalla *normalità* che conosciamo. Consideriamo, ad esempio, la rifrazione della luce in materiali ad indice di rifrazione positivo. Quando un'onda elettromagnetica si propaga da un mezzo con indice di rifrazione n_1 ad uno con indice di rifrazione n_2 , la sua direzione di propagazione θ_1 rispetto alla normale, viene deviata lungo la direzione θ_2 definita dalla legge di Snell

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$$

Cosa succede se, invece, la luce si propaga passando da un mezzo ad indice di rifrazione positivo ad uno con indice di rifrazione negativo? In questo caso, in modo controintuitivo e assolutamente inesistente in natura, l'angolo di ingresso e quello di uscita devono avere seno di segno opposto per continuare a soddisfare la legge di Snell, ovvero la luce rifratta propagherà ad angoli negativi, dalla stessa parte della luce incidente, come indicato schematicamente in Figura 2. Questo è solo un esempio di quello che accade con materiali sinistrorsi. Anche l'effetto Doppler e l'effetto Cherenkov, ad esempio, sarebbero invertiti in questo tipo di materiali.

Dopo che Veselago descrisse teoricamente le proprietà di questi materiali nel 1968, la prima realizzazione sperimentale si ebbe nel 1996, quando il fisico inglese John Pendry realizzò un

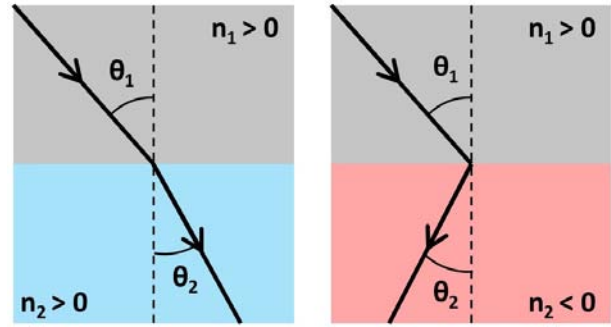


Figura 2: Rifrazione della luce in materiali ad indice di rifrazione positivo (a sinistra) e negativo (a destra).

sistema capace di bypassare i limiti imposti dalla natura, creando, così, il primo metamateriale. L'idea è, teoricamente, molto semplice. È, infatti, possibile ricreare in laboratorio materiali dalle proprietà ottiche ingegnerizzabili a piacimento, partendo da materiali comuni ma organizzandoli in singoli elementi (noti come meta-atomi) distribuiti periodicamente o in modo random, ed aventi dimensioni e spaziature molto più piccole della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica con cui interagiscono. In questo modo, infatti, le proprietà microscopiche di ogni meta-atomo risultano essere "invisibili" alla radiazione elettromagnetica e la risposta del materiale viene influenzata dal comportamento collettivo di tutti i meta-atomi insieme. In altre parole, l'insieme disomogeneo di meta-atomi si può descrivere, dal punto di vista della risposta macroscopica, come un mezzo omogeneo caratterizzato da permittività elettrica e permeabilità magnetica effettive, $\varepsilon_{r,eff}$ e $\mu_{r,eff}$. Sulla base di queste osservazioni, Pendry ha dapprima dimostrato le proprietà di un array periodico di fili di rame che, con specifiche dimensioni, esibiva una risposta elettromagnetica con permittività elettrica negativa [3]. Successivamente lo stesso Pendry ha proposto array di split ring resonator (antenne a forma di anelli non completamente chiusi) che esibivano permeabilità magnetica negativa [4]. La combinazione delle due strutture portò, infine, alla realizzazione della struttura in Figura 3, che possiede simultaneamente $\mu_r < 0$ e $\varepsilon_r < 0$ nella regione spettrale delle microonde: il primo metamateriale.

Le Equazioni di Maxwell

Le equazioni di Maxwell, sviluppate dal matematico e fisico scozzese James Clerk Maxwell a metà del XIX secolo, sono un sistema di quattro equazioni differenziali (due vettoriali e due scalari) alle derivate parziali lineari. Questo sistema, insieme all'espressione della forza di Lorentz, permette di descrivere in maniera completa un sistema elettromagnetico, in quella che viene definita come elettrodinamica classica (distinta da quella, più complessa, quantistica che non trascura la natura quantizzata dei campi elettromagnetici). Nella loro forma globale, le equazioni di Maxwell possono essere scritte come

$$\begin{aligned} \oint_{\partial V} \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S} - \iiint_V \rho dV &= 0, & \oint_{\partial S} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} &= -\frac{\partial}{\partial t} \iint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \\ \oint_{\partial V} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} &= 0, & \frac{\partial}{\partial t} \iint_S \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S} - \oint_{\partial S} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} + \iint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} &= 0 \end{aligned}$$

Dove S è una superficie chiusa, ∂S il suo contorno, V un volume e ∂V la superficie che lo racchiude. Gli integrali su ∂S e V definiscono, quindi, il flusso delle grandezze integrate, l'integrale di linea su ∂S definisce una circuitazione, mentre l'integrale su V è un integrale di volume.

