

# 第二章 SPP的基本概念及物理

## 2.1 Surface plasmon polariton (SPP)

dielectric constant, plasmon frequency,  
dispersion relation, evanescent field  
propagation length, SPP waveguides

## 2.2 Surface plasmon resonance (SPR) and Mie theory

Mie theory, extinction, absorption, scattering  
SPR of metallic nanospheres and nanoshells

## 2.1.1 Preparation

### A. Dielectric constant $\epsilon(\omega)$

Frequency dependent, Drude free electrons model

**Plasma:** a medium with equal contribution of positive and negative charges, of which at least one charge type is mobile

加上电场  $\vec{E} = \vec{E}e^{i\omega t}$  后，其振幅分量在金属表面上

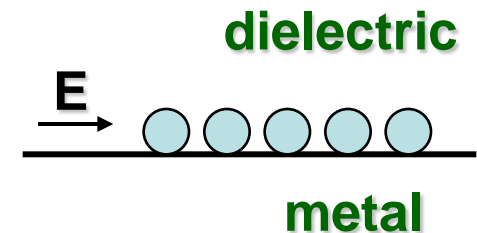
电子受力 (  $x \ll l_{\text{自}}$  )  $m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = -e\vec{E}$

由于电子随EM field 以  $\omega$  振荡，

可令  $\vec{x} = \vec{x}e^{i\omega t}$

则  $-\omega^2 mx = -eE$        $x = eE / m\omega^2$

那么 dipole moment of one electron  $P_1 = -ex = -e^2 E / m\omega^2$



若电子密度是 $n$ ，则  $P(\omega) = nP_1 = -ne^2 E / m\omega^2$

目的是求  $\epsilon_m(\omega)$      Drude model of free electron

$$\epsilon_m(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = \frac{E(\omega) + 4\pi P(\omega)}{E(\omega)} = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2}$$

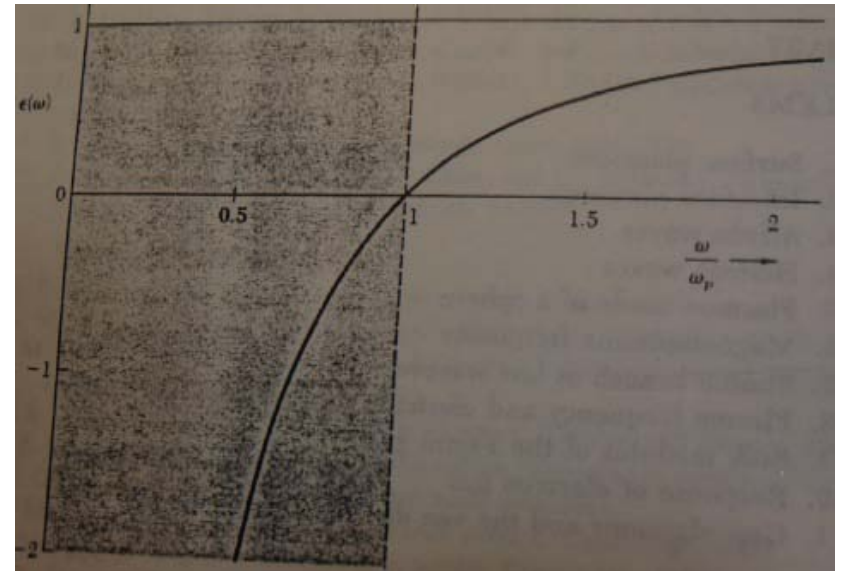
随 $\omega$ 变化， $\epsilon_m(\omega)$ 可正可负

$\epsilon_m(\omega) = 0$  时的 $\omega$

叫做 **plasma frequency**

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}$$

$\omega_p$  主要和电子密度 $n$  相关



## B. 金属中的色散关系， $\omega \sim k$ 的关系

由Drude model 可知  $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_m(\infty) \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right]$

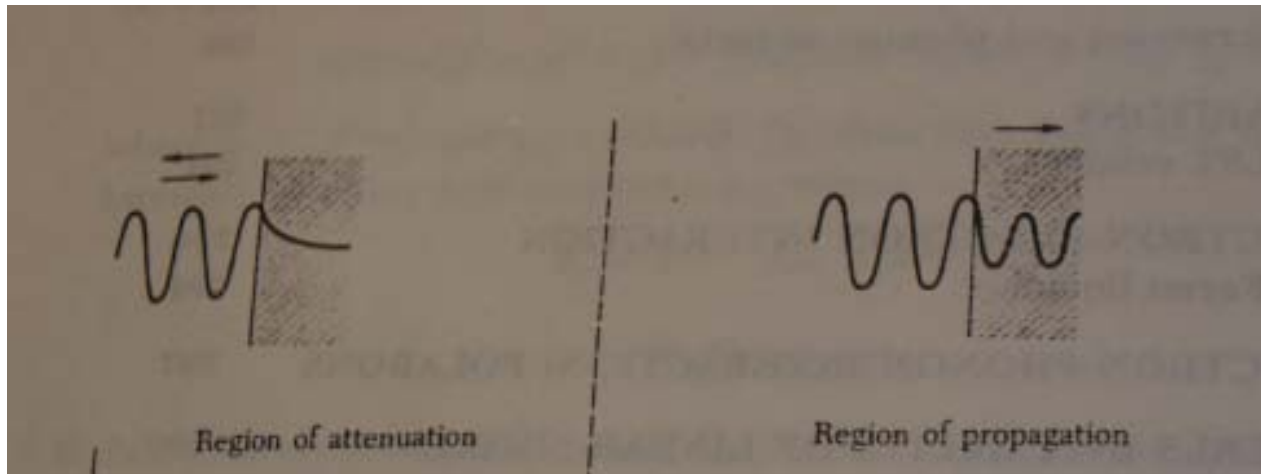
考虑到电子不是free，而做的一个修正

考虑到损耗写成： $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_m(\infty) \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right]$

将  $\begin{cases} D = \epsilon_m(\omega)E \\ E = E_0 e^{ik_z z + i\omega t} \end{cases}$  代入传播方程  $\frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 E$

得到  $\epsilon(\infty) [\omega^2 - \omega_p^2] = ck_z^2$  又知道传播因子是  $e^{ik_z z}$

当 $k_z$ 是实数时，光传过去了，  
 $\omega > \omega_p \Rightarrow \epsilon_m > 0$ ，等离子体频率以上

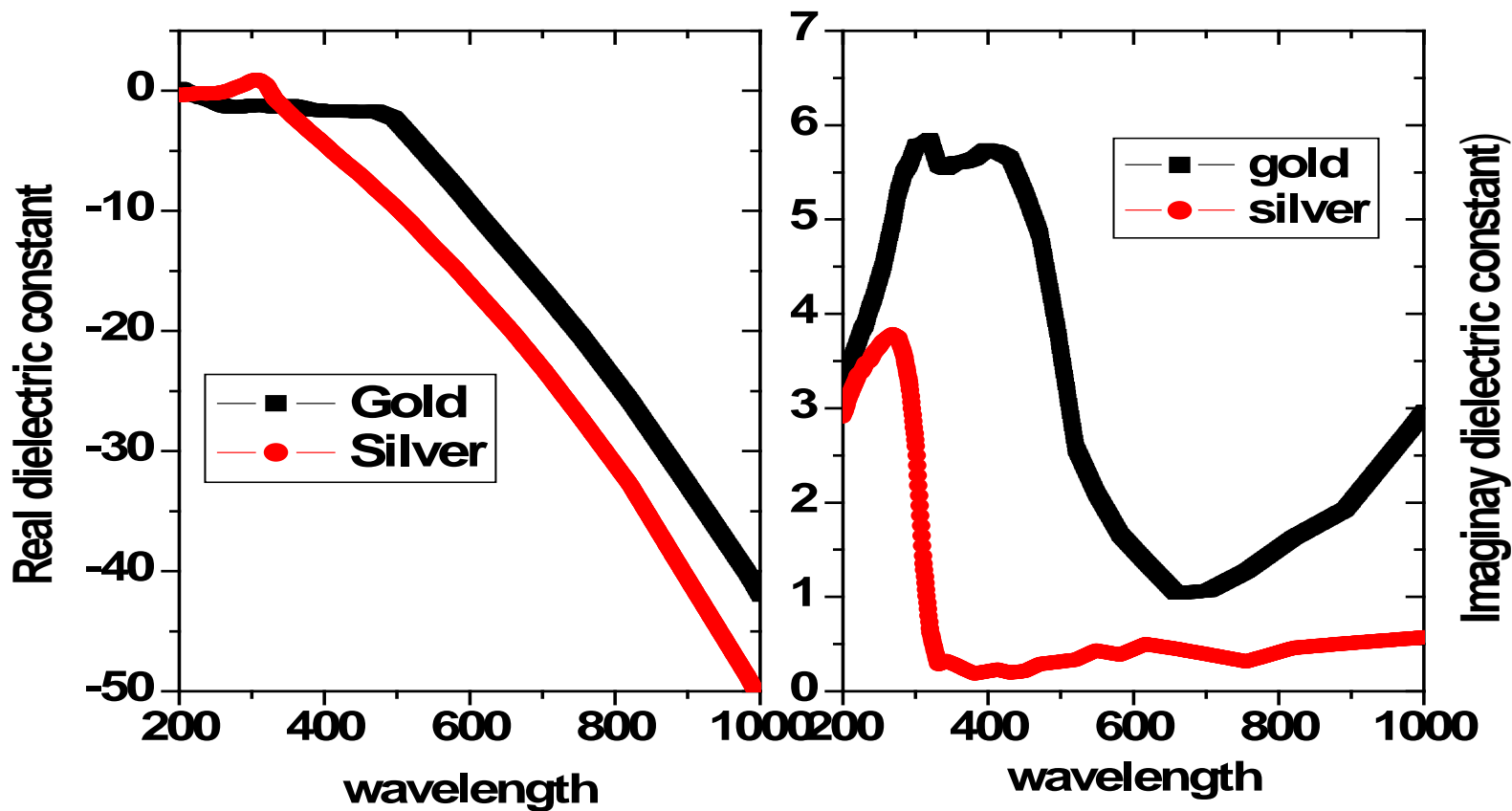


当 $k_z$ 是复数时，传不过去，  
 $\omega < \omega_p \Rightarrow \epsilon_m < 0$ ，等离子体频率以下

当amplitude of E 衰减到 $e^{-1}$ 时，skin depth:  $\delta = \frac{1}{|k_z|}$   
其中， $\omega$ 越小，衰减越快， $\delta$ 越薄。

有了以上的准备工作后，可以讨论surface plasmon了，  
以下的研究关注metal 的 $\epsilon_m < 0$ 的区域。

## 金和银的介电常数值

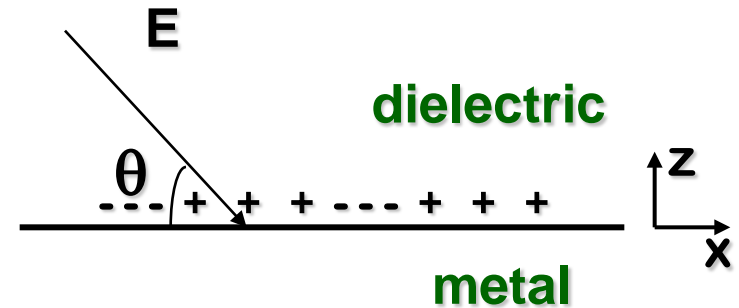


## 2.1.2 Surface plasmon

**Surface plasmon polariton** : P-polarized EM field 以  $\theta$ 角入射到metal和dielectric界面上时，出现metal表面自由电子的oscillation, 通常, 这种oscillation或由oscillation引起的EM field mode,叫SPP;在x方向以表面波形式传播，在z方向指数衰减。

以下关注SPP出现的条件：

- S光还是P光？
- $\theta$ 角表示 $k_z$ 和 $k_x$ 同时存在，它们间的关联和作用？
- $\epsilon_d$ 和 $\epsilon_m$ 间的关系如何？
- SPP的色散关系是怎样的？
- SPP的传播长度？ SPP在金属和介质中的倏逝行为？



