

第三章 介观光学的理论方法

由于介观体系的细微结构可以和波长相比拟，甚至比波长小得多，在处理此类问题时，**边界**尤为复杂，可解析求解的**两类特例**已不能满足许多实际问题的需要。

所以，目前发展出多种数值方法和理论方法，如：

纯数值计算：**有限时域差分 FDTD** **有限元方法 FEM**

电偶极近似的算法：**离散偶极近似 DDA**

耦合偶极子近似 CDA

周期性结构中常用算法：**多重散射MMS**和**平面波展开PWE**

处理不规则纳米结构：**格林函数方法 GFM**，

转移矩阵方法TMM

有限时域差分 (FDTD)

Finite Difference Time Domain

在电磁领域用的最广泛的纯数值算法 - popular
能算任意电磁波段，任意结构，任意介电常数 - powerful

研究物理问题的手段：实验、解析和数值计算

FDTD是纯数值算法，如格林函数和DDA都是半解析半数值的算法，所以FDTD的适用性更强。原理上说，FDTD须用更多的计算资源和计算时间。目前快速发展的计算机技术和计算方法可解决这一问题。

FDTD的计算结果需要清楚的头脑和物理思想去分析和提炼。

FDTD 的实质就是数值解满足边界条件的maxwell 方程。

从maxwell 方程出发：
$$\nabla \times E = -\partial B / \partial t \quad (1)$$

$$\nabla \times H = \partial D / \partial t + J \quad (2)$$

$$\nabla \cdot D = \rho$$

$$\nabla \cdot B = 0$$

and $D = \varepsilon E$

$$B = \mu H$$

加上初始和边条件的考虑后，只有 (1) , (2) 起作用

E 和 H 可写成以下形式：

$$\nabla \times E^{total} = -\mu \partial H^{total} / \partial t - \sigma * H^{total}$$

$$\nabla \times H^{total} = \varepsilon \partial E^{total} / \partial t + \sigma E^{total}$$

$$E^{total} \equiv E^{incident} + E^{scattered}$$

$$H^{total} \equiv H^{incident} + H^{scattered}$$

将 E 和 H 代入后得： $\nabla \times E^{inc} = -\mu_0 \partial H^{inc} / \partial t$

$$\nabla \times H^{inc} = \varepsilon_0 \partial E^{inc} / \partial t$$

和另一组方程

$$\frac{\partial H^{scat}}{\partial t} = -\frac{\sigma^*}{\mu} H^{scat} - \frac{\sigma^*}{\mu} H^{inc}$$

$$-\frac{(\mu - \mu_0)}{\mu} \frac{\partial H^{inc}}{\partial t} - \frac{1}{\mu} (\nabla \times E^{scat})$$

$$\frac{\partial E^{scat}}{\partial t} = -\frac{\sigma}{\varepsilon} E^{scat} - \frac{\sigma}{\varepsilon} E^{inc}$$

$$-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\varepsilon} \frac{\partial E^{inc}}{\partial t} - \frac{1}{\varepsilon} (\nabla \times H^{scat})$$

上页得到的方程就是数值求解的基础。

利用以下有限差分

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(x, t_2) - f(x, t_1)}{\Delta t} \approx \frac{f(x, t_2) - f(x, t_1)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_2, t) - f(x_1, t)}{\Delta x} \approx \frac{f(x_2, t) - f(x_1, t)}{\Delta x}$$

以及 E^{scat} 和 H^{scat} 间的关系

$$\frac{\partial E_x^{\text{scat}}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_z^{\text{scat}}}{\partial y} - \frac{\partial H_y^{\text{scat}}}{\partial z} \right), \quad E_y^{\text{scat}}, \quad E_y^{\text{scat}}$$

$$\frac{\partial H_x^{\text{scat}}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_z^{\text{scat}}}{\partial y} - \frac{\partial E_y^{\text{scat}}}{\partial z} \right), \quad H_y^{\text{scat}}, \quad H_y^{\text{scat}}$$

可以得到

$$\frac{E_x^{scat,n} - E_x^{scat,n-1}}{\Delta t} = \frac{1}{\epsilon_0} \left[\frac{\Delta H_z^{scat,n-\frac{1}{2}}}{\Delta y} - \frac{\Delta H_y^{scat,n-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right]$$

$$\frac{H_y^{scat,n+\frac{1}{2}} - H_y^{scat,n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\Delta E_z^{scat,n}}{\Delta x} - \frac{\Delta E_x^{scat,n}}{\Delta z} \right]$$

$$\Delta x \ll \lambda$$

下面就可以编程计算了，但是要求：

$$\Delta t \ll \frac{(\Delta x)}{\sqrt{3}c}$$

可以看到：整个过程几乎没有任何公式推导，将麻烦交给**算法**和**计算机**。原则上，可以解决任何maxwell框架内的问题。

目前已有几款商用及自由软件可选择：

XFDTD, Solution, Comsol(FEM), EastFDTD

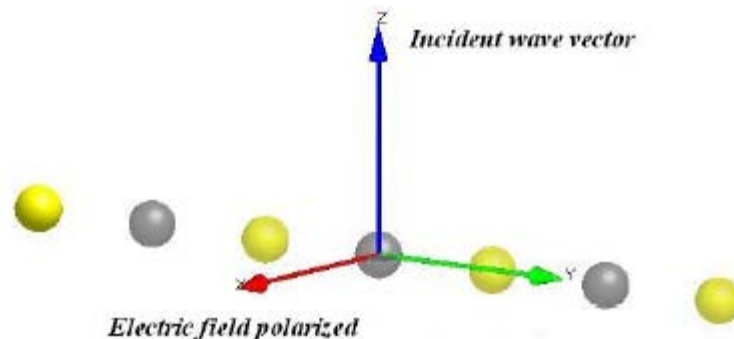
自由软件：**Meep**

CDA (Coupled dipole approximation)

偶极耦合近似

概述：将组成单元考虑成偶极子，组成单元之间的耦合也只考虑偶极作用。

适用范围：可以看成偶极子的纳米小颗粒或由其组成的阵列。颗粒的尺度要比波长小得多，以使小球的多级共振不会造成大的影响。颗粒之间距离也比较大（一般大于半个波长即可）。组成单元多是球形或椭球形，也可以是其它形状。



考虑一散射体系，包含多个组成单元，其位置和偶极极化率由 \mathbf{r}_i 和 α_i 表示，则极化强度可以表示为

$$P_i = \alpha_i \square E_{loc,i}$$

注意这里的 $E_{loc,i}$ 是包括入射光场和其他小球散射场的影响。所以，对于一给定的波长。

$$E_{loc,i} = E_{inc,i} + E_{dipole,i} = E_0 \exp(ik\square r_i) - \sum_{j=1, j \neq i}^N A_{ij} \square P_j$$

根据电动力学的知识，两个偶极子的耦合可以写成

$$A_{ij} \square P_j = k^2 e^{ikr_{ij}} \frac{r_{ij} \times (r_{ij} \times P_j)}{r_{ij}^3} + e^{ikr_{ij}} (1 - ikr_{ij}) \frac{r_{i,j}^2 P_j - 3r_{ij} (r_{ij} P_j)}{r_{ij}^5}$$

如果散射体系有N个组成颗粒，那么就有N个类似上面的线性方程。我们通过解一个自治的N阶线性方程组

$$\underline{A}'\underline{P} = \underline{E}$$

就可以得到每个颗粒的极化强度 P_i ，接着就可以计算散射体系的消光，吸收截面等物理量

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{inc,j}^* \cdot \mathbf{P}_j)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im} \left[\mathbf{P}_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \mathbf{P}_j^* \right] - \frac{2}{3} k^3 |\mathbf{P}_j|^2 \right\}$$