Pubblicate per la prima volta nel 1865 nel testo "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field" e riformulate nella forma a noi più nota nei primi anni del 1900 dal fisico britannico Oliver Heaviside, queste equazioni descrivono la dinamica evolutiva e i vincoli a cui è soggetto il campo elettromagnetico in relazione alle distribuzioni di carica e corrente elettrica da cui è generato. Di fatto, queste equazioni unificano i concetti già noti di elettricità e magnetismo e introducono il concetto, per l'epoca rivoluzionario, di campo elettromagnetico, ovvero dell'unica entità di cui il campo elettrico e quello magnetico sono semplicemente due manifestazioni differenti. L'importanza di questa rivoluzione scientifica, però, non si esaurisce nella semplice capacità sintetica di queste quattro equazioni. Al contrario, le equazioni di Maxwell fissano un punto di non ritorno per la fisica moderna e per il mondo scientifico in generale, aprendo la strada alla predizione, e alla successiva verifica sperimentale per mano di Heinrich Rudolf Hertz, dell'esistenza delle onde elettromagnetiche. Questa scoperta, a sua volta, ha dato il via a tutta una serie di invenzioni e scoperte che hanno cambiato profondamente la nostra società, dalla telegrafia senza fili fino alla teoria della relatività.

2 Dalle Superlenti all'Invisibilità: la Meta-Rivoluzione

Sebbene inizialmente fosse stata la loro assenza in natura a stimolare lo studio dei materiali a indice di rifrazione negativo, dopo la scoperta dei primi metamateriali l'attenzione del grande pubblico si è presto focalizzata sullo studio e sulla realizzazione di alcune delle loro potenzialità rivoluzionarie. In particolare, la possibilità di realizzare superlenti capaci di superare il limite di diffrazione della luce ha costituito sicuramente uno dei primi e più significativi esempi di sfida applicativa vinta dai metamateriali.

Nei sistemi ottici convenzionali non è possibile distinguere due punti se questi sono ad una distanza inferiore a $\lambda/2n$, dove n è l'indice di rifrazione del mezzo circostante. È questo il cosiddetto

limite di diffrazione. Questo limite intrinseco è dovuto al fatto che l'informazione riguardante strutture di dimensioni paragonabili alla lunghezza d'onda della luce, si propaga otticamente sotto forma di onde evanescenti, ovvero onde elettromagnetiche che decadono esponenzialmente man mano che si propagano. Di conseguenza, l'immagine di questi oggetti viene persa prima di poter essere raccolta e ricreata tramite una lente o un obiettivo. Fu ancora una volta John Pendry a proporre l'utilizzo di un metamateriale ad indice di rifrazione negativo come superlente (o lente perfetta), capace, cioè, di ricreare l'immagine di un oggetto senza perdere informazione sulla sua struttura, anche al di sotto del limite di diffrazione. Questa proprietà deriva dal fatto che, in un materiale ad indice di rifrazione negativo, le onde evanescenti non sono

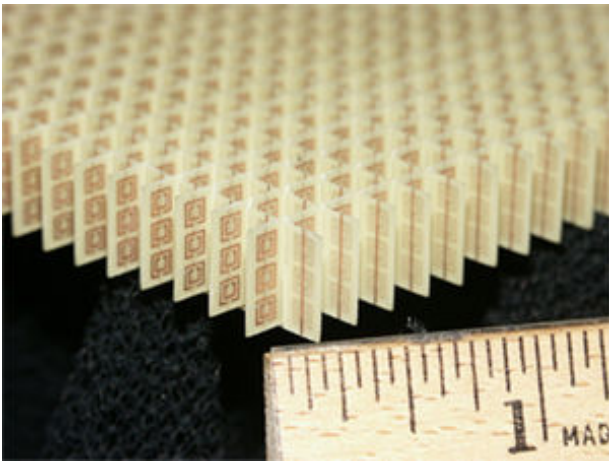


Figura 3: Il primo esempio di metamateriale proposto da John Pendry, costituito da un array periodico di split ring resonators e fili di rame. La dimensione della cella elementare è di 5 mm e il sistema lavora nella regione delle microonde. La frequenza delle microonde è dell'ordine di 10 GHz, che corrisponde ad una lunghezza d'onda nel vuoto di 3 cm: è, quindi, verificata la condizione di avere dimensioni delle celle elementari inferiori a quelle della lunghezza d'onda della luce.

più esponenzialmente decrescenti ma, al contrario, vengono amplificate. Allo stesso tempo, le onde propaganti vengono focalizzate automaticamente grazie all'indice di rifrazione negativo, come indicato schematicamente in Figura 4. Come risultato, una superlente riesce a focalizzare le onde propaganti e quelle evanescenti in un unico punto, superando il limite di diffrazione, come dimostrato sperimentalmente anche in regime ottico dai ricercatori dell'Università della California [5].