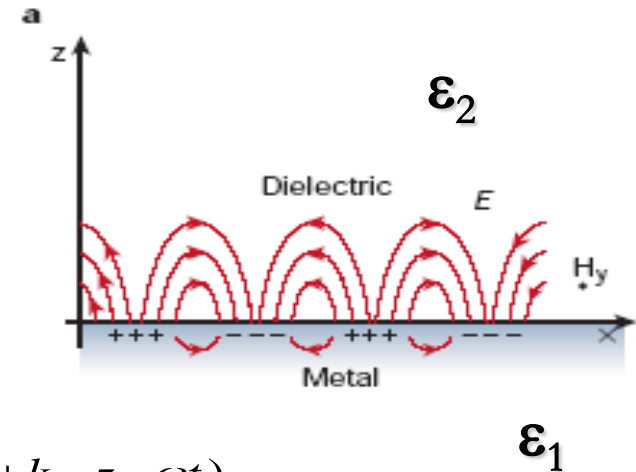
以上问题是在maxwell方程的框架下并结合金属性质而解决的。



# A. Dispersion relations of SPP

## Model setup

P-polarized EM wave入射到金属和介质表面上，介质是 $\epsilon_2$ ，金属是 $\epsilon_1$ 。



$$z > 0, H_2 = (0, H_{y_2}, 0)e^{i(k_{x_2}x + k_{z_2}z - \omega t)}$$

$$E_2 = (E_{x_2}, 0, E_{z_2})e^{i(k_{x_2}x + k_{z_2}z - \omega t)}$$

$$z < 0, H_1 = (0, H_{y_1}, 0)e^{i(k_{x_1}x - k_{z_1}z - \omega t)}$$

$$E_1 = (E_{x_1}, 0, E_{z_1})e^{i(k_{x_1}x - k_{z_1}z - \omega t)}$$

## 求解过程：

由Maxwell 方程得

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \times H_i = \frac{\varepsilon_i}{c} \frac{\partial E_i}{\partial t} \\ \nabla \times E_i = -\frac{1}{c} \frac{\partial H_i}{\partial t} \\ \nabla \cdot (\varepsilon_i E_i) = 0 \\ \nabla \cdot H_i = 0 \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} k_{z1} H_{y1} = \frac{\omega}{c} \varepsilon_1 E_{x1} \\ k_{z2} H_{y2} = -\frac{\omega}{c} \varepsilon_2 E_{x2} \end{array} \right. \quad (1)$$

由边条件



$$\left\{ \begin{array}{l} E_{x1} = E_{x2} \\ H_{y1} = H_{y2} \\ \varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2} \end{array} \right. \quad (2)$$

由 (1) 和 (2) 可得

$$\begin{cases} k_{x1} = k_{x2} = k_x & \text{(A)} \\ \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0 & \text{(B)} \end{cases}$$

由传播方程

$$\frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 E \quad \longrightarrow \quad \varepsilon_i \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 = k_x^2 + k_{zi}^2 \quad \text{(C)}$$

由以上 (A), (B) 和 (C), 化简可得  
dispersion relation

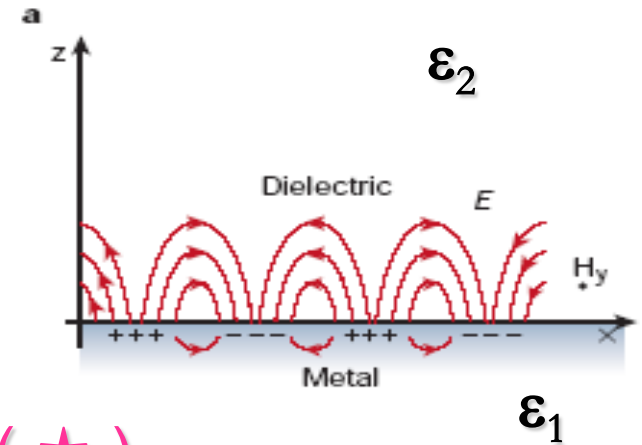
$$k_x = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{1/2}$$

知道了dispersion realtion

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2}$$

讨论SPP出现的条件

令  $\epsilon_1 = \epsilon_1' + i\epsilon_1''$  则  $k_x = k_x' + ik_x''$   
 $\epsilon_2$ 和  $\omega$ 都是实的

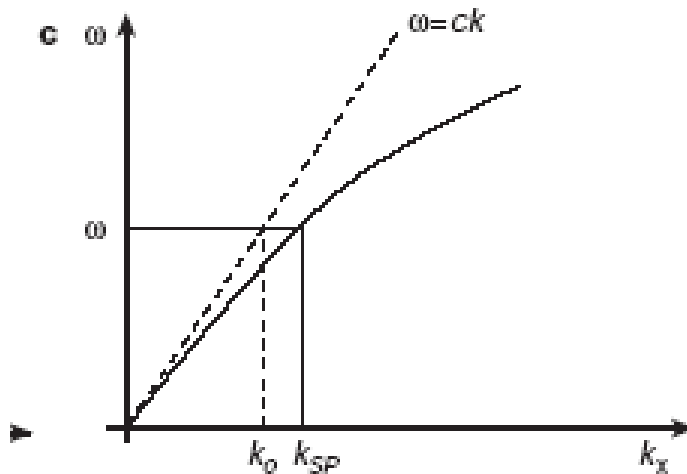


我们有

$$\begin{cases} k_x' = k_{sp} = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_1' \epsilon_2}{\epsilon_1' + \epsilon_2} \right)^{1/2} & (\star) \\ k_x'' = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_1' \epsilon_2}{\epsilon_1' + \epsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_1''}{2(\epsilon_1')^2} \end{cases}$$

由于 $k_x'$ 是实数，可以得到  $\varepsilon_1' < 0, |\varepsilon_1'| > \varepsilon_2$  ← SP出现的条件

在以上条件下，由(★)可得下图



可以看到：SP的波矢大于光在介质中波矢，直接用光不能激发出表面等离激元。

最后，将 $k_x'$ 、 $k_x''$ 代入以上(C)，得到  $k_{zi}^2 < 0$ ，即z方向是倏逝波。

# B. Properties of SPP

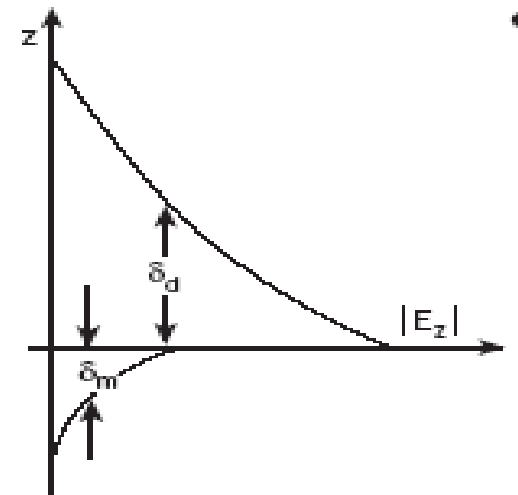
## Spatial extension of SPP fields

Here  $k_{z1}$  and  $k_{z2}$  are imaginary, skin effect in dielectric and metal can be calculated.

When E decays into  $Ee^{-1}$ ,  $z_i = \frac{1}{|k_{zi}|}$

In metal 
$$z_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \left| \frac{\epsilon_1' + \epsilon_2}{\epsilon_1'^2} \right|^{1/2}$$

In dielectric 
$$z_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left| \frac{\epsilon_1' + \epsilon_2}{\epsilon_2^2} \right|^{1/2}$$



For example,  $\lambda=600\text{nm}$ , for silver,  $z_1= 23 \text{ nm}$ ,  $z_2= 371 \text{ nm}$   
 for gold,  $z_1= 29 \text{ nm}$ ,  $z_2= 281 \text{ nm}$

For example,  $\lambda=1000\text{nm}$ , for silver,  $z_1= 22 \text{ nm}$ ,  $z_2= 1122 \text{ nm}$   
 for gold,  $z_1= 24 \text{ nm}$ ,  $z_2= 1020 \text{ nm}$

## Propagation length of SPP

Along a smooth surface, SP's intensity decreases as  $e^{-2k_x''x}$

The propagation is defined as  $L_i \rightarrow E^2 e^{-1}$ , 
$$L_i = \frac{1}{2k_x''}$$

For examples,  $\lambda=600\text{nm}$ , for silver,  $L_i= 50.7 \text{ um}$   
for gold,  $L_i= 4.9 \text{ um}$

For examples,  $\lambda=1000\text{nm}$ , for silver,  $L_i= 698.1 \text{ um}$   
for gold,  $L_i= 91.7 \text{ um}$

# S-polarized wave (TE) 不能产生 SPP

For  $x_3 > 0$

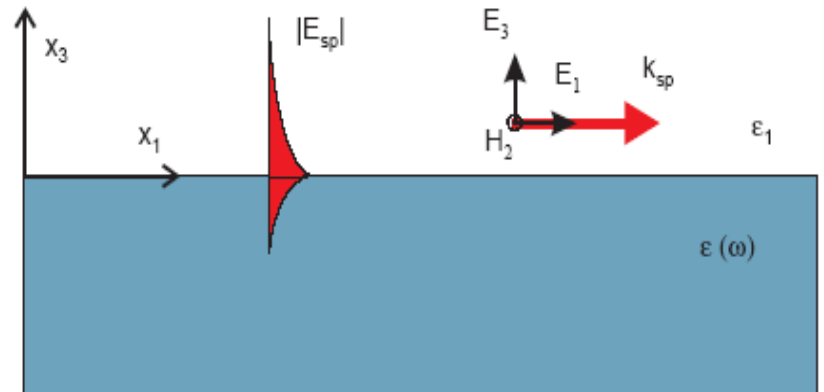
$$\mathbf{E}^>(\mathbf{x}; t) = (0, A, 0)e^{ikx_1 - k_3^{(1)}x_3 - i\omega t}$$

$$\mathbf{H}^>(\mathbf{x}; t) = A \frac{c}{i\omega} (k_3^{(1)}, 0, ik)e^{ikx_1 - k_3^{(1)}x_3 - i\omega t}$$

For  $x_3 < 0$

$$\mathbf{E}^<(\mathbf{x}; t) = (0, B, 0)e^{ikx_1 + k_3^{(m)}x_3 - i\omega t}$$

$$\mathbf{H}^<(\mathbf{x}; t) = B \frac{c}{i\omega} (-k_3^{(m)}, 0, ik)e^{ikx_1 + k_3^{(m)}x_3 - i\omega t},$$



When  $x_3 = 0$ ,  $E_2$ 连续  $\rightarrow A = B$

$$H_1 \text{连续} \rightarrow A \frac{c}{i\omega} k_3^{(1)} = -B \frac{c}{i\omega} k_3^{(m)}$$

$\rightarrow$  要求  $k_3^{(1)} > 0, k_3^{(m)} > 0 \rightarrow A = B = 0$  无解



## 2.1.3 planar SPP waveguides

### IMI (insulator-metal-insulator) waveguide

This geometry offers good propagation results for a SP waveguide.