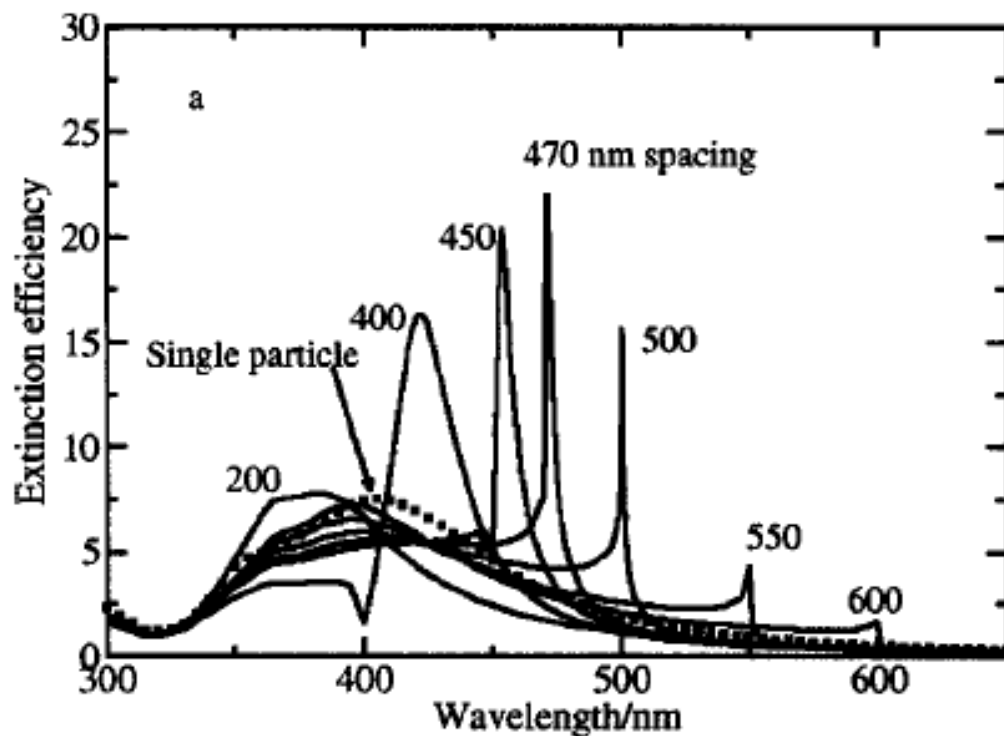
利用CDA方法，并不要求组成颗粒一定是球形，只要考虑偶极和偶极耦合反应体系的主要物理性质时，都可以使用。最简单的是小球，其偶极极化率可以由Mie理论中的展开系数直接求出来：

$$\alpha_{dipole} = \frac{3a_1}{2k^3}$$

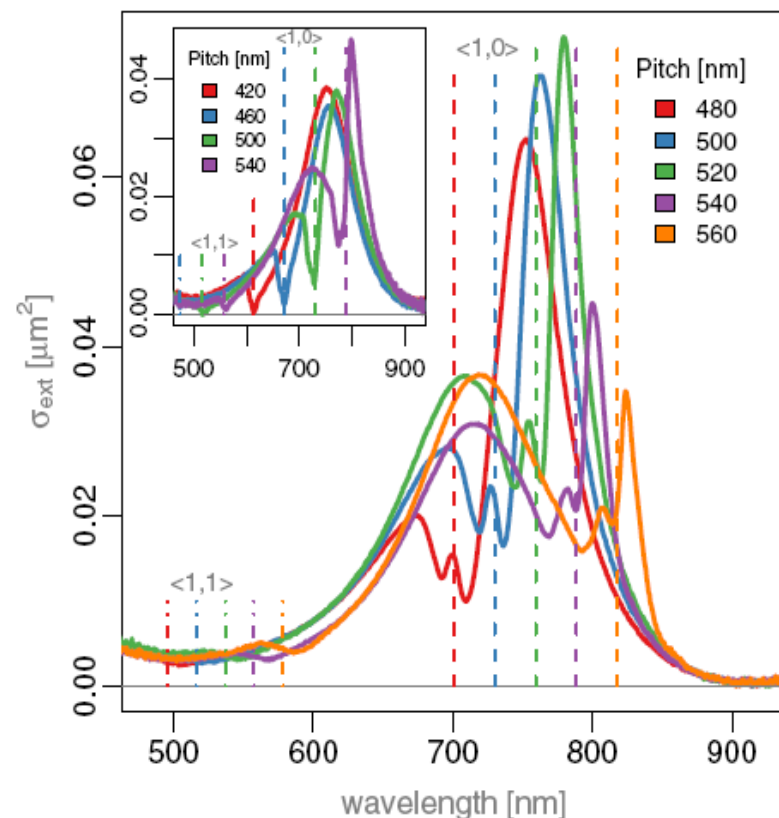
而对于**其他形状**的偶极极化率，则需要建立近似模型甚至数值方法求出了

几何共振 (Geometric resonances)

几何共振: 在周期性金属结构中，衍射极与**SPR**互相激励，互相增强，形成一种特殊的等离激元共振-几何共振



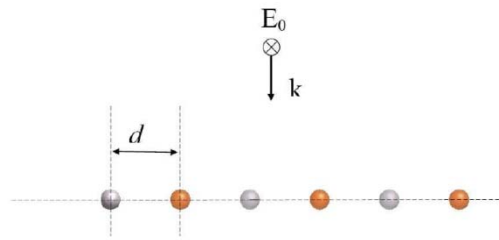
理论计算: 一维银纳米小球链, $R=50$ nm



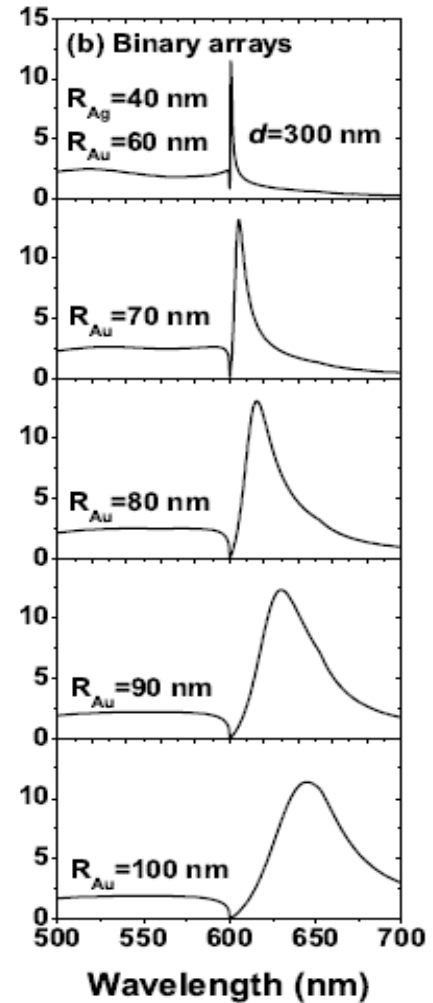
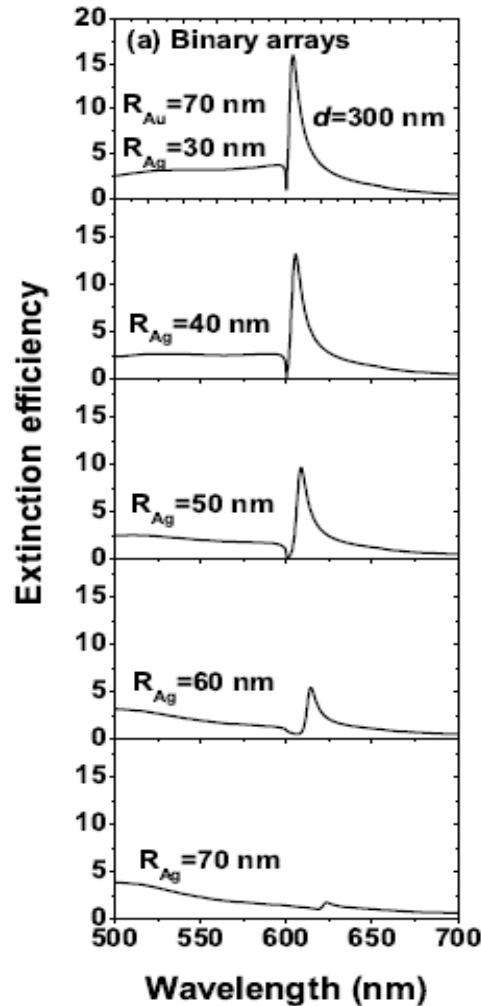
实验: 二维金的椭球阵列

1. Zou, Janel, and Schatz, J. Chem. Phys., 120, 10871 (2004)
2. Baptiste Auguie* and William L. Barnes. PRL 101, 143902 (2008)

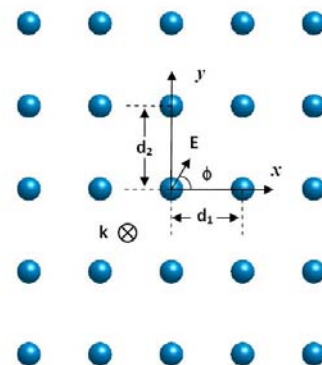
金/银纳米颗粒阵列中极窄几何共振的调节



我们推广了耦合偶极方法，使之可以高效、准确地计算二元金银纳米颗粒阵列的光学性质。二元纳米颗粒阵列呈现新的几何共振。此几何共振的强度，宽度，**Fano**线型，都可以通过改变阵列的几何参数进行有效的调节。