Un ulteriore campo di applicazione per i metamateriali, altamente affascinante sia intrinsecamente che dal punto di vista industriale, è la possibilità reale di rendere un oggetto invisibile alla radiazione elettromagnetica (il cosiddetto cloaking), proprio come il più famoso mantello di Harry Potter in Figura 5. Per comprendere questo incredibile fenomeno, partiamo da una domanda: come possiamo rendere invisibile un oggetto? Le risposte possono essere due: possiamo far passare la luce attraverso l'oggetto, oppure possiamo curvare la luce intorno all'oggetto. La prima è la proprietà dei comuni materiali trasparenti che però, come ben sappiamo, non possono rendere trasparenti oggetti terzi. Nel secondo caso, invece, i metamateriali possono

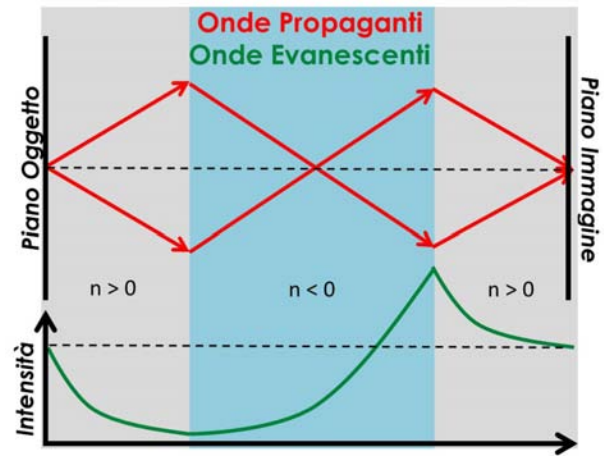


Figura 4: Schema di funzionamento di una superlente. Le onde propaganti vengono focalizzate dall'indice di rifrazione negativo, mentre quelle evanescenti vengono amplificate.

essere la chiave per l'invisibilità.



Figura 5: Harry Potter nel primo capitolo della serie cinematografica, insieme al più celebre esempio di "materiale" capace di rendere invisibili gli oggetti che avvolge.

Nell'ottica, il principio di Fermat afferma che la luce viaggia tra due punti seguendo il percorso che minimizza il cammino ottico. La stessa legge di Snell, così come la legge della riflessione, sono dirette conseguenze di questo principio. Consideriamo, quindi, il percorso della luce indicato in Figura 6a [6], in cui i raggi di luce girano attorno ad una regione vietata centrale di raggio R_1 , vengono schiacciati nella corona circolare di raggi R_1 ed R_2 e restano, infine, invariati altrove. Se riuscissimo a creare un materiale con un indice di rifrazione tale da ricreare questa distorsione spaziale, qualsiasi cosa all'interno della sfera centrale proibita risulterebbe totalmente invisibile, a causa dell'impossibilità di interagire con la luce circostante. Per fare questo è possibile sfrutta-

re la cosiddetta ottica trasformazionale [7] che permette di calcolare, data una certa distorsione dello spazio, la dispersione spaziale delle permittività elettrica e magnetica che la ricreano. Un così ampio e specifico controllo delle proprietà ottiche dei materiali si può ottenere con i metamateriali, il cui funzionamento come “mantelli dell’invisibilità” è stato provato dal solito John Pendry e da David Smith nel 2006 [8] a frequenze nel regime delle microonde, utilizzando dieci layer cilindrici di split ring resonators di forma variabile, come indicato in Figura 6b.

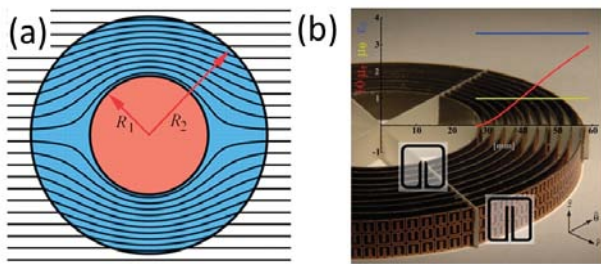


Figura 6: (a) Distorsione dello spazio per ottenere invisibilità degli oggetti: i percorsi di minimo cammino ottico della luce non passano attraverso il cerchio centrale di raggio R_1 , all’interno del quale ogni cosa sarà invisibile, ma vengono deformati e deviati nella corona circolare di raggi R_1 ed R_2 . (b) Prima dimostrazione di metamateriali per invisibilità nel regime delle microonde utilizzando dieci cilindri di split ring resonators.

3 La Terza Dimensione dei Metamateriali: la Chiralità

Una classe emergente di metamateriali è rappresentata dai metamateriali chirali. Lord Kelvin definì chirale un oggetto che non può essere sovrapposto alla sua immagine speculare, anche detta enantiomero. La chiralità è uno dei fenomeni più affascinanti che si verifica in natura e gioca un ruolo importante nel campo della chimica, della farmacologia e della biologia. In natura è presente una vasta gamma di sistemi dotati di chiralità, come gli amminoacidi, il DNA o le nostre stesse mani (Figura 7). Si tratta di una caratteristica fondamentale della materia vivente e un requisito talvolta necessario per la stessa vita: se un giorno l’ingegneria molecolare dovesse clonare i meccanismi autoassemblanti della

vita, certamente la chiralità svolgerebbe un ruolo cruciale.