Dispersion relation:

Metal slab thickness: **d**

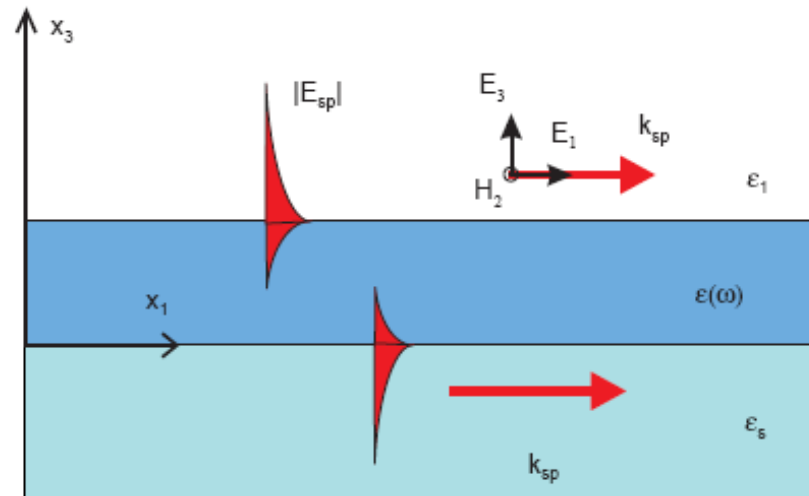
$$\left[ \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_1} \frac{k_3^{(1)}}{k_3^{(m)}} + 1 \right] \left[ \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_s} \frac{k_3^{(s)}}{k_3^{(m)}} + 1 \right] = \left[ \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_1} \frac{k_3^{(1)}}{k_3^{(m)}} - 1 \right] \left[ \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_s} \frac{k_3^{(s)}}{k_3^{(m)}} - 1 \right] e^{-2k_3^{(m)}d}$$

Symmetric structure

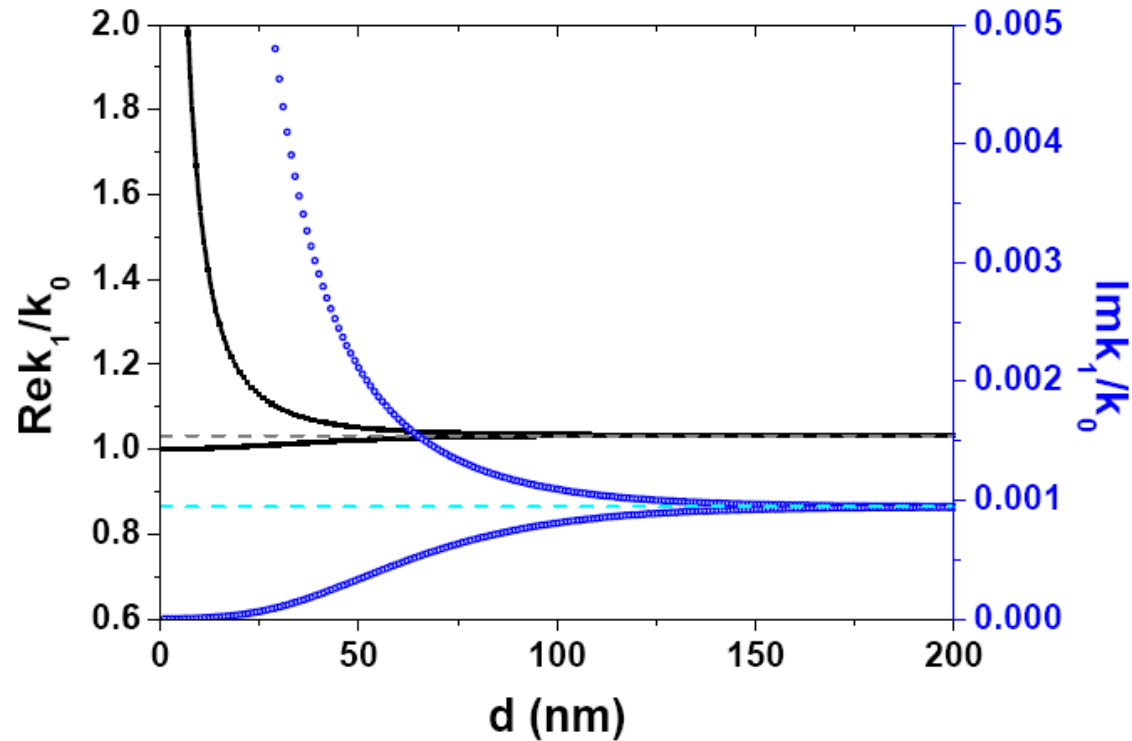
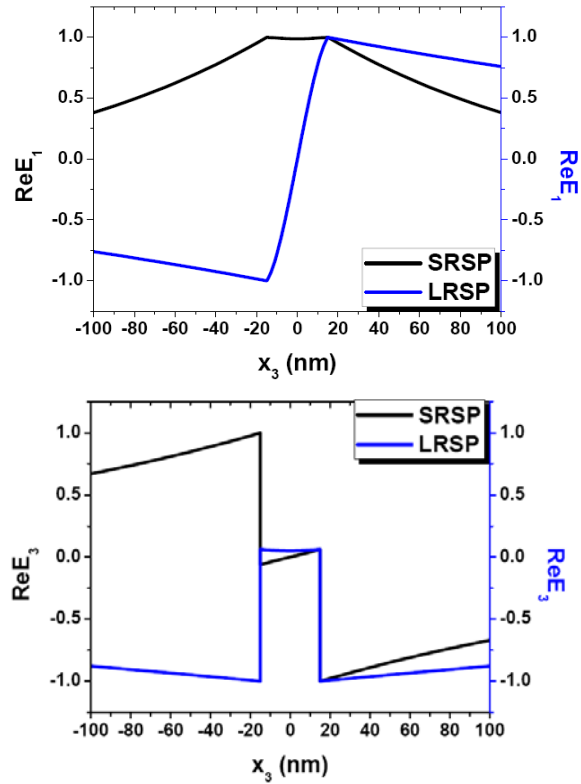
$$\epsilon_1 = \epsilon_s = 1 \quad k_3^{(s)} = k_3^{(1)}$$

even mode  $\epsilon(\omega) \frac{k_3^{(1)}}{k_3^{(m)}} = -\coth \frac{1}{2} k_3^{(m)} d$

odd mode  $\epsilon(\omega) \frac{k_3^{(1)}}{k_3^{(m)}} = -\tanh \frac{1}{2} k_3^{(m)} d$



## air/Ag/air, $\lambda=600\text{nm}$



Case 1:  $d=30\text{nm}$ ,  $L_0=50\mu\text{m}$   
 $L_S=11.1\mu\text{m}$ ,  $L_L=476.3\mu\text{m}$   
 Case 2:  $d=50\text{nm}$   
 $L_S=22.6\mu\text{m}$ ,  $L_L=143.3\mu\text{m}$

### Explanation:

Coupling of SPs  
 split into the short range SP  
 (even mode) and the long range  
 SP (odd mode).

# Asymmetric IMI waveguide

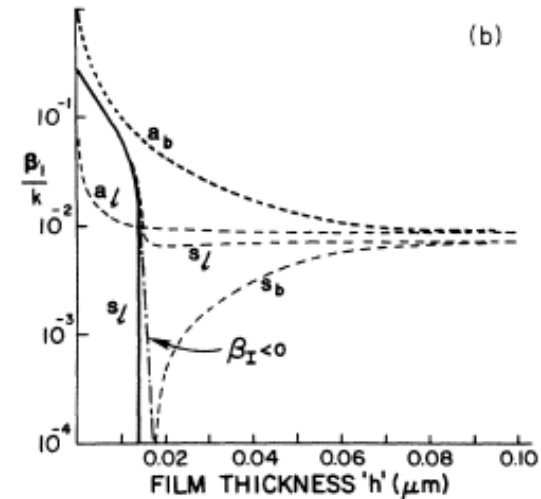
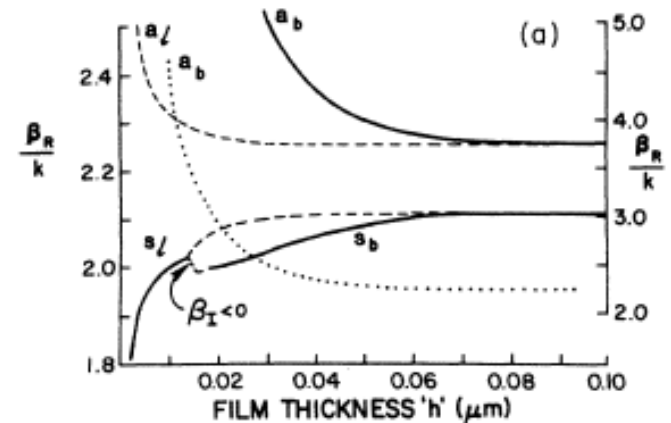
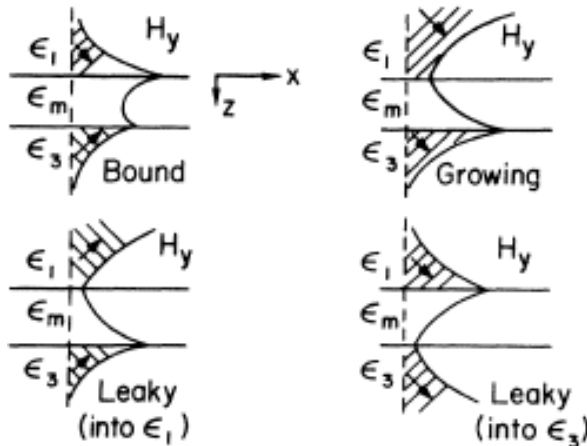
Range extension:  
The propagation length of LRSP can be highly increased.

Results:

Cutoff

**Bound mode:** the field envelope is exponentially damped .

**Leaky mode:** the field is exponentially increasing away from the interface.



632 nm, silver  
 $n_1=2.0$ ,  $n_3=1.9$ ,  
 $\epsilon_m = -19+0.53i$

[Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films,](#)

J.J. Burke, G. I. Stegeman, Phys. Rev. B 33 (1986) 5186

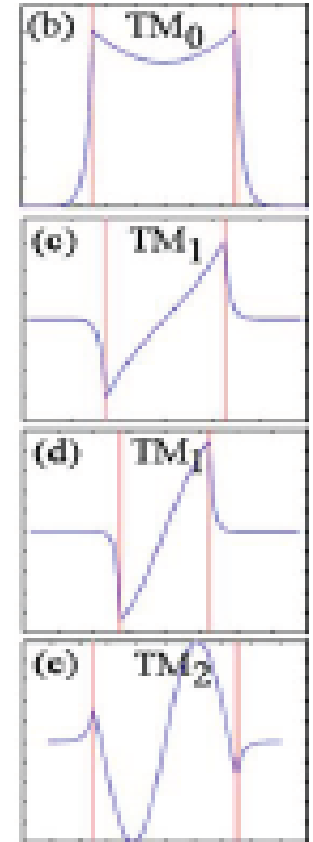
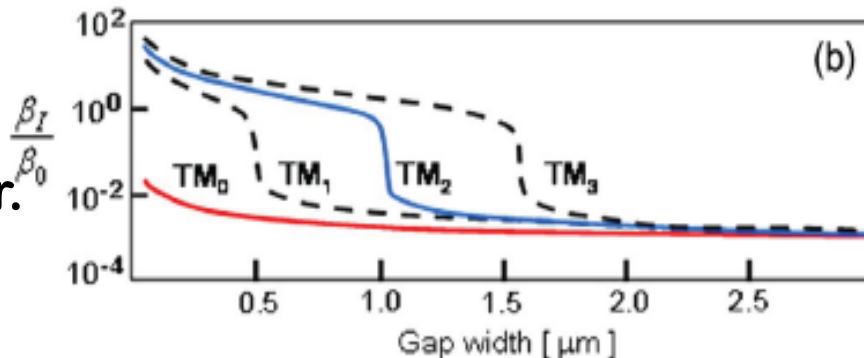
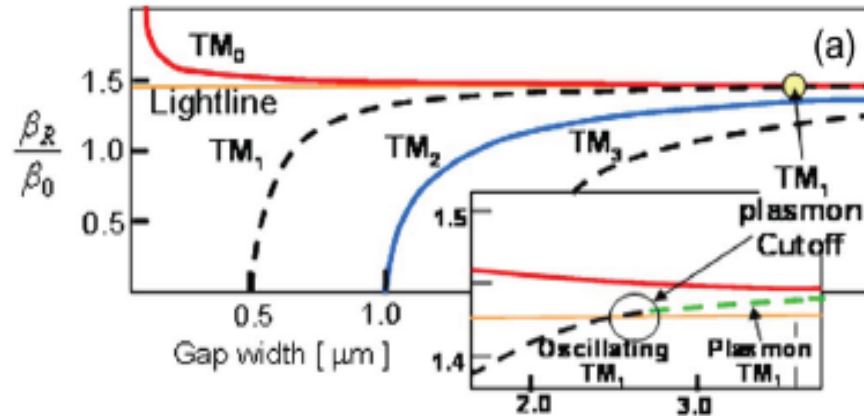
# MIM (metal-insulator-metal) waveguide

Nano-scale light confinement



## Explanation:

Two coupled SPPs mediated by dielectric layer.



The transverse modal dimension is determined by the gap thickness.

H field profile  
 $\lambda=1550\text{nm}$

# Planar heterostructures

To support the **long-range SPs** in asymmetric environment.