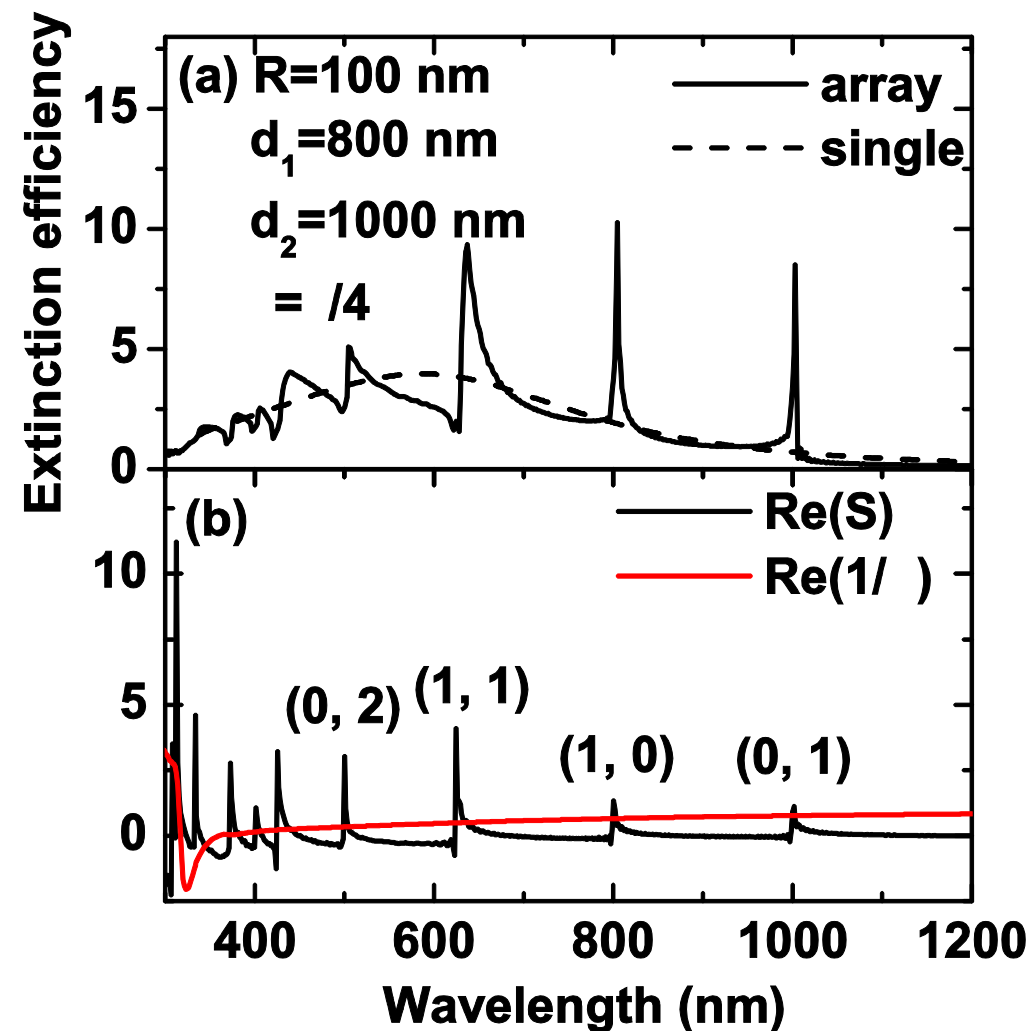


阵列的多重几何共振用于波分复用

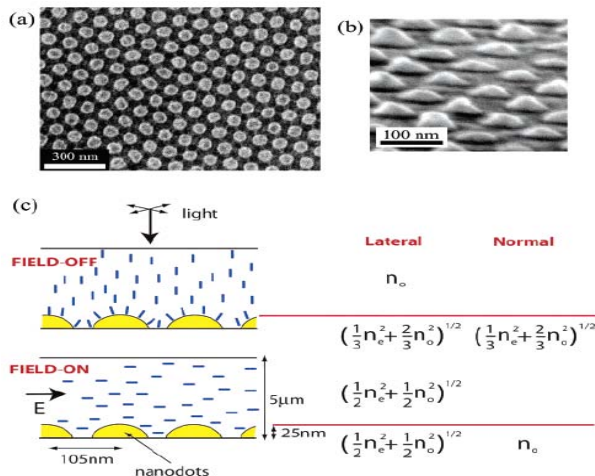


各个衍射极，如果落在**SPR**的光谱范围之内，均能激发出较强的几何共振。

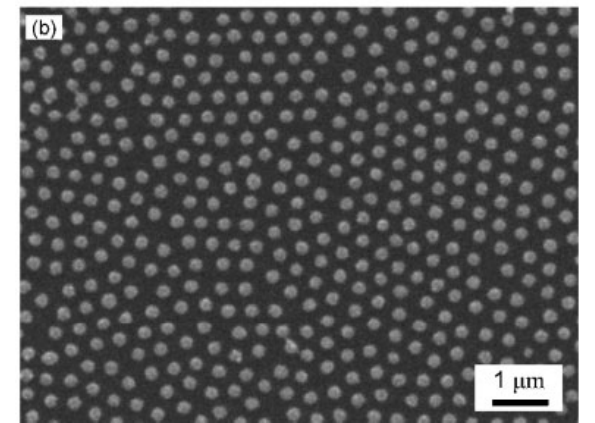
多重几何共振特点：
强度较大：大于**SPR**
线宽很窄：一般为几个纳米



液晶中几何共振的调节及控制

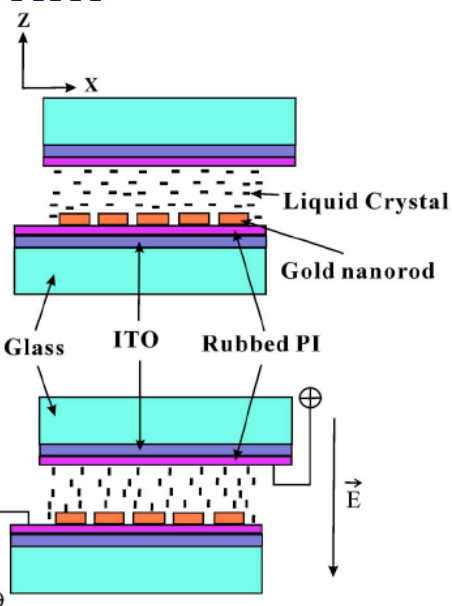


纳米盘+LC，调节范围~30 nm



纳米颗粒+LC，调节范围<10 nm

nm

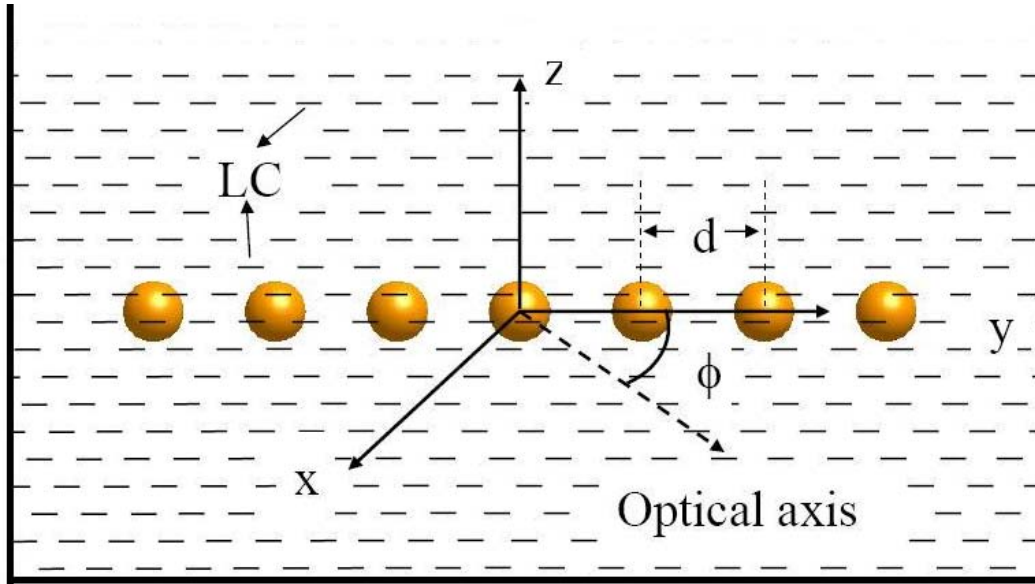


纳米棒+LC，调节范围5-25 nm

在已有的工作中，研究的都是局域表面等离激元的调节 (LSPR)，调节范围最多不超过40 nm。我们用阵列的几何共振，可以很容易达到100 nm。

P. A. Kossyrev et al, Nano Lett. 5, 1978 (2005).
 K. C. Chu et al, Appl. Phys. Lett. 89, 103107 (2006).
 V. K. S. Hsiao et al, Adv. Mater. 20, 3528 (2008).