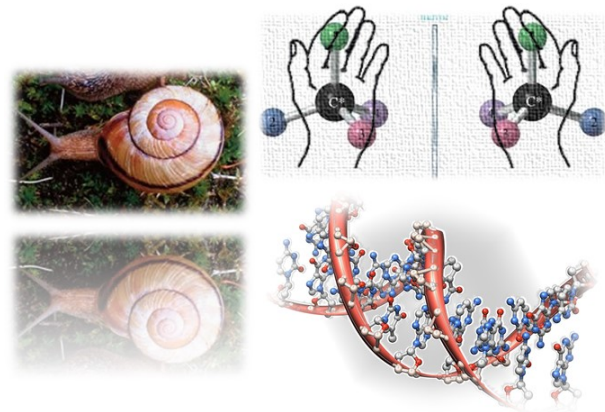


Figura 7: Le strutture chirali sono largamente diffuse in natura: il guscio delle lumache e la sua forma a spirale, le mani, la doppia elica del DNA.

Generalmente, i materiali chirali presentano una differente risposta ottica quando interagiscono con luce avente polarizzazione circolare destra e sinistra (RCP ed LCP rispettivamente, come indicato in Figura 7). Inoltre l’accoppiamento incrociato tra il campo elettrico e il campo magnetico all’interno di questi materiali, inteso come l’induzione di un campo magnetico attraverso il campo elettrico della luce incidente e viceversa, è identificato dal cosiddetto parametro di chiralità κ , determina una sensibile variazione degli indici di rifrazione relativi a queste due polarizzazioni. Nel 2004, John Pendry osservò come fosse possibile ottenere un indice di rifrazione negativo in mezzi chirali nanostrutturati [9], dimostrando, inoltre, come fosse più semplice entrare in questo regime rispetto ai metamateriali classici. Questi ultimi, infatti, devono essere ingegnerizzati in modo tale che sia la permittività elettrica che la permeabilità magnetica risultino simultaneamente negativi. Nei materiali chirali invece, quando il parametro di chiralità κ è sufficientemente grande, è possibile raggiungere rifrazione negativa per una delle due polarizzazioni circolari, senza necessariamente che ϵ e μ siano negativi. In questo caso si può parlare di metamateriali chirali.

Per capire come questo sia possibile, analizziamo in dettaglio cosa accade quando luce propagante nel vuoto interagisce con mezzi chi-

I Mezzi Bi-Isotropi

In generale, i mezzi chirali appartengono alla più ampia classe di mezzi bi-isotropi, per i quali le relazioni costitutive dei campi elettrico e magnetico si possono scrivere:

$$\begin{cases} \mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} + (\chi + i\kappa) \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \mathbf{H} \\ \mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} + (\chi - i\kappa) \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \mathbf{E} \end{cases}$$

I mezzi bi-isotropi, quindi, si differenziano dai mezzi isotropi standard per la presenza di due termini extra in queste relazioni. Il termine χ identifica la reciprocità del materiale ($\chi \neq 0$ indica un mezzo non reciproco, ovvero in cui i tensori ε e μ non sono simmetrici), mentre κ è il parametro della chiralità (materiali con $\kappa \neq 0$ sono detti chirali). In funzione dei parametri χ e κ , i materiali bi-isotropi possono essere identificati come

- 1) materiali bi-isotropi generali ($\chi \neq 0, \kappa \neq 0$)
- 2) materiali di Tellegen ($\chi \neq 0, \kappa = 0$)
- 3) materiali di Pasteur ($\chi = 0, \kappa \neq 0$)

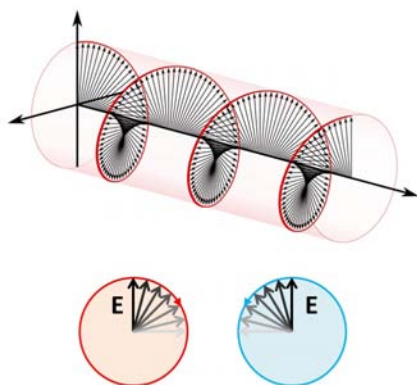


Figura 8: Luce con polarizzazione circolare destra e sinistra.

rali. Consideriamo dapprima un'onda piana propagante in un mezzo reciproco, isotropo e chirale. In queste condizioni, le equazioni di Maxwell possono essere combinate, portando all'equazione d'onda per il campo elettrico \mathbf{E} :

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) = -k_0^2 (\varepsilon \mu - \kappa^2) \mathbf{E} - 2i\kappa k_0 (\mathbf{k} \times \mathbf{E})$$

dove \mathbf{k} è il vettore d'onda nel mezzo, \mathbf{k}_0 il vettore d'onda nel vuoto e κ la chiralità. Sostituendo la classica forma d'onda per il campo elettrico, e fissando la direzione di propagazione $\mathbf{k} = k\hat{z}$, si ottiene la soluzione per il vettore d'onda

$$k_{\pm} = k_0 (n \pm \kappa)$$

con n l'indice di rifrazione del mezzo senza chiralità e k_{\pm} i vettori d'onda per la polarizzazione circolare destra (+) e sinistra (-). Da questo risultato, si ricava l'espressione per il parametro di chiralità κ

$$\kappa = \frac{k_+ - k_-}{2k_0}$$

Scrivendo gli autovettori per il campo elettrico nella forma generica $E(r) = (E_{0x}\hat{x} + E_{0y}\hat{y}) e^{ikz}$, possiamo giungere alle relazioni

$$\frac{E_{0y}}{E_{0x}} = \frac{k_0^2 (n^2 - k^2) - k_{\pm}^2}{2ik_0 \kappa k_{\pm}} = \pm i$$