**Results:**

**LRSP in an asymmetric structure**

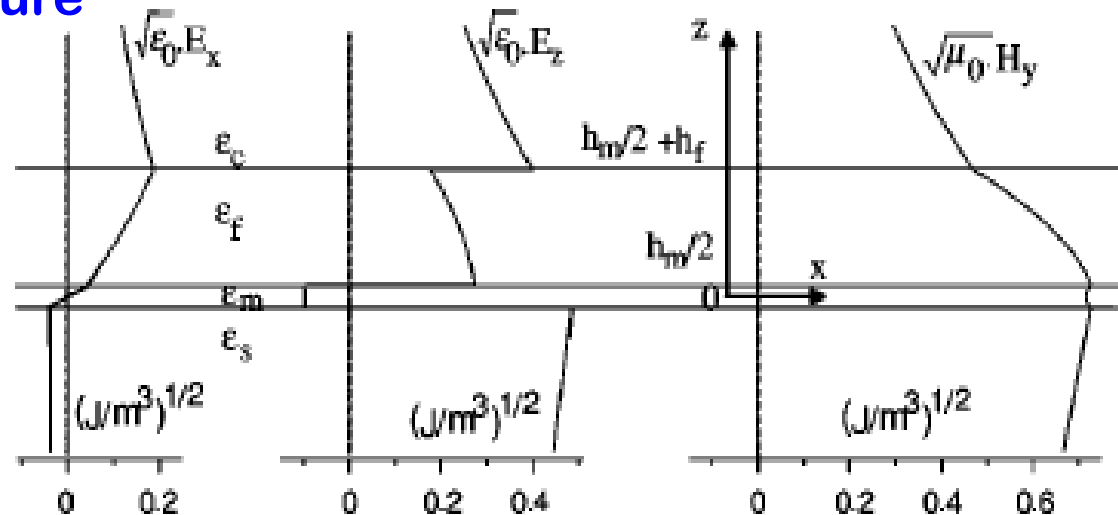
## Nonsymmetrical structure

cover **water** ( $n=1.33$ )

film **Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>** ( $n=2$ ) 53.9nm

copper **10nm**

substrate **glass** ( $n=1.5$ )



## Explanation:

Use the multilayer structures to push the node of the longitudinal electric field into the middle of the metal film, thus yielding the lowest loss.

# Planar heterostructures

Sub-wavelength SP mode

Conductor-gap-dielectric system:

metal **Au**

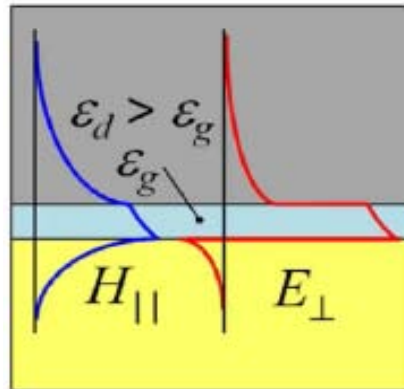
nanoscale gap **SiO<sub>2</sub>**,  $n_g=1.44$

high-index dielectric **Ge**,  $n_d=4.26$

(waveguide 250nm)

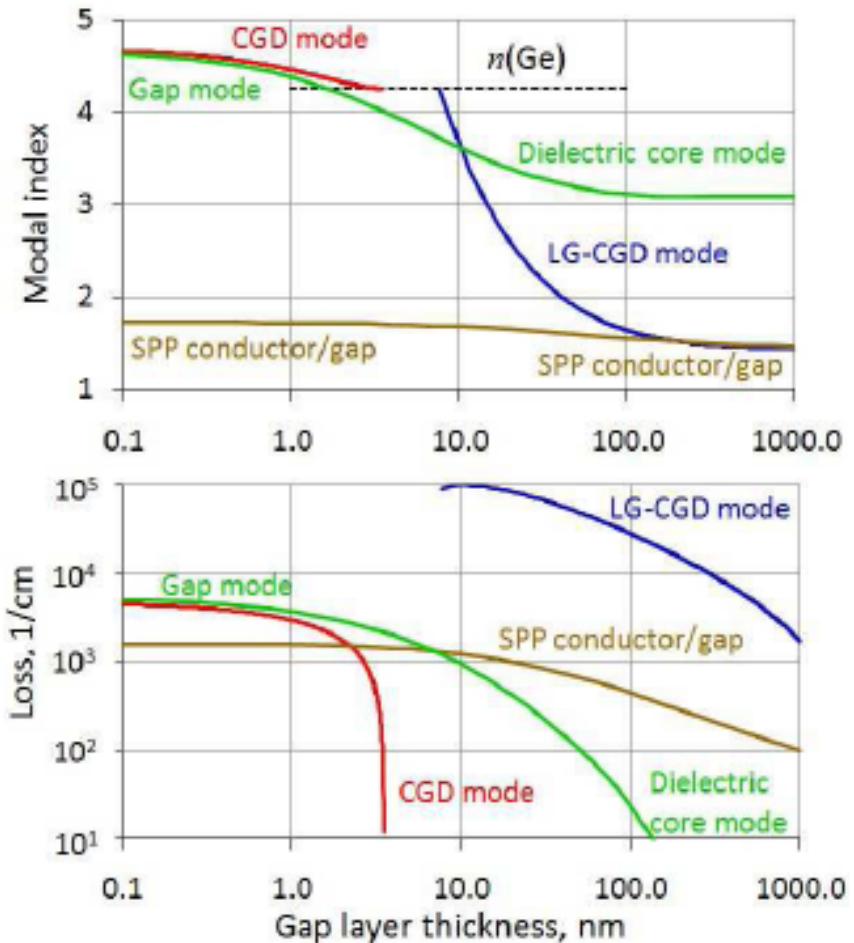
## Results:

The ultrasub-wavelength guided mode exists below the cutoff thickness.



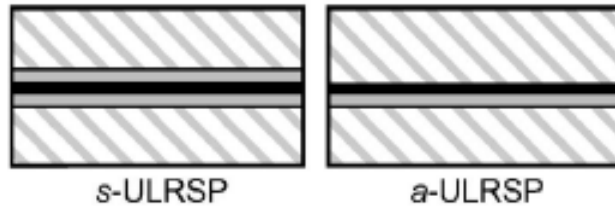
## Explanation:

SPPs at the conductor-dielectric interface modified by the presence of an ultrathin, low-index gap layer are an intrinsic property of the gap.



# Planar heterostructures

## Ultra-long range SP mode



### waveguide:

metal thickness **Au 20nm**

low-index inner dielectric **d,  $n_1$**

high-index cladding  **$n_2$**

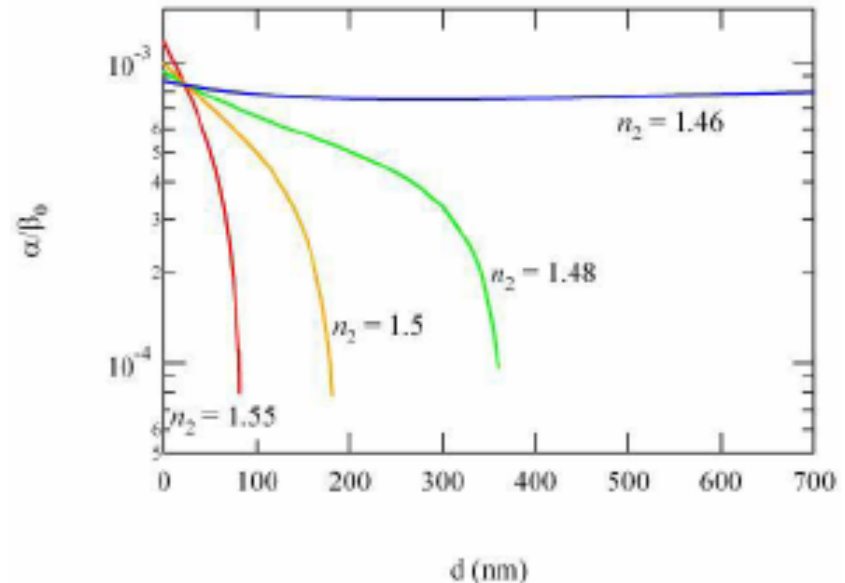
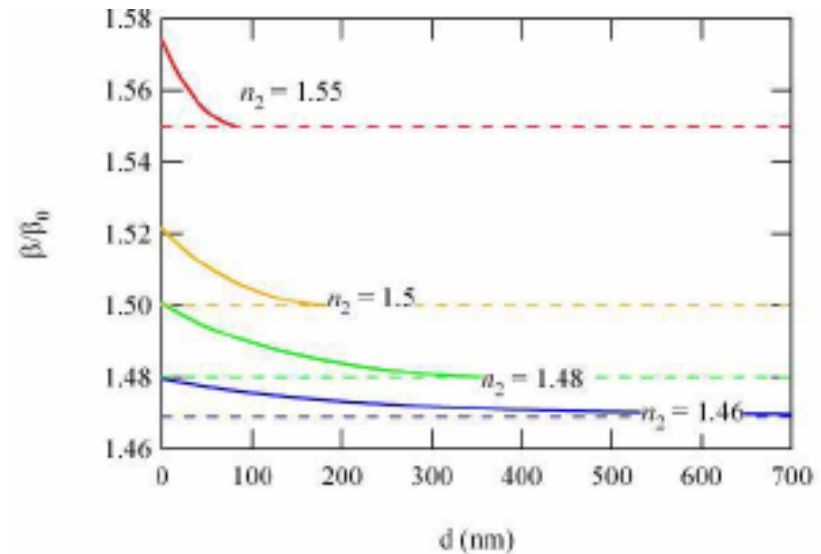
### Results:

cutoff

attenuation

### Explanation:

Achieved by placing low-index dielectric layers next to the metal film.









## 2.2 Surface plasmon resonance (SPR)

### Contents:

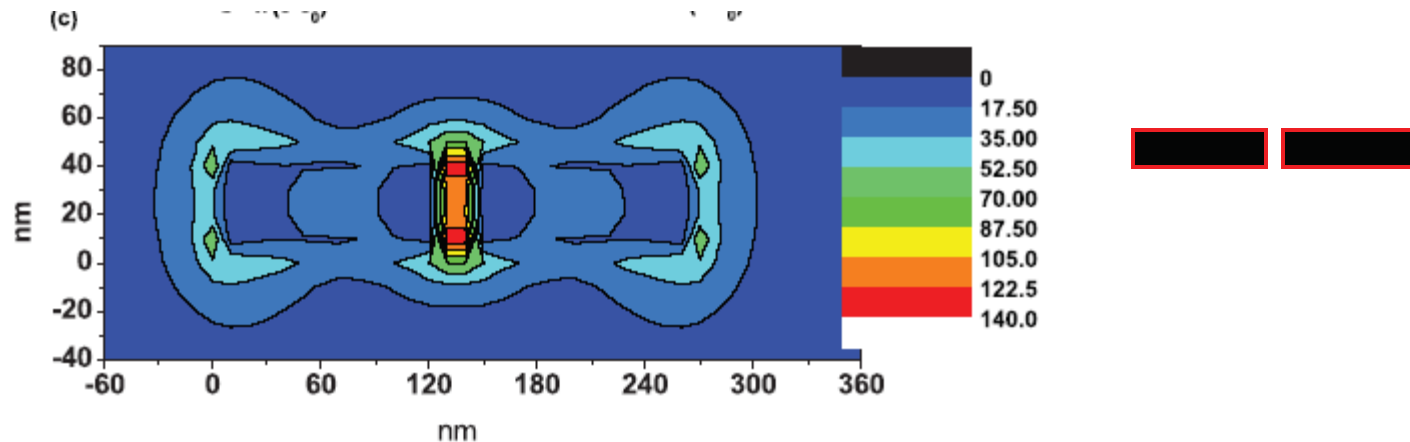
SPR concept, Mie theory, extinction peak

hybrid model of nanoshell,

SPR of metallic nanospheres and nanoshells

# SPR 的概念

In the isolated metallic nanostructures, due to the collective oscillations of free electrons, SPRs are excited accompanied with the enhancement of optical near field.