液晶中的纳米金球阵列



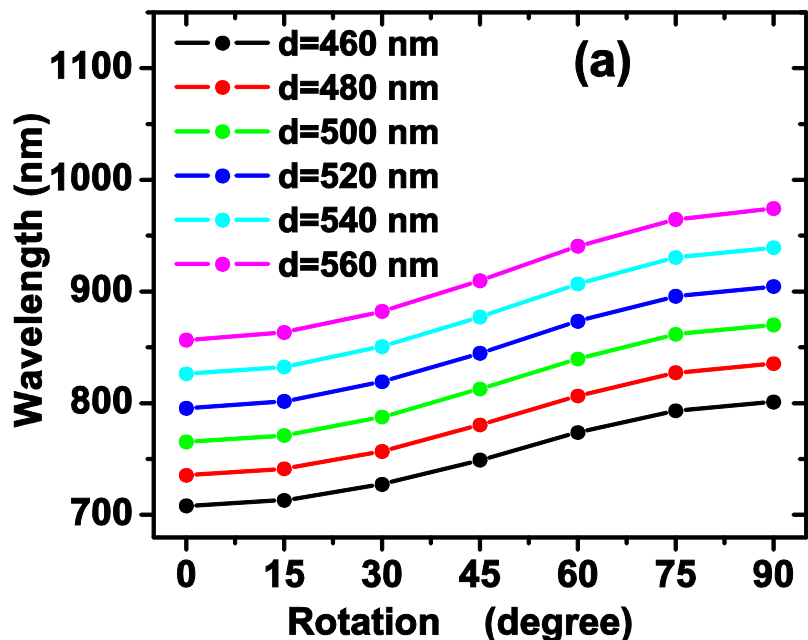
沿着轴向传播的散射光所感受的折射率：

$$n_{GR} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \phi + n_o^2 \sin^2 \phi}}$$

结构简单：浸在向列型液晶中的金纳米小球一维阵列。

调节原理：几何共振波长大致等于相邻小球之间的**轴向光程差**，我们通过改变液晶的光轴方向改变阵列**轴向折射率**，从而调节几何共振。

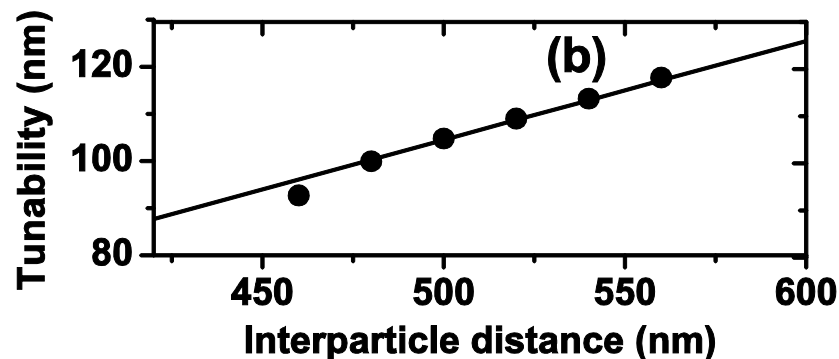
调节范围与阵列周期成正比



调节范围与阵列周期成正比:

$$\Delta\lambda = \Delta n \cdot d,$$

阵列的周期为**460-560 nm**范围内时, 调节范围为**92.7-111.7 nm**。



另外: 我们还可以选用双折射较大的液晶实现更大的调节范围。

DDA (Discrete dipole approximation)

离散偶极子近似

概述：把不规则的连续散射体分为有限个数的小单元，每个小单元在局域电场的作用下产生一个偶极极化强度。再考虑单元之间的偶极耦合。从尺度的概念理解DDA和CDA的联系和不同。

适用范围：可计算各种几何形状散射体的性质，对其尺度没有原则上的要求

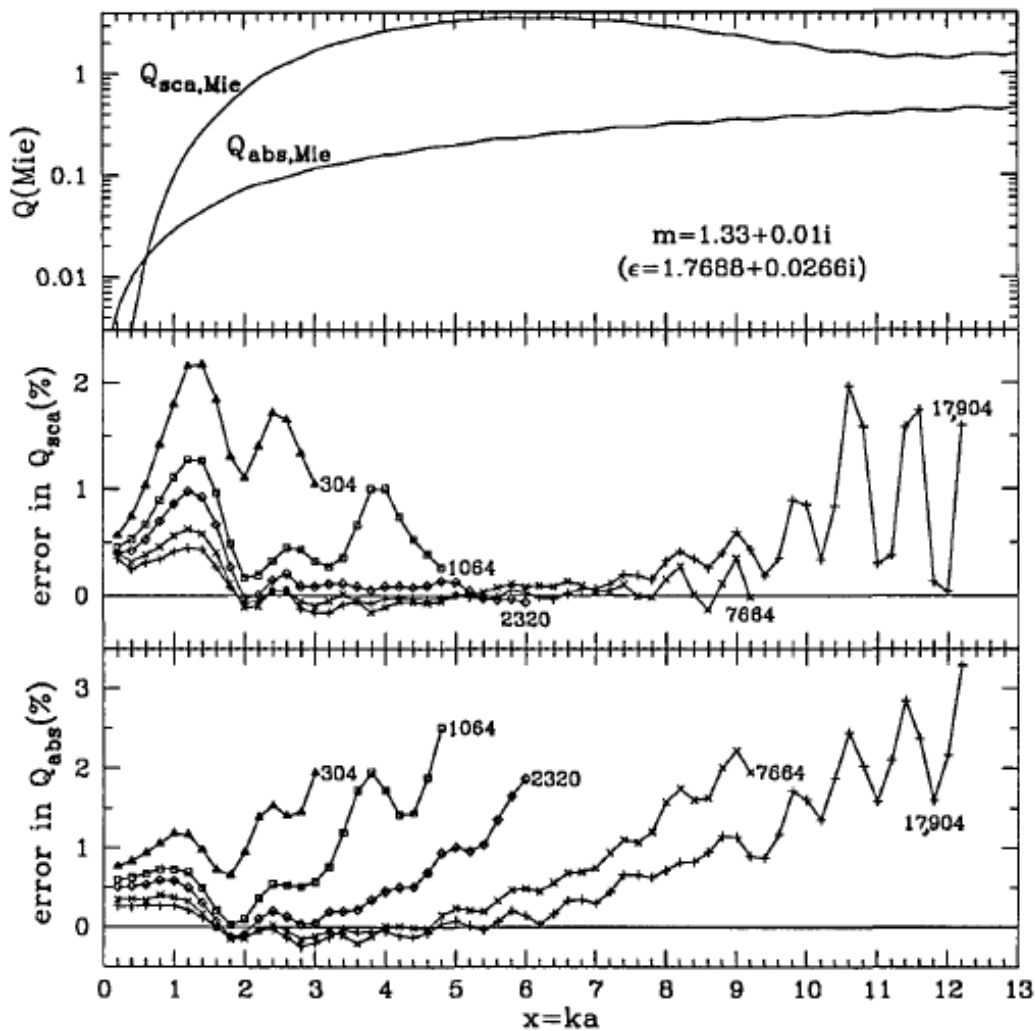
DDA的大部分推导与CDA是相同的，**唯一不同的是CDA中的单元是原本的组成单元，其极化率可以由Mie理论等直接求出，而DDA中的单元是我们划分的，每个单元的极化率得采取特殊的近似**

最简单的是Purcell等人采用的 Clausius-Mossotti polarizabilities:

$$\alpha_j^{CM} \text{ dipole} = \frac{3d^3}{4\pi} \frac{\epsilon_j - 1}{\epsilon_j + 2}$$