Introducendo, infine, gli indici di rifrazione n_{\pm} per le due polarizzazioni circolari tramite la relazione $k_{\pm} = n_{\pm} k_0$, si ottiene la relazione caratterizzante

$$n_{\pm} = n \pm \kappa$$

Di conseguenza la condizione necessaria per raggiungere la rifrazione negativa in mezzi chirali per una delle due polarizzazioni circolari, è che il parametro di chiralità sia sufficientemente grande rispetto all'indice di rifrazione del mezzo non chirale. In particolare, come già anticipato, non è richiesto che ε e/o μ assumano simultaneamente valori negativi.

L'esistenza di due indici di rifrazione distinti, determina l'esistenza di proprietà chiro-ottiche caratteristiche per questi materiali. Ad esempio,

considerando un'onda incidente polarizzata linearmente come la combinazione di due componenti con polarizzazione circolare destrorsa e sinistrorsa, il suo piano di polarizzazione risulterà ruotato quando attraversa un mezzo chirale, a causa dei due diversi indici di rifrazione associati a RCP ed LCP. Questo fenomeno è noto come rotazione ottica (Figura 9) e l'angolo di rotazione del piano di polarizzazione della luce incidente è espresso da $\theta = \arg(T_{++}) - \arg(T_{--})$, dove T_{++} e T_{--} sono i coefficienti complessi di trasmissione della luce RCP ed LCP rispettivamente. Poiché stiamo considerando un mezzo chirale, inoltre, le due polarizzazioni circolari incidenti vengono assorbite in maniera differente mentre propagano al suo interno. Questo fenomeno è noto come dicroismo circolare ed è definito dalla differenza normalizzata delle trasmissioni delle due polarizzazioni:

$$\eta = \frac{1}{2} \sin^{-1} \left(\frac{|T_{++}|^2 - |T_{--}|^2}{|T_{++}|^2 + |T_{--}|^2} \right)$$

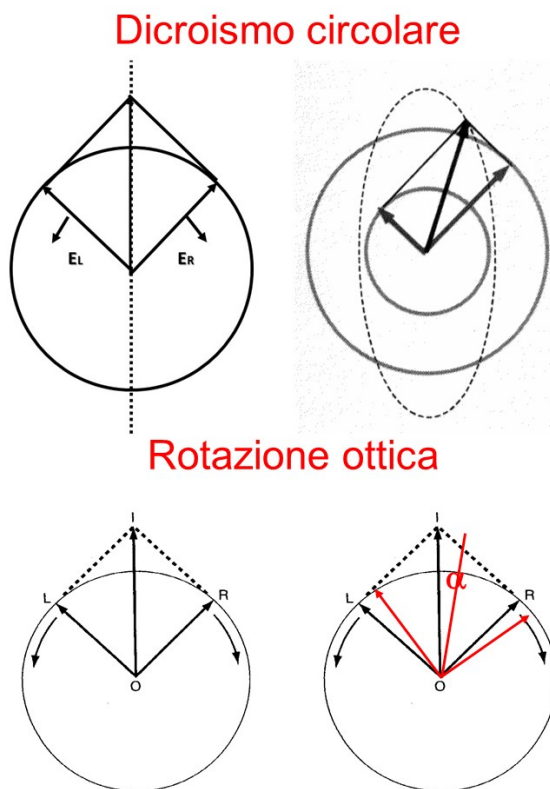


Figura 9: Rappresentazione grafica del dicroismo circolare e della rotazione ottica.

4 Metamateriali Chirali e Nanotecnologie

I sistemi chirali esistenti in natura presentano quasi sempre un momento di dipolo piuttosto piccolo, si accoppiano, quindi, debolmente con il campo elettromagnetico e le proprietà ottiche chirali ne risultano fortemente ridotte. Per superare queste difficoltà naturali, limitazioni, si può ricorrere ai più avanzati metodi di nanofabbricazione per ridurre le dimensioni dei materiali bulk fino alla nanoscala, dove l'interazione tra nanostrutture e luce, intensificata dall'elevato rapporto superficie-volume e influenzata dalla riduzione del numero di gradi di libertà, dà origine ad esclusive ed affascinanti proprietà ottiche. Un esempio del genere è costituito dai plasmoni localizzati, oscillazioni del gas di elettroni semi-liberi dei materiali metallici che, quando il metallo stesso viene nanostrutturato a dimensioni dell'ordine di decine o poche centinaia di nanometri, generano un intenso momento di dipolo e determinano un forte accoppiamento con il campo elettromagnetico.