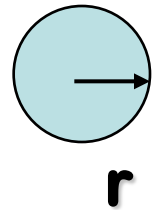


Determined by the geometry, incident light  $\omega$ , metallic dielectric permittivity, dielectric environment

# SPR 的尺度 或 纳米金属的尺度

0 ~ 10 nm: 金属的介电常数是位置依赖的,  $\epsilon(\omega, \mathbf{r})$   
(微观) 量子效应出现, 用量子方法处理

10nm ~ 几个  $\mu\text{m}$ : 金属的介电常数是常数,  $\epsilon(\omega)$   
(介观) collective resonances of free electrons  
maxwell 方程的框架下处理



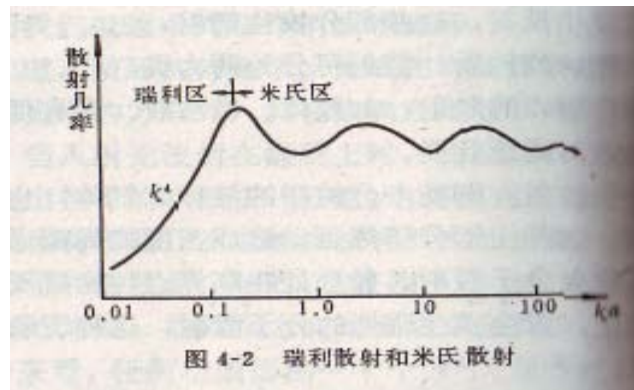
大于几个  $\mu\text{m}$  或 10 个波长:  
(宏观) 通常的几何光学和波动光学

目前科学界尚不清楚的问题: 5~10nm 是量子还是经典,  
也就是微观到介观如何过渡?

Nature, 483, 417 (2012, Microscopy Plasmons go quantum); nature, 483, 421 (2012, Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles).

## Mie 散射和Rayleigh散射的区别

**瑞利散射定律**：1871年，L. Rayleigh 指出细小质点的散射光强与 $\lambda^4$ 成反比。解释了天空呈蓝色，日出日落是橙红色。



**米散射定律**：1908年和1909年，G. Mie 和 P. Debye计算了球形质点的电磁波散射，发现 $ka < 0.3$ 时，瑞利散射适用。可计算任意大小球的散射问题。

这里我们关心**波长量级以内金属球的散射及吸收。**

## 2.2.1 Mie theory

Mie 理论是Gustav Mie et al.在1908年提出，可以解决球和球对称问题中的散射、吸收和消光。

通过求解满足球边界条件的Maxwell 方程，可将电磁场按照球谐函数进行多级展开；

球形金属纳米结构的表面等离激元共振可以理解为激发了球形结构的多极电子集体振荡模式；

对光波段的SPR来说，通常研究几十到几百纳米的金或银小球、椭球和球壳等。目前，它们的制备、表征、SPR性质和应用都已广泛研究。

## Mie theory

在均匀的各向同性介质中，波动方程如下：

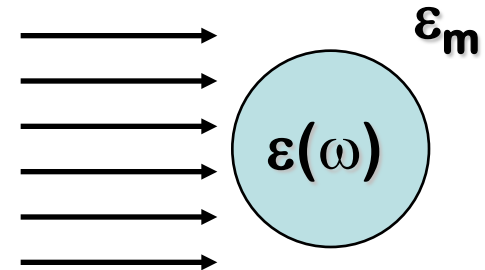
$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0$$

其中  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ ，并且满足散度为零

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \nabla \cdot \mathbf{H} = 0$$

$\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{H}$ 间的关系：

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}, \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon\mathbf{E}.$$



以下的求解过程就是构造出标量函数 $\psi$ ，常数矢量 $\mathbf{c}$ ，以及符合波动方程的矢量 $\mathbf{M}$ 和 $\mathbf{N}$ ，先算出本征模式，然后加上外光场和边界条件后找到符合问题要求的解。

矢量函数M满足：

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi) = -\mathbf{c} \times \nabla\psi.$$

$$\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$$

根据M的公式

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{c}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)]$$

要求  $\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$ ，M和E，H的性质才能对应上。

根据E和H间的联系，构造出另一散度为零的矢量函数N

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}$$

N也满足波动方程

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = 0$$

和

$$\nabla \cdot \mathbf{N} = 0$$

并且M和N有关系

$$\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M}$$

因此M和N满足电磁场E和H间的关系，并且问题的求解化简到求满足边界条件的标量函数  $\psi$ 。

由于体系的球对称性，可令  $\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi)$ 。

则球坐标系下的标量方程可写为

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0$$

用球谐函数可给出解的完备基矢

$$\psi_{emn} = \cos m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kr),$$

$$\psi_{omn} = \sin m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kr)$$

$z_n$  是任意的一种球贝赛尔函数  $j_n, y_n, h_n^{(1)}, h_n^{(2)}$



由此，在球对称体系中，可以得到由 $\psi$ 的基矢表示出的多极子形式的电磁场模式

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{emn} &= \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{emn}), \mathbf{M}_{omn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{omn}), \\ \mathbf{N}_{emn} &= \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{emn}}{k}, \mathbf{N}_{omn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{omn}}{k}, \end{aligned}$$

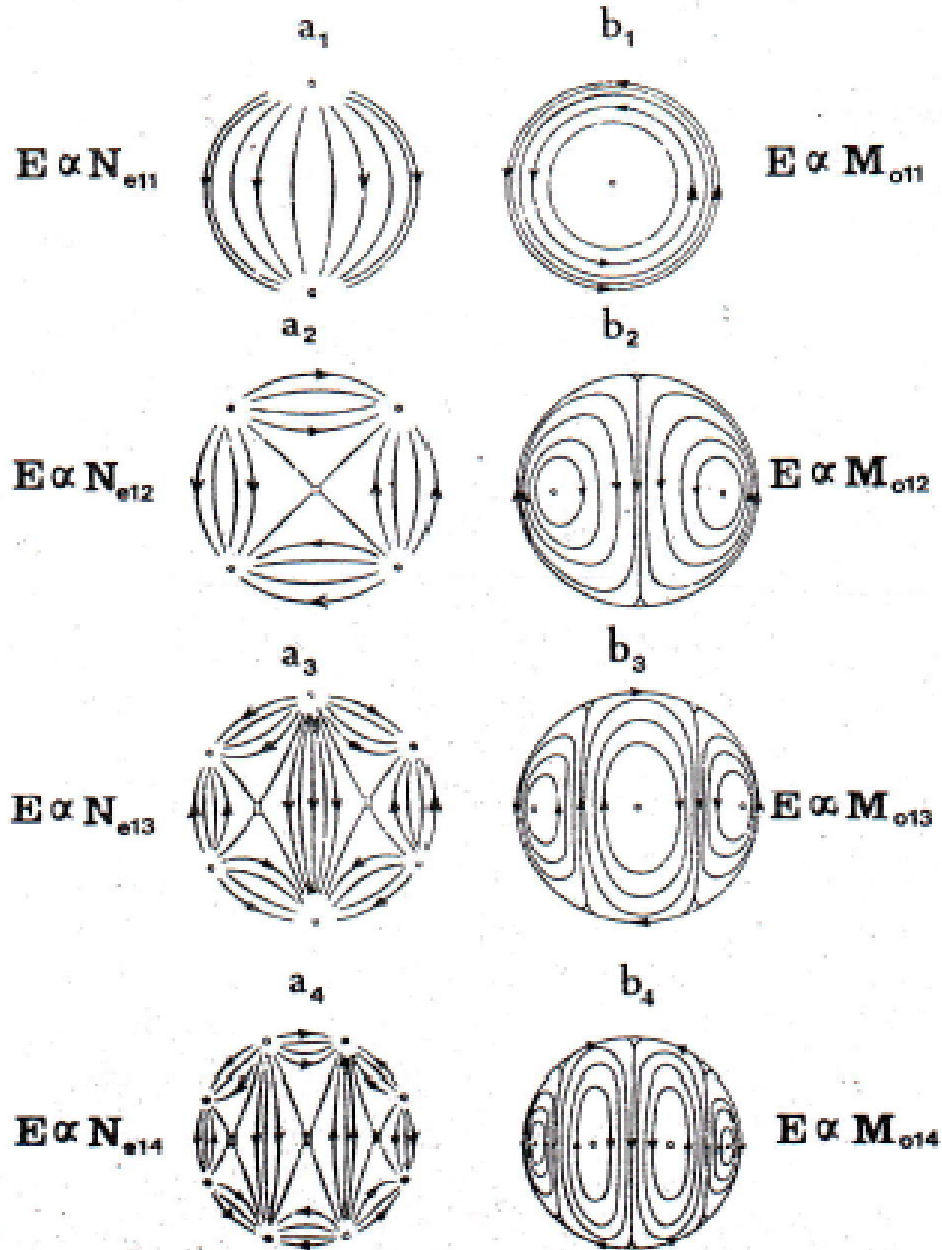
入射平面波的电场部分  $\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{\mathbf{e}}_x$

按以上模式展开后得

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i\mathbf{N}_{e1n}^{(1)})$$

其中上角标(1)表示生成函数中的径向部分  $j_n(\rho)$ ， $\rho=kr$ 。

这里 $n=1$ 表示展开项的偶极部分， $n=2$ 表示展开项的四极部分。



TM MODES

TE MODES

(No Radial H Component) (No Radial E Component)

ELECTRIC TYPE

MAGNETIC TYPE

E-WAVE

H-WAVE

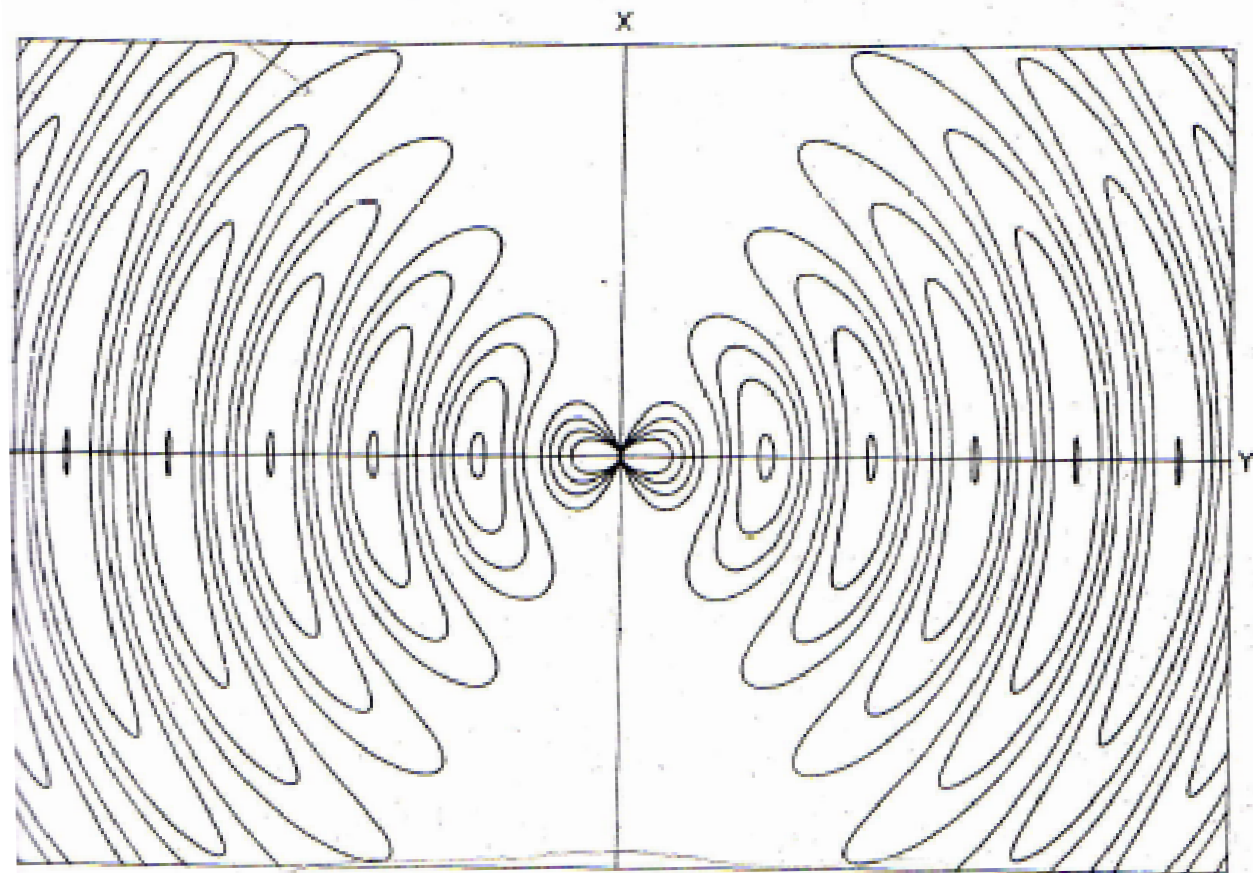


Figure 4.5 Field of two sources

相应的入射磁场为

$$\mathbf{H}_i = \frac{-k_m}{\omega\mu_m} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + i\mathbf{N}_{o1n}^{(1)})$$