这里的d是所分正方体单元格的线度，而 ϵ_j 则是此处的介电常数。这种近似在在所分单元格无限小时是精确的，而一般情况下，**有很多种修正模型。**

DDA的准确度直接与单元格划分的大小相关，当单元格较小时，DDA方法还是很准确的

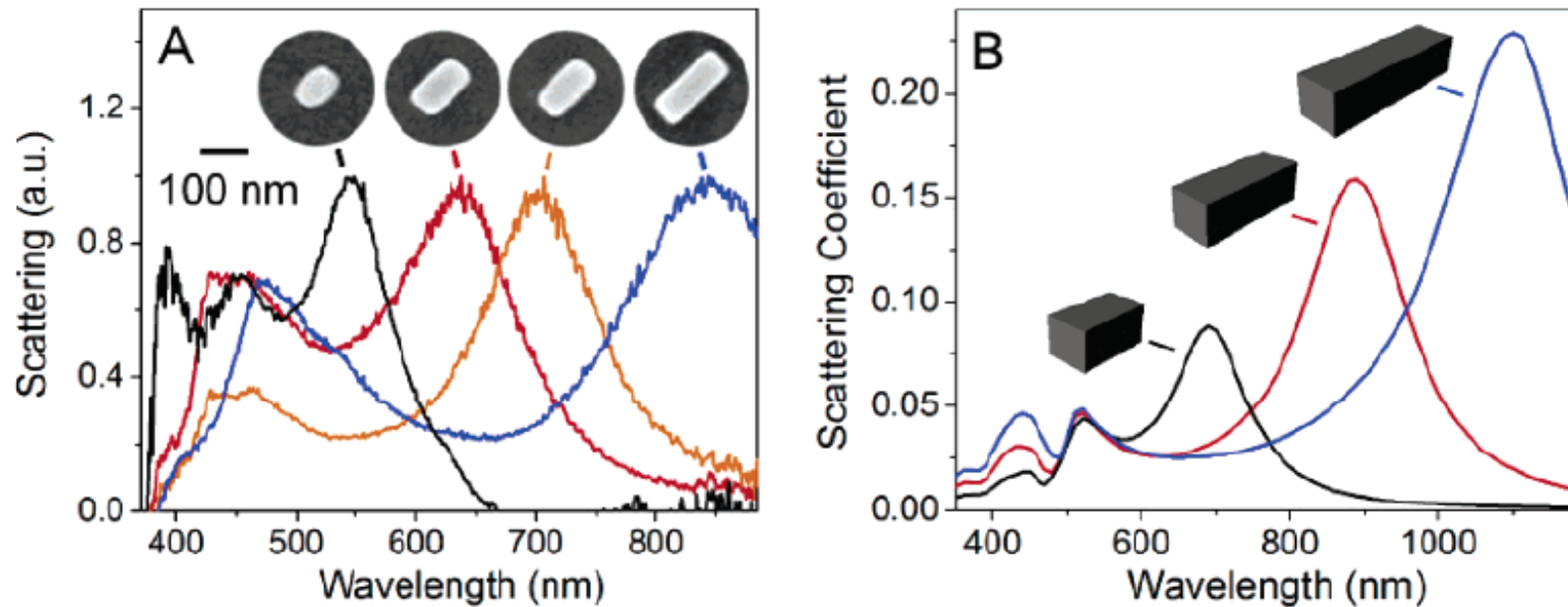


左图是复折射率为 $1.33+0.01i$ 的小球的散射，吸收谱。DDA与Mie理论的比较。

可以看出：

1. 相同半径下，划分的单元格数越多，误差越小
2. 只要划分的单元格数足够多。即使小球半径为波长的2倍，误差也才3%

DDA方法中，单元格一般都划分为正方体，所以DDA计算方形结构时非常方便。



图B是长度分别为100，150，200nm，宽度和高度分别为55，50 nm的 nanobars的散射谱。图A中相同颜色对应为其实验结果。两者的差异是因为制备的并非完美的nanobars

TMM (Transition matrix method)

转移矩阵方法

概述：将入射光和散射光分别用矢量球谐函数展开。这两套展开系数由一个转移矩阵联系。通过边界条件可以求出转移矩阵。进而求解散射系统的其它光学性质。

适用范围：原则上适用于任何形状，任何尺度的系统。但是如果形状过于奇异，尺度太大。计算量会迅速增加导致不可解。

TMM的特点：一般说来计算量比较大。对于有对称性的结构，计算有很多简化。而对于不同对称性的几何结构，很多人发展出了很多简化方法（下面介绍最一般情况）。

考虑一平面入射光

$$\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^{\text{inc}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}}$$

经过一任意散射体系后，入射光和散射光都可以被展开为

$$\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[a_{mn} \mathbf{M}_{mn}^{(1)}(k_1 \mathbf{r}) + b_{mn} \mathbf{N}_{mn}^{(1)}(k_1 \mathbf{r}) \right]$$

$$\mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[p_{mn} \mathbf{M}_{mn}^{(3)}(k_1 \mathbf{r}) + q_{mn} \mathbf{N}_{mn}^{(3)}(k_1 \mathbf{r}) \right] \quad r > R$$

k_1 是周围介质中的波数， R 是包含整个散射体的一个假想球体的半径。式中的上标表示第一类和第三类矢量球谐函数

入射光的展开系数可以简单求出。而根据麦克斯韦方程的线性特点，散射光的展开系数和入射光展开系数有一个线性关系，这样就可以定义一个转移矩阵 (T-matrix)

$$P_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left[T_{mn \ m'n'}^{11} a_{m'n'} + T_{mn \ m'n'}^{12} b_{m'n'} \right]$$

$$Q_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left[T_{mn \ m'n'}^{21} a_{m'n'} + T_{mn \ m'n'}^{22} b_{m'n'} \right]$$

可以紧凑地表示为

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{T}^{11} & \mathbf{T}^{12} \\ \mathbf{T}^{21} & \mathbf{T}^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}$$

如果能求出T-matrix，那么散射光的展开系数就可以求出来

求转移矩阵是TMM方法中最关键的也是最难的一步。对于不同对称性的几何体，有各种相对简便的方法，这里只介绍最一般的方法：EBCM (Extended boundary condition method)

散射体内部的电磁场也可以做如下展开

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left[c_{m'n'} \mathbf{M}_{m'n'}^{(1)}(k_2 \mathbf{r}) + d_{m'n'} \mathbf{N}_{m'n'}^{(1)}(k_2 \mathbf{r}) \right]$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{k_2}{i\omega\mu_0} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left[d_{m'n'} \mathbf{M}_{m'n'}^{(1)}(k_2 \mathbf{r}) + c_{m'n'} \mathbf{N}_{m'n'}^{(1)}(k_2 \mathbf{r}) \right]$$

边界条件要求电场和磁场在切线方向上连续

$$\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{E}_+(\mathbf{r}) = \mathbf{n} \times \mathbf{E}_-(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{H}_+(\mathbf{r}) = \mathbf{n} \times \mathbf{H}_-(\mathbf{r})$$

上述边界条件要求入射光的展开系数和散射光的展开系数都与散射体内部电磁场的展开系数有一个线性关系

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \mathbf{Q} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q^{11} & Q^{12} \\ Q^{21} & Q^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = -R_g \mathbf{Q} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_g Q^{11} & R_g Q^{12} \\ R_g Q^{21} & R_g Q^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix}$$

这里的矩阵Q和R_gQ的元素都可以通过对于散射体的面积分求出，比如：

$$Q_{mnm'n'}^{11} = -ik_1 k_2 J_{mnm'n'}^{21} - ik_1^2 J_{mnm'n'}^{21}$$

$$J_{mnm'n'}^{12} = (-1)^m \int_S dS \hat{\mathbf{n}} \cdot \left[\mathbf{M}_{m'n'}^{(1)}(k_2 r, \mathcal{G}, \varphi) \times \mathbf{M}_{-mn}^{(1)}(k_1 r, \mathcal{G}, \varphi) \right]$$

比较上面的式子，可以最终求出转移矩阵T

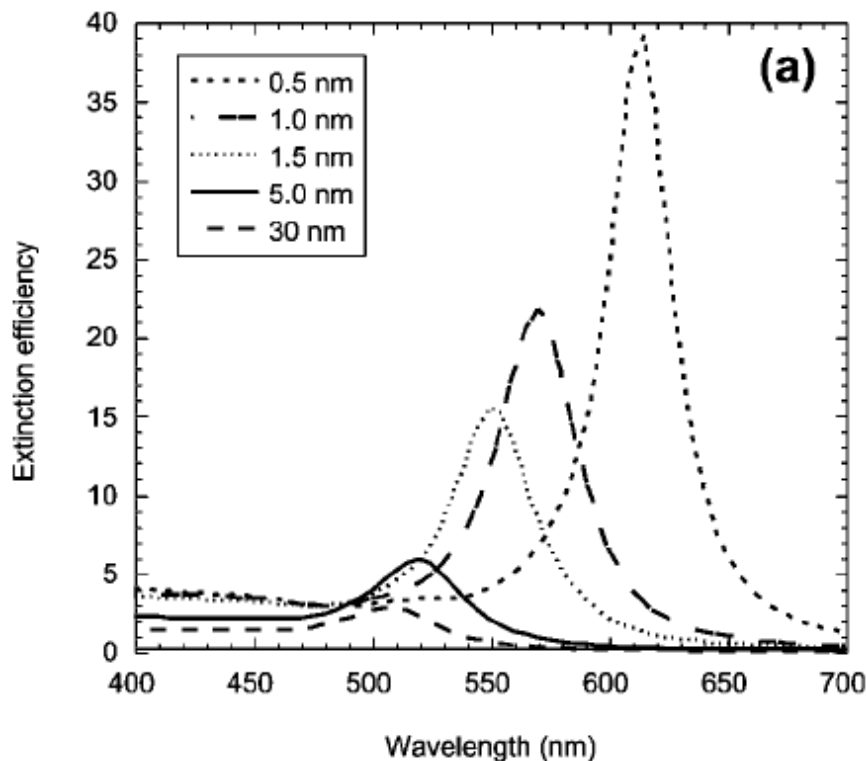
$$\mathbf{T}(P) = -(\mathbf{RgQ})\mathbf{Q}^{-1}$$