Queste strutture plasmoniche sono state ingegnerizzate in particolari geometrie bidimensionali al fine di ottenere simultaneamente proprietà chirali, elevato momento dipolare e un'elevata efficienza di accoppiamento con la luce incidente [9, 10]. Sono stati realizzati in questo modo, per la prima volta, metamateriali plasmonici chirali 2D. D'altra parte, però, la propagazione del campo elettromagnetico avviene con una torsione dei vettori di campo lungo la direzione di propagazione. Ne consegue che, per massimizzare l'interazione con la luce, i metamateriali chirali dovrebbero estrudere nella direzione di propagazione della radiazione elettromagnetica. Per questo motivo la ricerca si è concentrata, inizialmente, su strutture denominate "quasi-3D", cioè composte da una ripetizione periodica della cella fondamentale del metamateriale in piani perpendicolari alla direzione di propagazione, separati e ruotati tra loro per ottenere forte interazione chirale con la luce [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

Con l'avanzamento di tecniche di nanofabbricazione sempre più complesse, la massima espressione della chiralità ha, infine, preso forma in strutture monolitiche intrinsecamente tridimensionali e chirali, come l'elica, che rappre-

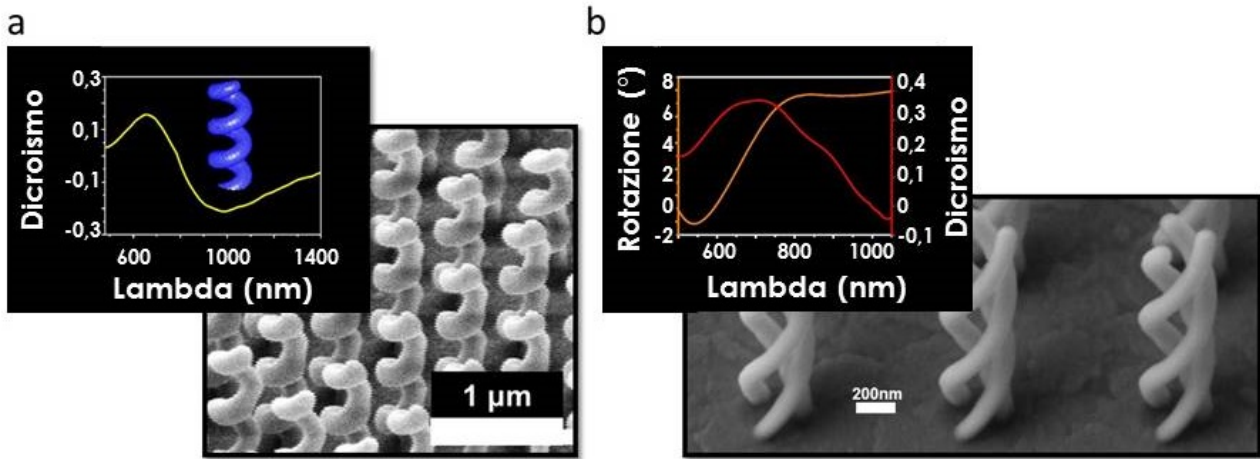


Figura 10: (a) Dicroismo circolare per eliche di platino a singolo filo con 3 giri. (b) Dicroismo circolare e rotazione ottica di eliche triple di platino.

senta anche la migliore struttura geometrica candidata a manipolare lo stato di polarizzazione della luce. Nel 2009 un gruppo di ricercatori tedeschi ha, per la prima volta, realizzato e dimostrato le potenzialità di strutture elicoidali tridimensionali di oro operanti nel regime dell'infrarosso come polarizzatori circolari [19]. Per spostarne il range di lavoro verso lo spettro visibile, strutture simili sono state studiate e scalate a dimensioni circa dieci volte più piccole attraverso complesse tecniche di nanofabbricazione basate su deposizione indotta da fascio ionico (FIBID) o elettronico (FEBID) focalizzato [20, 21, 22]. Queste tecnologie sfruttano un precursore metallo-organico che viene dissociato da un fascio elettronico o ionico che rende volatile la parte organica mentre le particelle metalliche vengono ionizzate e accelerate verso il substrato. Attraverso il controllo dei parametri del fascio incidente (corrente e tensione di accelerazione) e di quelli di pattern e crescita (pressione locale del precursore, temperatura, ecc.) è possibile realizzare, con una precisa localizzazione spaziale, complesse strutture tridimensionali, di qualsiasi forma e dimensione. Queste strutture hanno evidenziato una forte attività ottica nella regione del visibile e del vicino infrarosso, esibendo un elevato dicroismo circolare in un'ampia banda di lavoro così come una forte rotazione ottica rispetto alle strutture planari e quasi 3D (Figura 10a).