散射的电磁场 (  $\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s$  ) 和小球内的电磁场 (  $\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1$  ) 也可做同样的展开

利用边界条件  $(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_1) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_1) \times \hat{\mathbf{e}}_r = 0$

和考虑无穷远处的渐近行为后，我们得到：

小球内的电磁场可写为

$$\mathbf{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}),$$

$$\mathbf{H}_1 = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (d_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)})$$

散射电磁场

$$\mathbf{E}_s = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)}).$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{k_m}{\omega\mu_m} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (i b_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)})$$

其中上角标 ( 3 ) 生成函数中的径向部分 $h_n$

## 小球内的电磁场系数可写为

$$c_n = \frac{\mu_1 m \psi_n(x) \xi'_n(x) - \mu_1 m \xi_n(x) \psi'_n(x)}{\mu_1 \psi_n(mx) \xi'_n(x) - \mu m \xi_n(x) \psi'_n(mx)},$$
$$d_n = \frac{\mu_1 m \psi_n(x) \xi'_n(x) - \mu_1 m \xi_n(x) \psi'_n(x)}{\mu m \psi_n(mx) \xi'_n(x) - \mu_1 \xi_n(x) \psi'_n(mx)},$$

## 散射电磁场的系数

$$a_n = \frac{\mu m \psi_n(mx) \psi'_n(x) - \mu_1 \psi_n(x) \psi'_n(mx)}{\mu m \psi_n(mx) \xi'_n(x) - \mu_1 \xi_n(x) \psi'_n(mx)},$$
$$b_n = \frac{\mu_1 \psi_n(mx) \psi'_n(x) - \mu m \psi_n(x) \psi'_n(mx)}{\mu_1 \psi_n(mx) \xi'_n(x) - \mu m \xi_n(x) \psi'_n(mx)},$$

其中  $x = k_m R = \frac{2\pi n_m R}{\lambda}$ ,  $m = k/k_m = n/n_m$ ,  $\psi_n(x) = x j_n(x)$ ,  $\xi_n(x) = x h_n^{(1)}(x)$ ,

$R$ 为球体半径.

$\mu_1$ 和 $\mu$ 是球内和球外的磁导率。

## 消光截面、吸收截面和散射截面

小球外任何一点的坡印廷矢量可写成三项之和

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_2^*\} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_s + \mathbf{S}_{ext}, \\ \mathbf{S}_i &= \frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i^*\}, \mathbf{S}_s = \frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_s^*\}, \\ \mathbf{S}_{ext} &= \frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_i^*\}. \end{aligned}$$

假想一个包围小球的半径为 $r$ 的球面 $A$ ，穿过球面净功率的减少代表球内能量的吸收  $W_a = - \int_A \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA$

$W_a$ 可表示成三项之和  $W_a = W_i - W_s + W_{ext}$

$$W_i = - \int_A \mathbf{S}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA, W_s = \int_A \mathbf{S}_s \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA, W_{ext} = - \int_A \mathbf{S}_{ext} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA.$$

如果小球周围是非吸收介质，则 $w_i = 0$ ，消光功率是吸收功率和散射功率之和， $W_{ext} = W_a + W_s$ 。

消光截面定义为：

$$\sigma_{ext} = W_{ext} / I_i$$

其中 $I_i$ 是入射光强。

可按同样的方式定义吸收截面和散射截面  $\sigma_{abs}, \sigma_{sca}$

将以上电磁场的具体形式代入，得到

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\}$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

这里强调：Mie理论适合计算任何材料，包括金属和介质。SPR发生时，消光较大。



## 准静态近似

因为电磁场表达式中的系数 $a_n$ ， $b_n$ 正比于 $(kR)^{2n+1}$ ，所以在 $R \ll \lambda$ 时，只保留 $n=1$ 的偶极子项

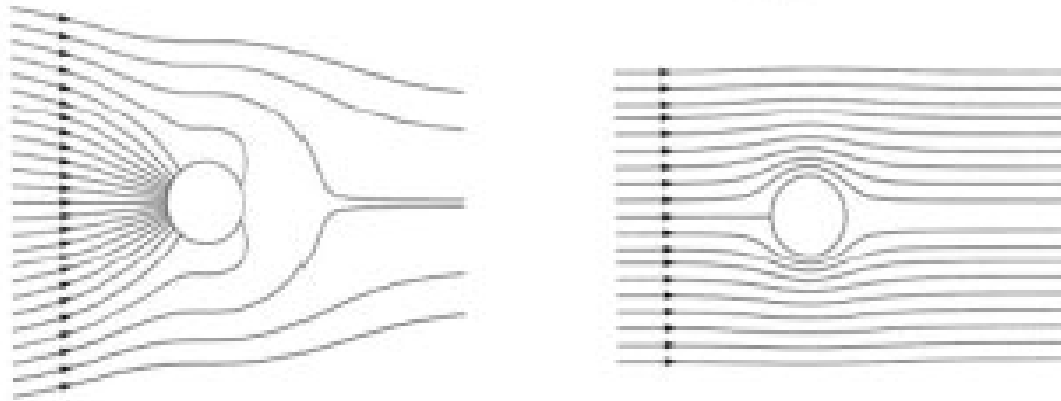
$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}$$

其中 $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ .

对于金属小球来说，介电常数可以取负值，表面等离子激元共振发生在 $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ 处，与小球的大小无关。实际上，当纳米颗粒的尺度在30纳米以内，只有偶极共振起作用。而且此时吸收起主要消光作用。

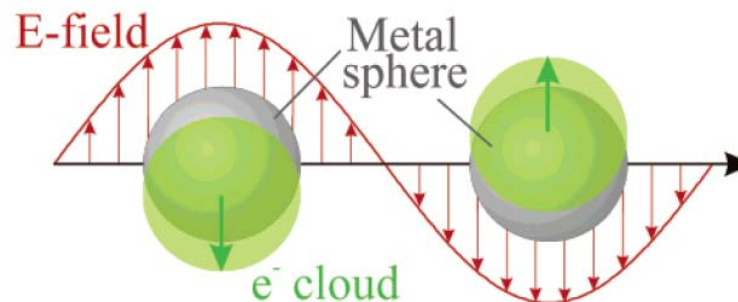
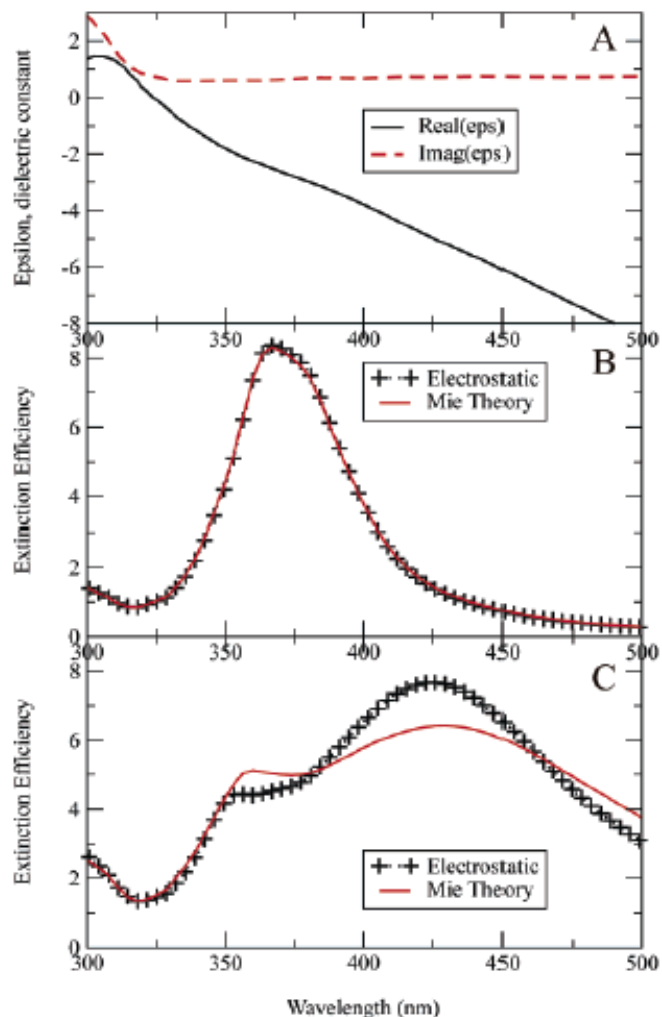
## 2.2.2 SPR of metallic nanospheres