再通过T矩阵求出散射光的展开系数，则散射结构的一系列性质就可以求出来了，比如：

$$C_{ext} = \frac{1}{k_1^2 |\mathbf{E}_0^{inc}|^2} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \operatorname{Im}(a_{mn} (p_{mn})^* + b_{mn} (q_{mn})^*)$$

$$C_{sca} = \frac{1}{k_1^2 |\mathbf{E}_0^{inc}|^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \operatorname{Im}(|p_{mn}|^2 + |q_{mn}|^2)$$

例：研究小球链时，如果小球之间的距离很小，就不能用前面的CDA方法了，因为小球之间的耦合不能再看成偶极子的耦合。这个时候，TMM方法是很好的选择



不同周期下的一维银小球链的消光谱（链包含150个直径为15 nm的银小球，入射光垂直于链，偏振沿着链的方向）

随着距离的减小，近场耦合的增强，共振红移。



格林函数方法

格林并矢方法

通过引入格林并矢，解决不规则亚波长结构中的近场问题，除了格林并矢对角元项中的奇点问题，没有任何近似。因为考虑了多极散射，计算精度较高。计算电磁场后，给出吸收、散射和消光峰等。

An incident light $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})e^{i\omega t}$ impinges on the following system, the scattering field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ is a solution of the wave equation:

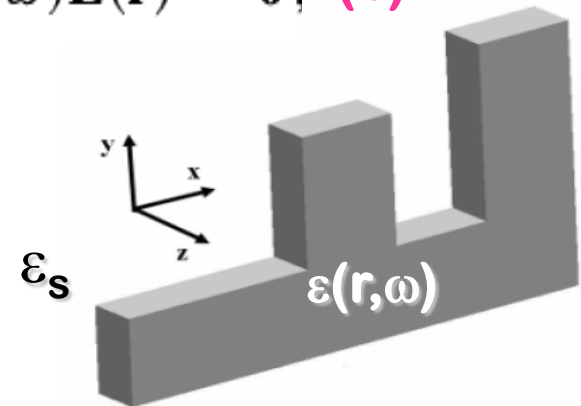
$$-\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k^2 \varepsilon_r(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k^2 \varepsilon_s(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}, \quad (1)$$

With $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_r(\omega) + \varepsilon_s(\mathbf{r}, \omega)$.

In the scattering: $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$

out the scattering: ε_r

In $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, $e^{i\omega t}$ is cancelled.



Introducing the operators

$$L = -\nabla \times \nabla \times \quad e_r = k^2 \varepsilon_r(\omega) \quad e_s = k^2 \varepsilon_s(\omega)$$

Eq.(1) can be rewritten as

$$(\mathbf{L} + \mathbf{e}_r + \mathbf{e}_s)\mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (2)$$

and $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$ satisfies

$$(\mathbf{L} + \mathbf{e}_r)\mathbf{E}^0 = \mathbf{0} \quad (3)$$

The Green's tensor \mathbf{G}^0 associated with the reference is

$$(\mathbf{L} + \mathbf{e}_r)\mathbf{G}^0 = \mathbf{1} \quad (4)$$

$$\longrightarrow G^0 = (L + e_r)^{-1}$$

The Green's tensor \mathbf{G} associated with the complete system is

$$(\mathbf{L} + \mathbf{e}_r + \mathbf{e}_s)\mathbf{G} = \mathbf{1} \quad (5)$$

$$\longrightarrow G = (L + e_r + e_s)^{-1}$$

If (2) = (3) , then

$$\begin{aligned}
 (L + e_r + e_s)E &= (L + e_r)E^0 \\
 \Rightarrow G^{-1}E &= (G^o)^{-1}E^0 \\
 \Rightarrow GG^{-1}E &= G(G^o)^{-1}E^0 \\
 \Rightarrow E &= G(L + e_r + e_s - e_s)E^0 \\
 \Rightarrow E &= (I - Ge_s)E^0
 \end{aligned}$$

In the r-representation

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - k^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \varepsilon_s(\mathbf{r}', \omega)] \cdot \mathbf{E}^0(\mathbf{r}') \quad (6)$$

Finally, we get Lippmann-Schwinger equation

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - k^2 \int d\mathbf{r}' \mathbf{G}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \varepsilon_s(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (7)$$

This is the main results of Green's tensor method

几点说明或解释：

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - k^2 \int d\mathbf{r}' \mathbf{G}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \varepsilon_s(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (7)$$

(1) 从上式可以看出，散射体内或散射体外任何一点的电场可以用**散射体内格林并矢**和**散射体内电场**求积后的叠加来表示，大大简化了纳米散射体中电磁散射的复杂边界问题。

(2) 通常的解法是先自洽解出散射体内的电场，然后代入上式得到空间任何一点的电场，包括近场和远场。这里可以是金属或介质。

(3) 原则上说，知道电场后可以计算消光、吸收和散射。但在实际纳米金属结构应用中，通常只给出散射体内吸收峰或者散射峰去代表表面等离激元共振 (SPR)。

关于G和G⁰的说明：

这里G⁰是3D系统的Green's tensor：

$$\mathbf{G}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = - \left(\mathbf{1} - \frac{1 - ik_r R}{k_r^2 R^2} \mathbf{1} - \frac{-3 + 3ik_r R + k_r^2 R^2}{k_r^2 R^4} \mathbf{R} \mathbf{R} \right) \frac{\exp[ik_r R]}{4\pi R}, \quad (8)$$

where $R = |\mathbf{R}| = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ and $k_r^2 = \epsilon_r(\omega)k^2$.

(1) 可以看到，G⁰包含了电多极的成分，比偶极近似精确。

(2) 在r=r'时，G⁰存在奇点问题。通常的处理方法是在一个R=0小区域内用积分，直接给出积分值即可。具体可参考以下文献。

(3) 需要指出的是，这里奇点的存在是格林并矢方法中唯一的近似。

通过简单的推导，可得到 \mathbf{G}^0 和 \mathbf{G} 的关系：

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^0 - \mathbf{G}^0 \mathbf{e}_s \mathbf{G}$$

(1) 电场的表达方式有两种，在(6)中用 \mathbf{G} 表达，在(7)中用 \mathbf{G}^0 表达。

(2) 在计算和自发辐射相关的问题时需要计算 \mathbf{G} ，以下递推公式巧妙避过解线性方程组中的大矩阵问题。

$$\mathbf{G}_{i,j} = \mathbf{G}_{i,j}^0 - k^2 \sum_{p=1}^N \mathbf{G}_{i,p}^0 \boldsymbol{\varepsilon}_p^s \cdot \mathbf{G}_{p,j} \Delta_p,$$

$$\mathbf{G}_{i,j}^m = \mathbf{G}_{i,j}^{m-1} - k^2 \mathbf{G}_{i,m}^{m-1} \boldsymbol{\varepsilon}_m^s \cdot \mathbf{G}_{m,j}^m \Delta_m.$$

具体计算实例：

计算中通常所用的mesh是 $\lambda/100$ 到 $\lambda/50$ 。对应到光波段，所用网格大小通常是5nm到15nm。对于格林函数来说，网格太大或太小计算都不是太精确。