Uno dei principali fattori limitanti delle strutture elicoidali è, però, costituito dalla perdita di

simmetria rotazionale dovuta alla punta dell'elica stessa che, insieme al suo asse, introduce birifrangenza lineare e alta sensibilità della rotazione ottica all'orientazione del campione (anisotropia in piano). Questo inconveniente può essere cruciale nell'aprire campi applicativi per questo tipo di dispositivi. Recentemente il nostro gruppo di ricerca ha dimostrato che la simmetria rotazionale può essere efficacemente ripristinata attraverso la disposizione di multieliche concentriche [23]. Eliche triple funzionanti nella regione del visibile sono state realizzate per la prima volta attraverso la combinazione del concetto di tomografia con la tecnologia FIBID (Figura 10b), ottenendo qualcosa di simile ad una stampante 3D sensibile al nanometro [24]. La chiralità intrinseca e la recuperata simmetria rotazionale, insieme alle forti interazioni plasmoniche tra le tre nanoeliche attorcigliate, hanno permesso di migliorare praticamente tutte le figure di merito di questo tipo di oggetti. Elevatissimi valori di dicroismo circolare sono stati ottenuti in una banda dicroica che copre quasi l'intera regione dello spettro visibile e arriva nel vicino infrarosso. La trasmissione delle polarizzazioni circolari ha raggiunto un elevato grado di "purezza", ovvero sono ridotte al minimo le contaminazioni indotte dalla polarizzazione opposta. La forte simmetria rotazionale, inoltre, ha determinato sia lo sviluppo di una forte rotazione ottica (Figura 10b) in ampia banda di funzionamento che l'azzeramento dell'anisotropia in piano, aprendo la strada, ad esempio, verso efficaci polarizzatori

circolari ad ampio spettro.

5 Il Futuro dei Metamateriali

La ricerca nel campo dei metamateriali, dopo appena venti anni, si può dire essere ancora molto giovane. Diversi sono gli ambiti indagati dai ricercatori di tutto il mondo: nuovi materiali o combinazioni di questi, nuove geometrie, nuove ed elaborate tecniche di fabbricazione. Proprio questo aspetto è, allo stato attuale, il punto sensibile per questo tipo di tecnologia, dato che la sua reale applicabilità nella vita quotidiana passerà necessariamente attraverso la facilità, la ripetibilità e la scalabilità dei processi di fabbricazione. Diverse sono le tecniche finora utilizzate, dagli approcci top-down come la litografia da fascio elettronico e ionico e la scrittura via laser, fino a quelli bottom-up, come il self-assembly su substrati nanostrutturati. Si tratta di processi più o meno complessi, le cui possibilità di allargamento a scala industriale verranno certamente indagate sulla base delle applicazioni richieste.

Dal punto di vista dei fenomeni fisici indagabili nei metamateriali, molto interessanti sembrano essere le caratteristiche previste per sistemi accoppiati ad elementi non lineari, che vanno dall'amplificazione degli effetti non lineari dovuti alla concentrazione del campo elettromagnetico, fino a fenomeni esotici che comprendono transizioni isteretiche e propagazione di solitoni [25]. Applicativamente parlando, invece, sono state dimostrate potenzialità sia nel campo dei dispositivi di memoria che nella realizzazione di metamateriali dinamici, il cui comportamento cambia a seconda di stimoli esterni.

Appena agli albori, ma non meno interessante, sembra essere, infine, il campo dei metamateriali quantistici. In principio, infatti, il concetto di metamateriale può essere applicato a qualsiasi tipo di onda e su qualsiasi tipo di scala. Non fa eccezione, quindi, la materia e la descrizione ondulatoria delle particelle, come elettroni e neutroni. Ricercatori del Regno Unito hanno dimostrato, teoricamente, che in un layer di grafene si può osservare rifrazione negativa e focalizzazione degli elettroni, mentre un gruppo dell'università della California ha recentemente progettato un mantello dell'invisibilità per onde di materia, mediante un reticolo tridimensionale di fasci laser.

6 Conclusioni

L'universo dei metamateriali è tutt'oggi in continuo divenire. Le prospettive, le applicazioni, gli esperimenti si arricchiscono costantemente sulla base delle geometrie proposte dai fisici teorici e di quelle investigate dagli sperimentali. La capacità di plasmare e modificare le proprietà di interazione dei materiali con la radiazione elettromagnetica, costituiranno la base per lo sviluppo di tecnologie completamente nuove che si apprestano a rivoluzionare la società in cui viviamo. In particolare, i metamateriali chirali sono ottimi candidati per applicazioni di biofotonica, sensoristica e come componenti passivi e attivi nella progettazione di circuiti nanofotonici. Da questo punto di vista lo studio di fenomeni non lineari, l'accoppiamento con elementi attivi (emettitori) e lo studio di forme, dimensioni e composizione delle nanoeliche è di fondamentale importanza per permettere alla ricerca in questo campo di fare un passo in avanti verso una tecnologia matura e disponibile.

Dati i progressi delle tecnologie di fabbricazione e caratterizzazione, l'unico limite sembra essere la nostra capacità di immaginare nuove geometrie, nuovi fenomeni, nuovi metamateriali.

Benvenuti nella meta-rivoluzione.