Mie理论可以用来计算金属小球的消光峰，这些消光峰对应一系列表面等离子激元共振（SPR）。解释为外加光场激发了小球内自由电子的集体振荡，伴随近场局域或增益。



下面简单介绍纳米金属小球的SPR性质。

# Dipole and quadrupole plasmon resonances

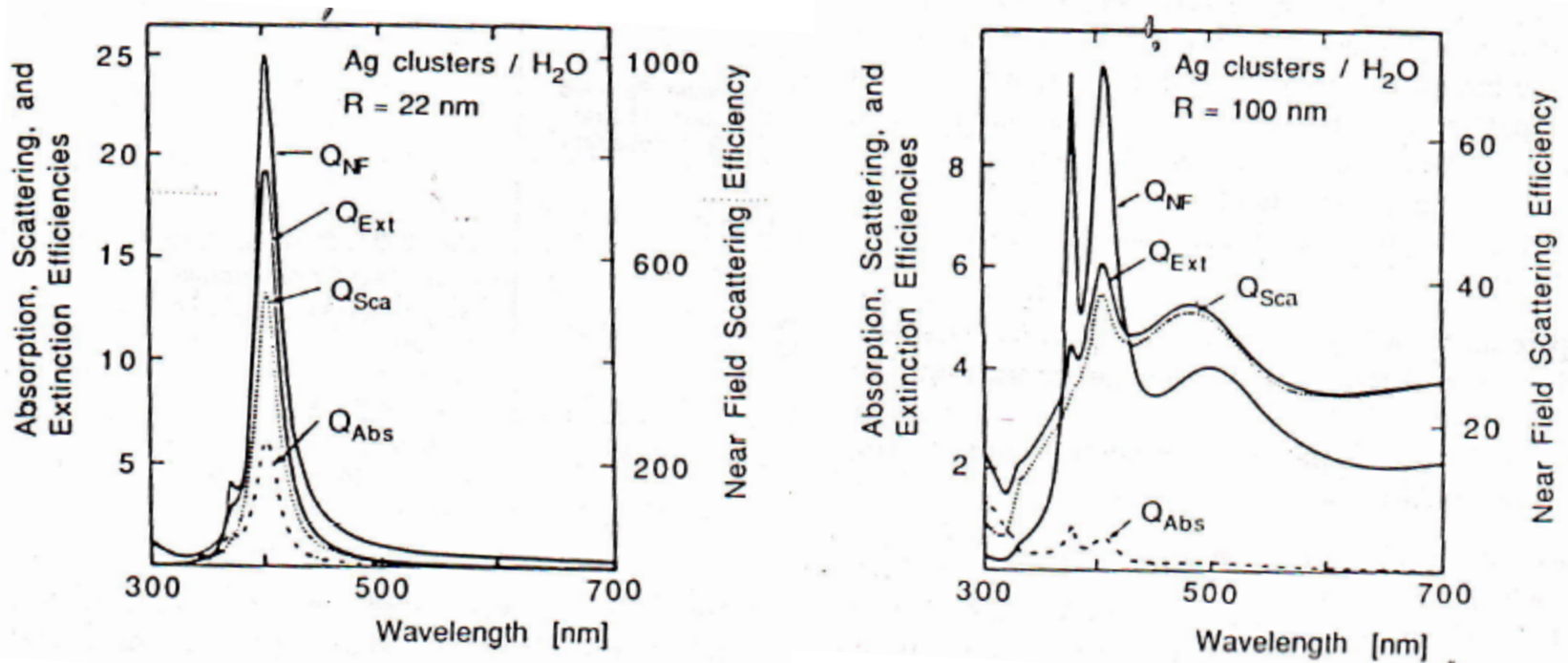


以银小球为例

先给出银的介电常数的实部和虚部，  
半径是30nm时，只有偶极共振被激发，  
半径是60nm时，四极共振也激发出来。

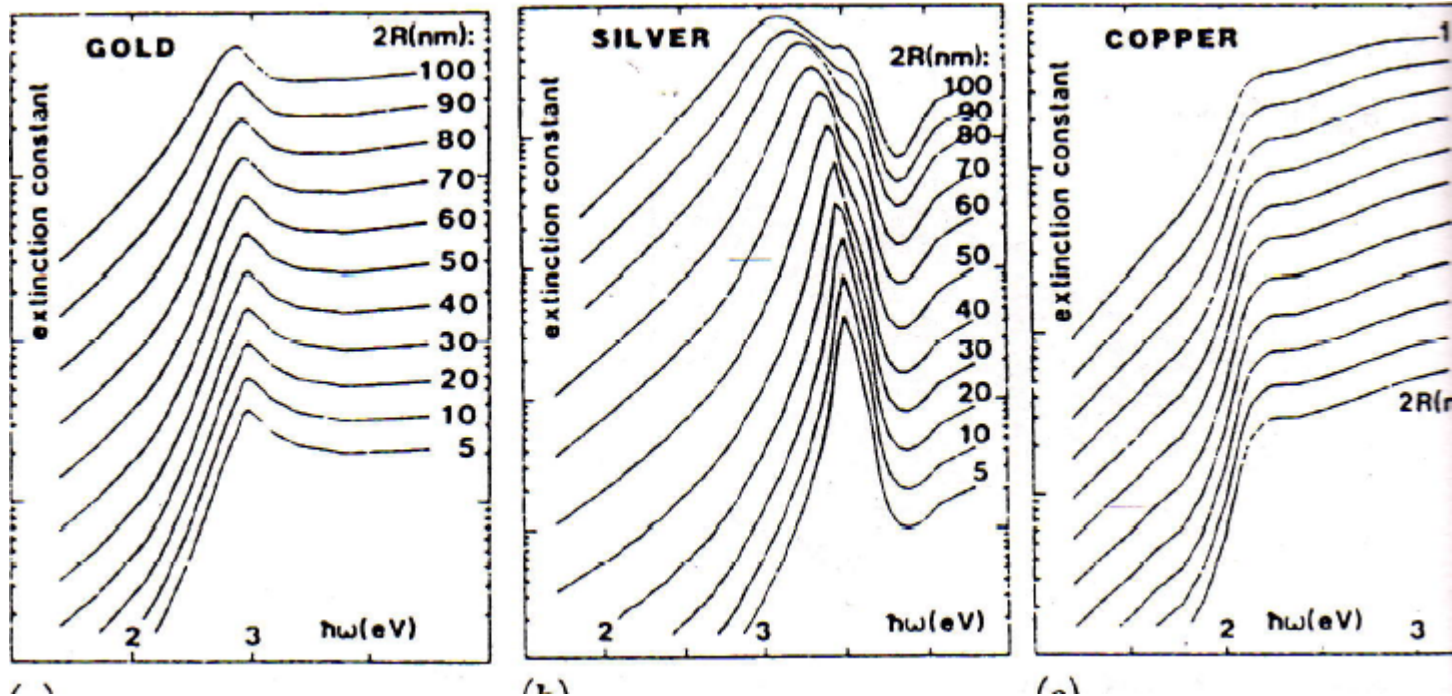
## 消光峰中吸收和散射部分对小球尺度大小的依赖

以银小球为例，在消光峰中，当尺度很小时，吸收所占比例较大，当尺度很大时，散射所占比例增大。其它金属材料和其它形状的纳米颗粒有同样性质。

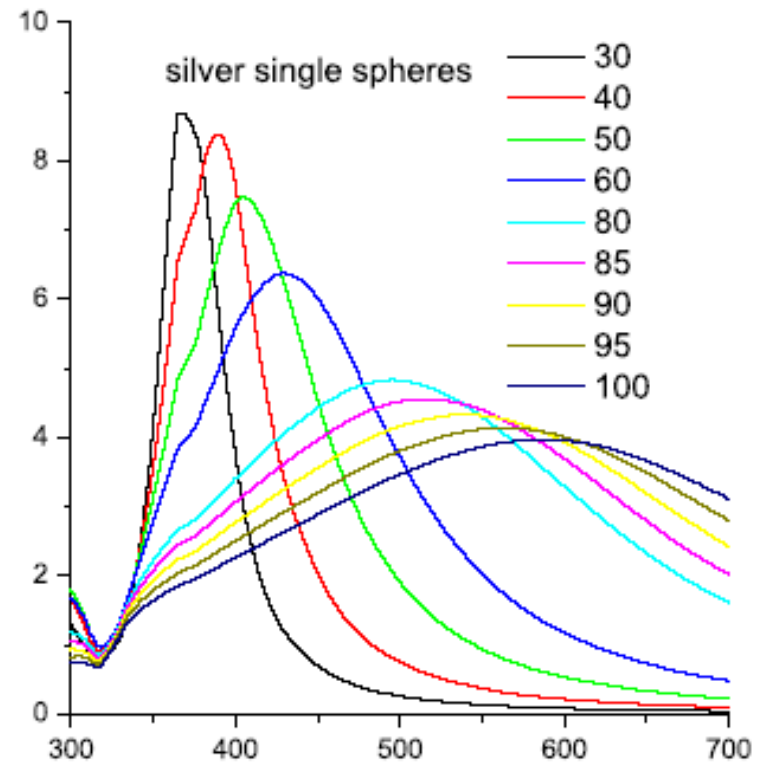
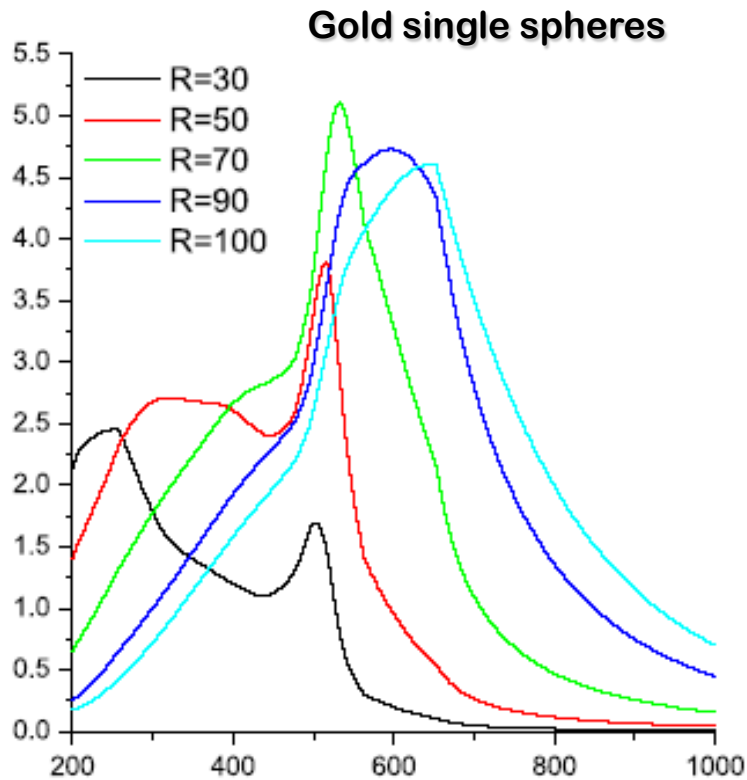


## 小球尺度变化对SPR的影响

随着金银铜小球尺度的增加，共振峰红移；  
介电常数的虚部越大，共振峰半宽越大；  
银的等离子体频率高于金的。



消光峰

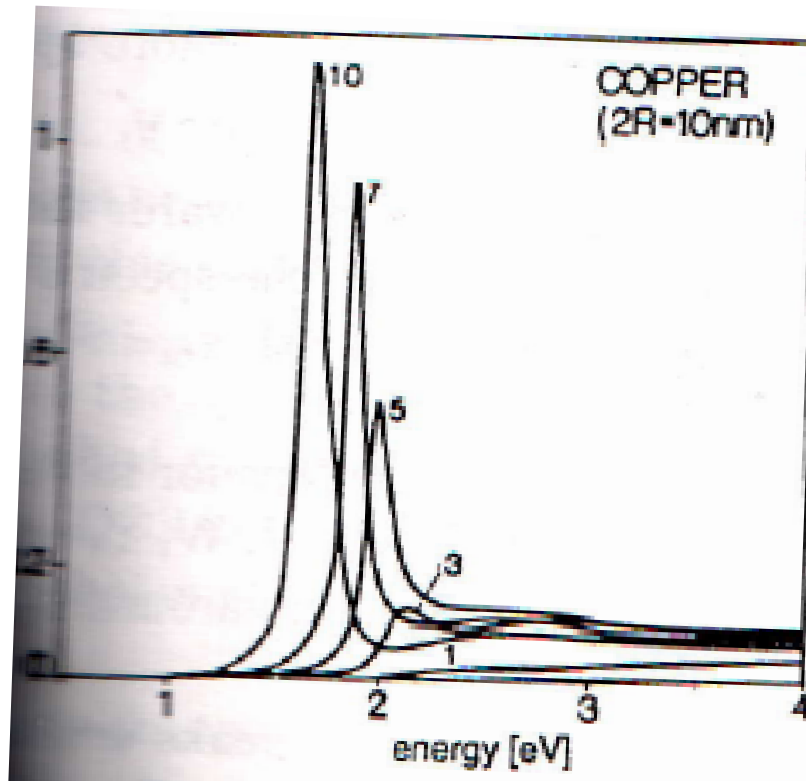


波长 ( nm )

同样的结论，只算了偶极部分的结果。

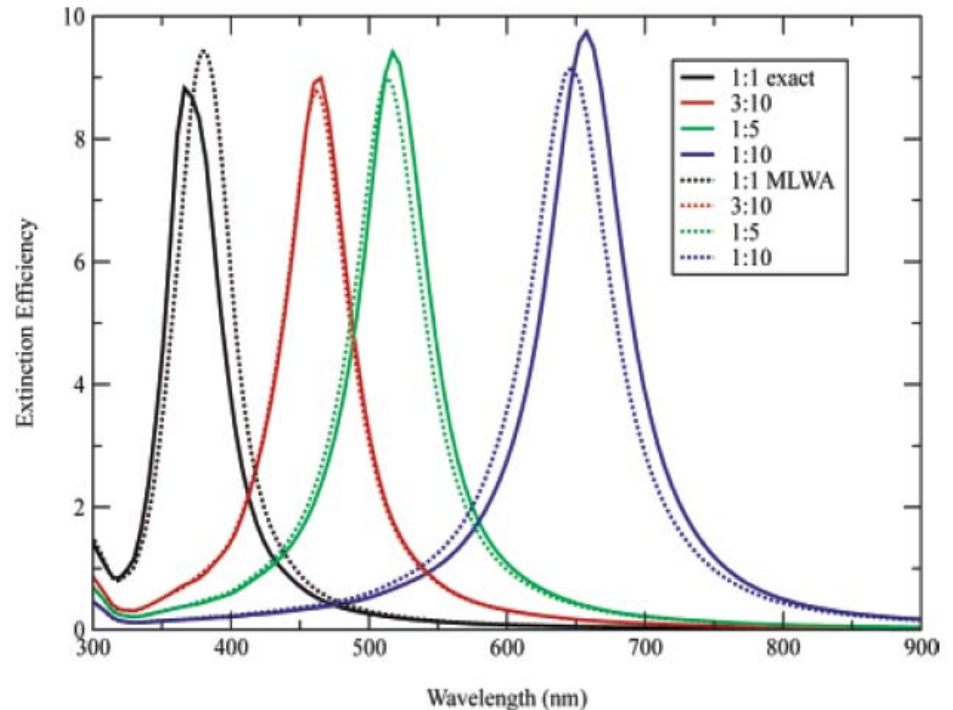
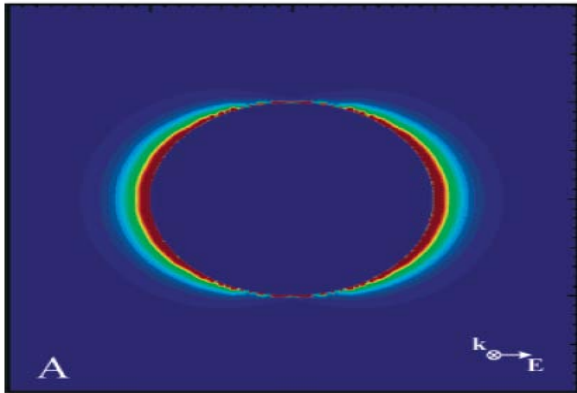
## 外界介电环境变化对SPR的影响