- [1] V. G. VESELAGO: "The Electrodynamics of Substances with Simultaneously Negative Values of ϵ and μ ", *Soviet Physics Uspekhi* **4** (1968) 509–514.
- [2] V. V. Varadan, R. Ro "Analyticity, causality, energy conservation and the sign of the imaginary part of the permittivity and permeability" *IEEE Xplore Abstract Record*:C//Users//User//AppData//Roaming//Zotero//Zotero//Profiles Own608a7.default//zotero//storage//ZARPH4HQ//login.html:text/html 2006499–502
- [3] J. B. PENDRY, A. J. HOLDEN, W. J. STEWART, I. YOUNGS: "Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures", *Phys. Rev. Lett.* **25** (1996) 4773–4776.
- [4] J. B. PENDRY, A. J. HOLDEN, D. J. ROBBINS, W. J. STEWART: "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **11** (1999) 2075–2084.
- [5] N. FANG, H. LEE, C. SUN, X. ZHANG: "Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens", *Science* **312** (2005) 534–537.
- [6] J. B. PENDRY, D. SCHURIG, D. R. SMITH: "Controlling Electromagnetic Fields", *Science* **5781** (2006) 1780–1782.

- [7] Y. LIU, X. ZHANG: "Metamaterials: a new frontier of science and technology", *Chem. Soc. Rev.* **2011** (5) 2494–2507.
- [8] D. SCHURIG *et al.*: "Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies", *Science* **314** (2006) 977–980.
- [9] J. B. PENDRY: "A Chiral Route to Negative Refraction", *Science* **306** (2004) 1353–1355.
- [10] M. KUWATA-GONOKAMI *et al.*: "Giant Optical Activity in Quasi-Two-Dimensional Planar Nanostructures", *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 227401.
- [11] F. EFTEKHARI, T. J. DAVIS: "Strong chiral optical response from planar arrays of subwavelength metallic structures supporting surface plasmon resonances", *Phys. Rev. B* **86** (2012) 075428.
- [12] X. YIN, M. SCHÄFERLING, B. METZGER, H. GIESSEN: "Interpreting Chiral Nanophotonic Spectra: The Plasmonic Born–Kuhn Model", *Nano Lett.* **13** (2013) 6238–6243.
- [13] E. PLUM, V. A. FEDOTOV, A. S. SCHWANECKE, N. I. ZHELUDEV, Y. CHEN: "Giant optical gyrotropy due to electromagnetic coupling", *Applied Physics Letters* **90** (2007) 223113.
- [14] N. LIU, H. LIU, S. ZHU, H. GIESSEN: "Stereometamaterials", *Nat Photon* **3** (2009) 157–162.
- [15] C. HELGERT *et al.*: "Chiral Metamaterial Composed of Three-Dimensional Plasmonic Nanostructures", *Nano Lett.* **11** (2011) 4400–4404.
- [16] A. CHRISTOFI, N. STEFANOY, G. GANTZOUNIS, N. PAPANIKOLAOU: "Giant Optical Activity of Helical Architectures of Plasmonic Nanorods", *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 16674–16679.
- [17] M. DECKER *et al.*: "Strong optical activity from twisted-cross photonic metamaterials", *Optics Letters* **34** (2009) 2501.
- [18] J. ZHAO *et al.*: "Localized surface plasmon resonance biosensors", *Nanomedicine* **1** (2006) 219–228.
- [19] J. GANSEL *et al.*: "Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer", *Science* **235** (2009) 1513–1515.
- [20] M. ESPOSITO *et al.*: "Three Dimensional Chiral Metamaterial Nanospirals in the Visible Range by Vertically Compensated Focused Ion Beam Induced-Deposition", *Advanced Optical Materials* **2** (2014) 154–161.
- [21] M. ESPOSITO *et al.*: "Nanoscale 3D Chiral Plasmonic Helices with Circular Dichroism at Visible Frequencies", *ACS Photonics* **2** (2015) 105–114.
- [22] M. ESPOSITO *et al.*: "Tailoring chiro-optical effects by helical nanowire arrangement", *Nanoscale* **7** (2015) 18081–18088.
- [23] J. KASCHKE, J. K. GANSEL, M. WEGENER: "On metamaterial circular polarizers based on metal N-helices", *Optics Express* **20** (2012) 26012.
- [24] M. ESPOSITO *et al.*: "Triple-helical nanowires by tomographic rotatory growth for chiral photonics", *Nat. Commun.* **6** (2015) 6484.
- [25] A. A. ZHAROV, I. SHADRIVOV, Y. S. KIVSHAR: "Nonlinear properties of left-handed metamaterials", *Physical Review Letters* **91** (2003) 037401.

Francesco Todisco: Svolge attività di ricerca sperimentale nel gruppo Advanced Photonics del CNR Nanotec di Lecce, dove si occupa dello studio ottico nel campo della plasmonica e dei metamateriali.

Marco Esposito: Svolge attività di ricerca sperimentale nella facility di Nanofabbricazione del CNR Nanotec di Lecce, dove si occupa dello sviluppo e studio di materiali nanostrutturati, nanostrutture plasmoniche e metamateriali chirali.