将铜小球放在介电常数不同的介质中，可以看到，随外界介电常数的增加，共振红移，并且强度变大。





# SPR of spheroids

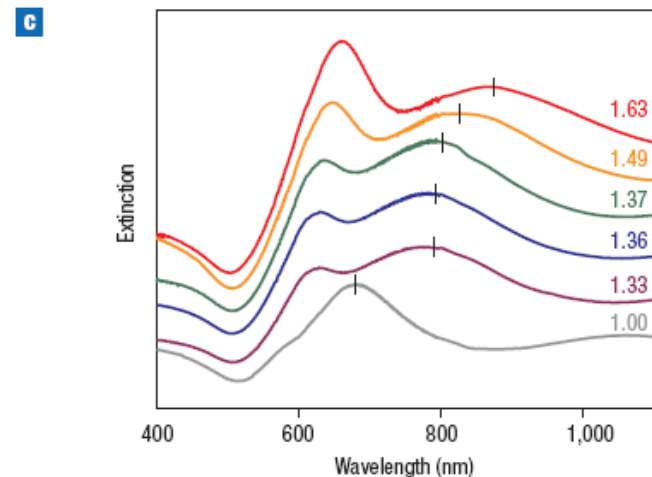
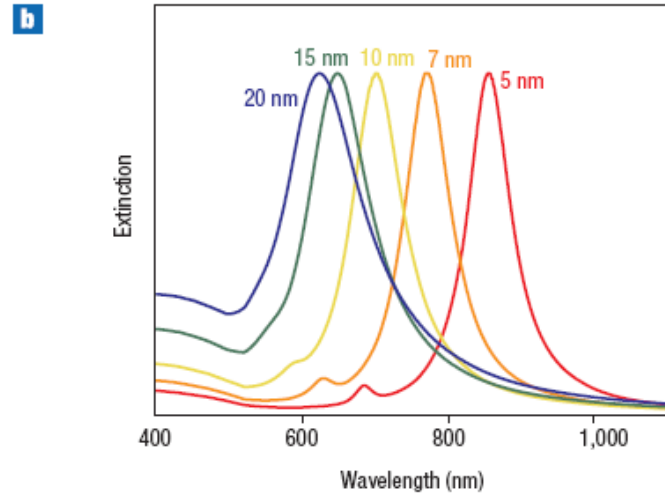
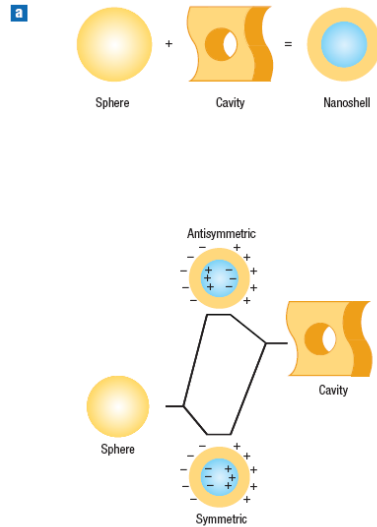


以银小椭球为例

其体积相当于半径 $30\text{nm}$ 的银小球，当长短轴比例增加时，共振峰红移。



## 2.2.3 SPR of metallic nanoshells

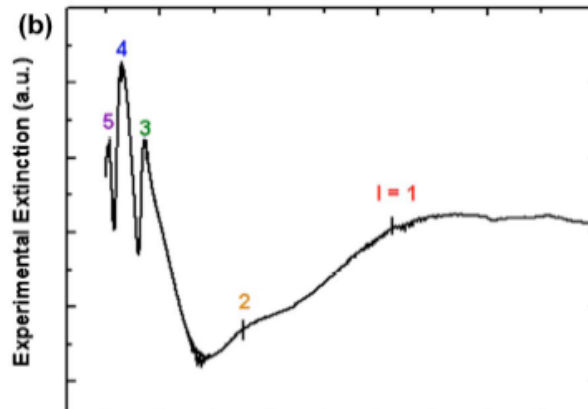
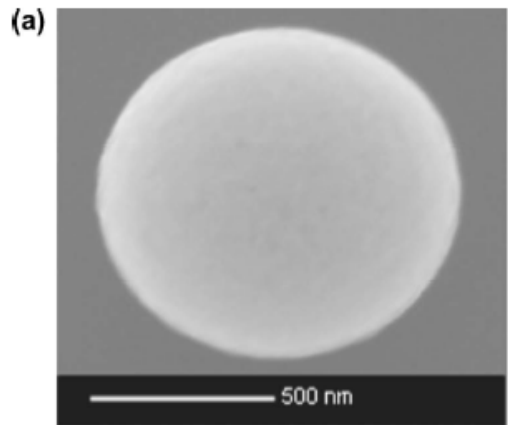


### Results:

Gold nanoshell , Silica nanocore

当球壳由厚变薄时，共振峰红移；  
当外界介电常数由小变大时，共振峰发生红移和变宽。

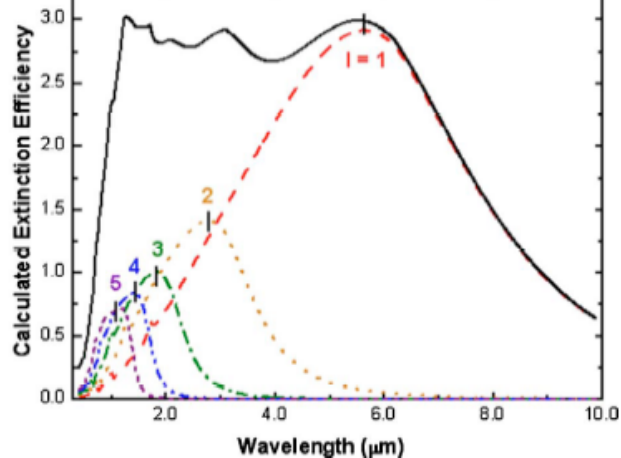
# 球壳中的多重共振



Experiment

(c)

Peak Positions (eV)		
$\ell$	Calculated	Experimental
1	0.22	0.17
2	0.44	0.37
3	0.68	0.72
4	0.88	0.95
5	1.05	1.17

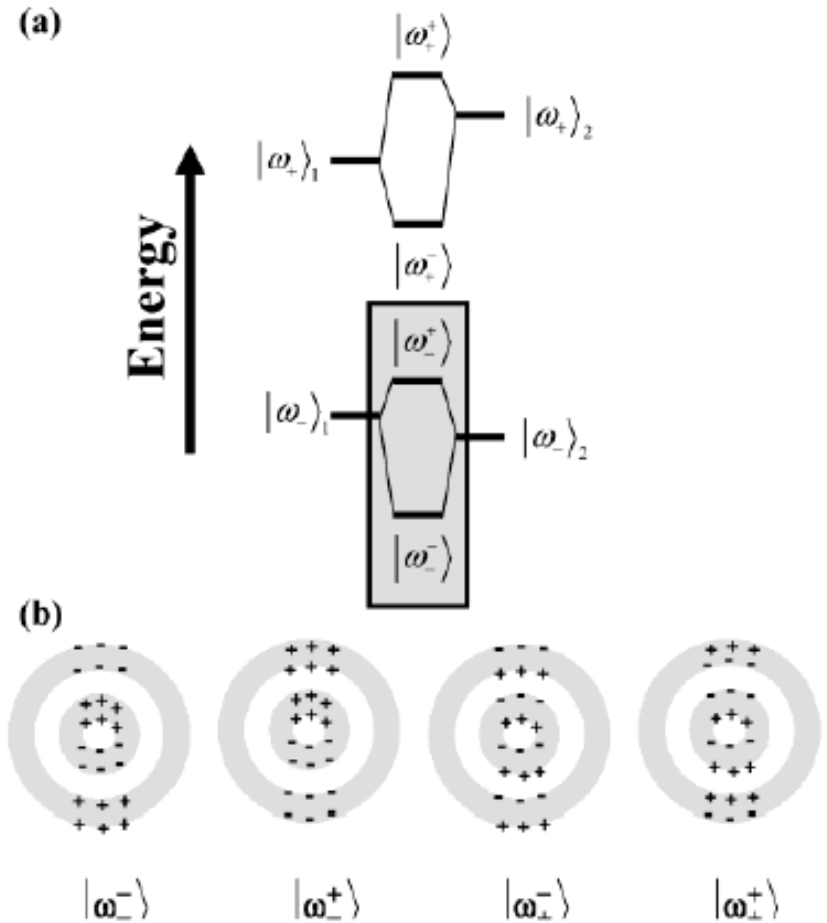
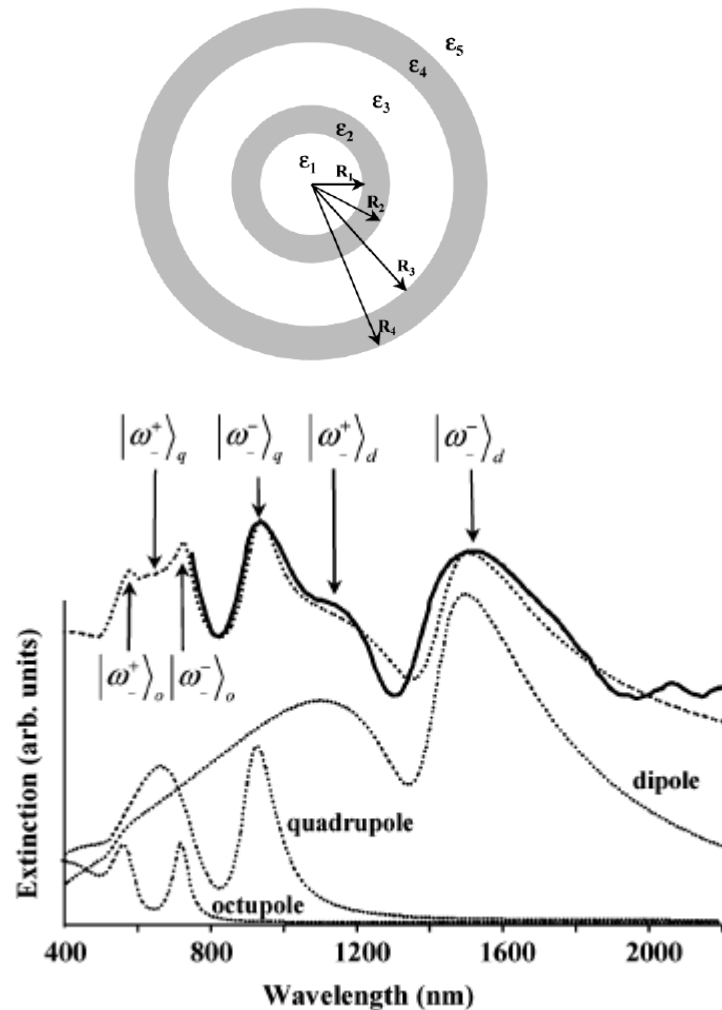


Theory

参数：silica core-Au shell,  $r_1/r_2=482\text{nm}/510\text{nm}$

可以看到，当纳米球壳变得远远超出准静态的范围后，多极共振的性质体现出来。

# 多层球壳共振的杂化耦合



通过电多极模式的耦合和杂化，多重共振出现。

# Summary

用两个可以精确求解的例子，阐述了SPP和SPR的概念及其相应的物理性质。

但是，绝大多数物理问题是不能精确求解的，只能用半解析方法和数值方法。下一章，我们来学习和了解这些方法。