以下是一个不规则纳米散射体的近场计算结果

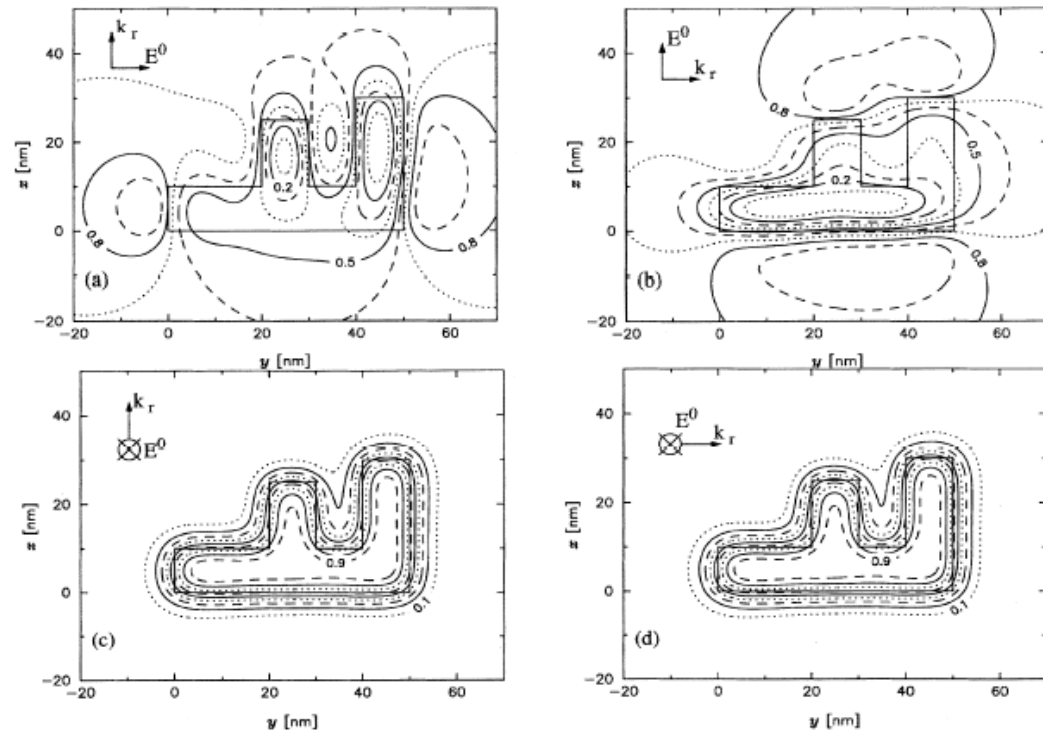
3D letter F

$\epsilon_s=2.25, \epsilon_r=1.0$

$\lambda=633 \text{ nm}$

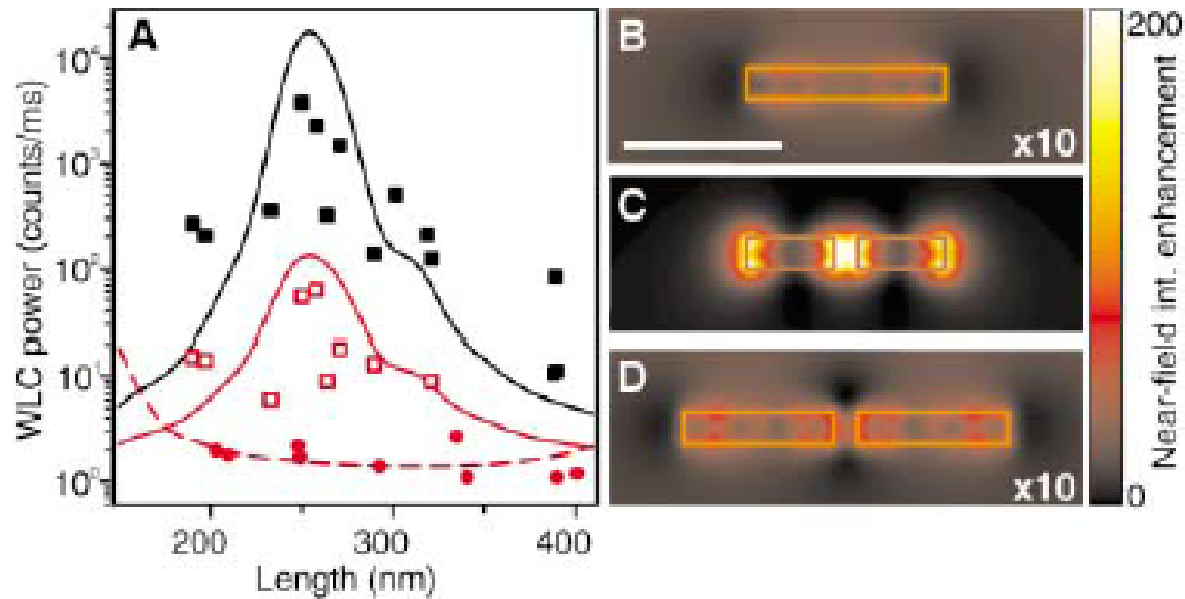
Size: $7.5 \times 30 \times 50 \text{ nm}^3$

Position: 5nm away



具体应用实例：

Optical nanoantenna 中理论计算用的就是GTM



Au nano strips

$\lambda=833$ nm

Size:250*40*45 nm³

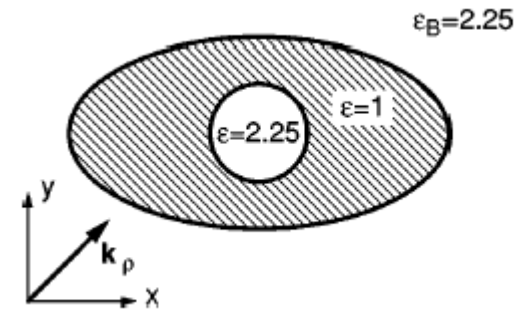
将格林并矢方法延展到 $\epsilon_B \neq 1$ 的情形

Lippmann-Schwinger equation is changed as

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) + \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{G}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot k_0^2 \Delta \epsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}').$$

Where $\Delta \epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_B$:

$$\mathbf{G}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\mathbf{1} + \frac{ik_B R - 1}{k_B^2 R^2} \mathbf{1} + \frac{3 - 3ik_B R - k_B^2 R^2}{k_B^2 R^4} \mathbf{RR} \right) \frac{\exp(ik_B R)}{4\pi R}.$$



还有其中奇点的处理也要格外小心。

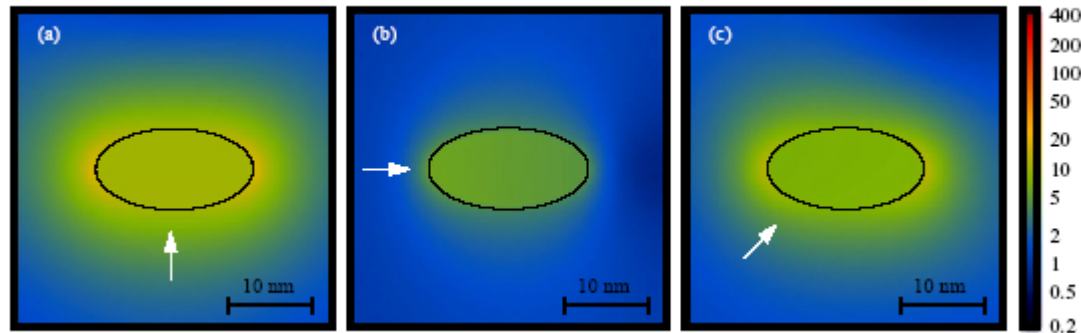
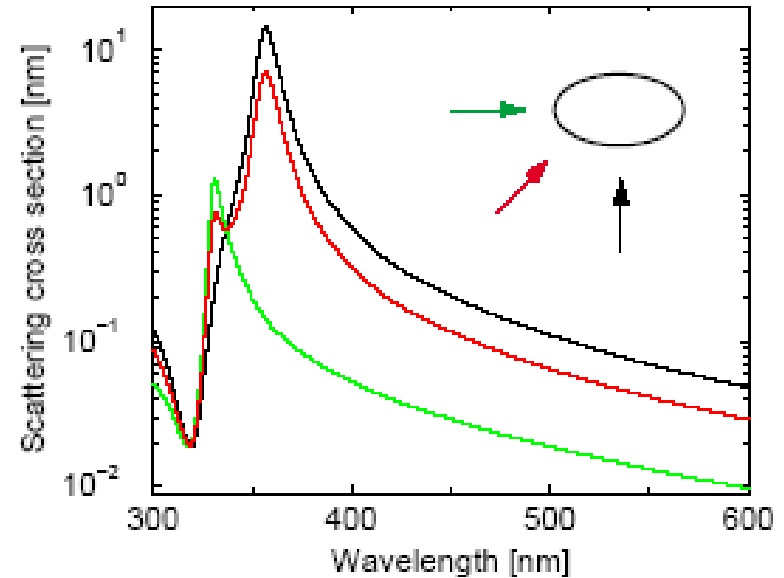
格林并矢方法可处理不规则形状金属的SPR (1)

2D Silver ellipse
size 20nm×10 nm

Results:

随着光入射方向的不同，
共振峰移动，共振时的电
场分布也不同。

注意这里算的是散射峰。

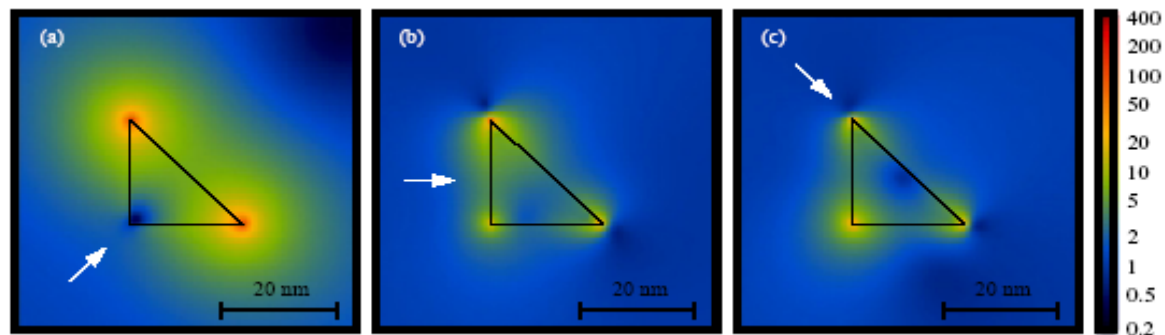
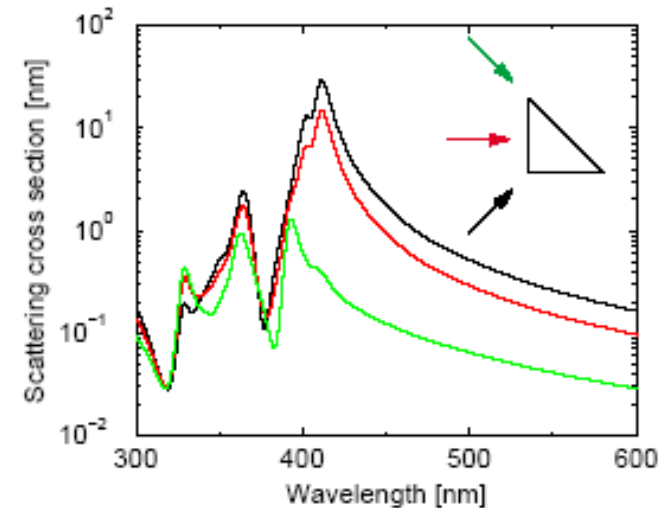


格林并失方法可处理不规则形状金属的SPR (2)

2D Silver triangle
size 20nm×20 nm

Results:

随着光入射方向的不同，共振峰移动，共振时的电场分布也不同。结论与上同，但几个角的处理上用了有限元法。

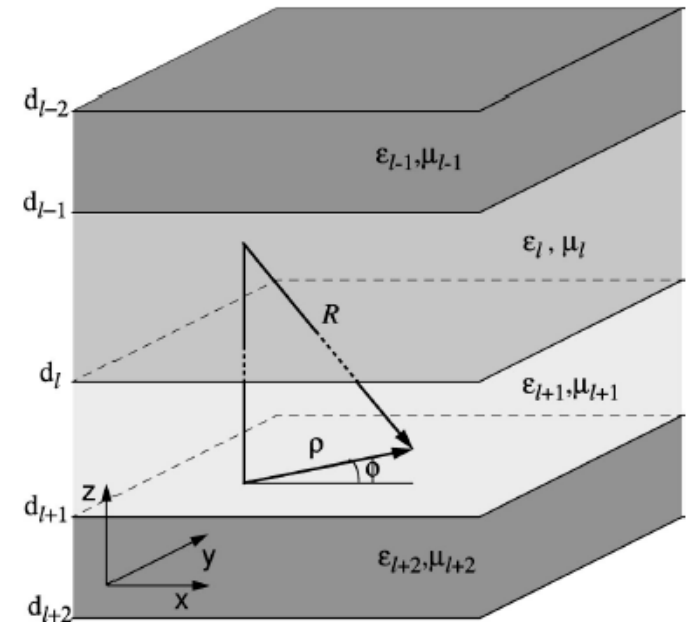


用格林并矢方法处理层状结构中问题

The Green's tensor $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ for an arbitrary scattering system described by the dielectric permittivity $\epsilon(\mathbf{r})$ and the magnetic permeability $\mu(\mathbf{r})$ is the solution of the vector wave equation with a point source term [1]:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mu^{-1}(\mathbf{r}) \nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - k_0^2 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ = \mu^{-1}(\mathbf{r}) \mathbf{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = & -\frac{\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}}}{k_l^2} \delta(\mathbf{R}) + \frac{i}{8\pi^2} \int \int dk_x dk_y \exp\{i[k_x(x-x') \\ & + k_y(y-y')]\} \frac{1}{k_{lz}} [\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{I}} \exp(ik_{lz}|z-z'|) \\ & + \mathbf{R}^{s\uparrow} \exp(ik_{lz}z) + \mathbf{R}^{s\downarrow} \exp(-ik_{lz}z) \\ & + \hat{\mathbf{m}}\hat{\mathbf{m}} \exp(ik_{lz}|z-z'|) + \mathbf{R}^{p\uparrow} \exp(ik_{lz}z) \\ & + \mathbf{R}^{p\downarrow} \exp(-ik_{lz}z)], \end{aligned}$$



用格林并矢方法解决有限尺度光子带隙的问题

所用公式：

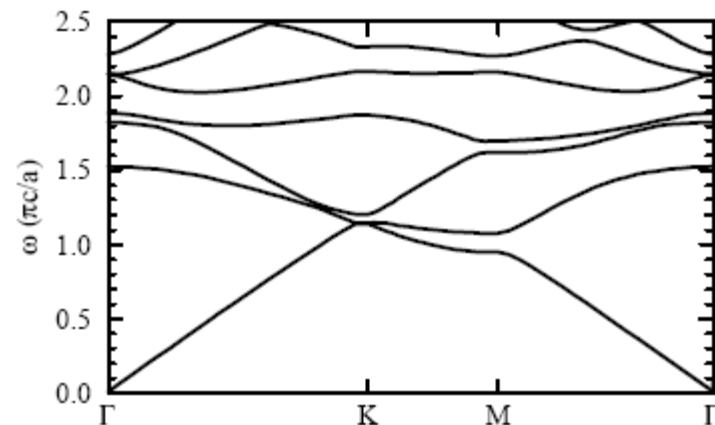
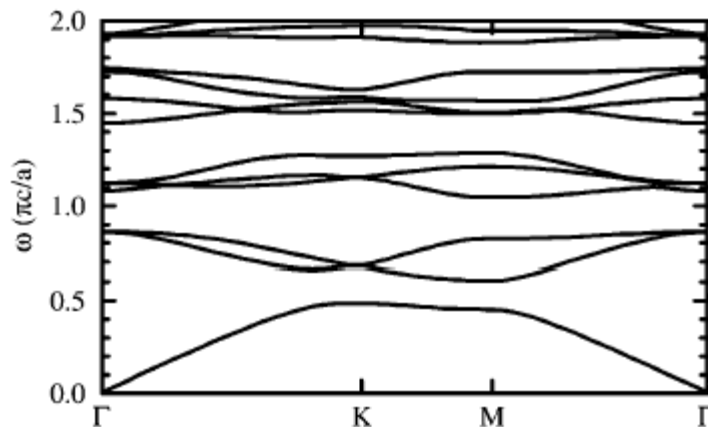
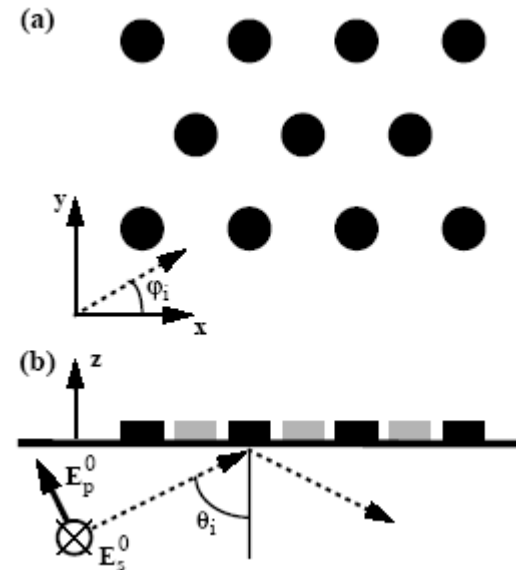
$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{G}^0 \cdot \Delta\epsilon \mathbf{E}$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{G} \cdot \Delta\epsilon \mathbf{E}^0,$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^0 + \mathbf{G}^0 \cdot \Delta\epsilon \mathbf{G},$$

所得结果：

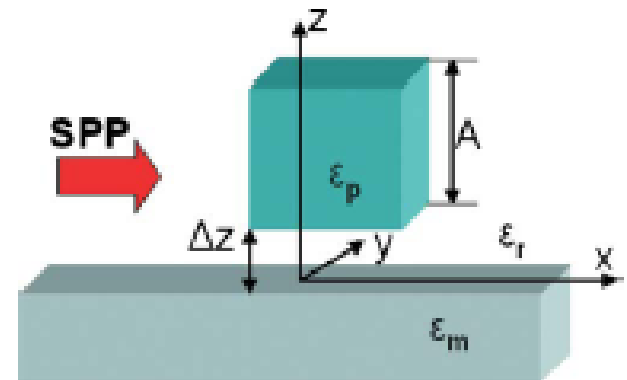
TM波和TE波都发现了带隙结构。



用格林并矢方法解决SPP表面的纳米颗粒散射问题

所用公式：

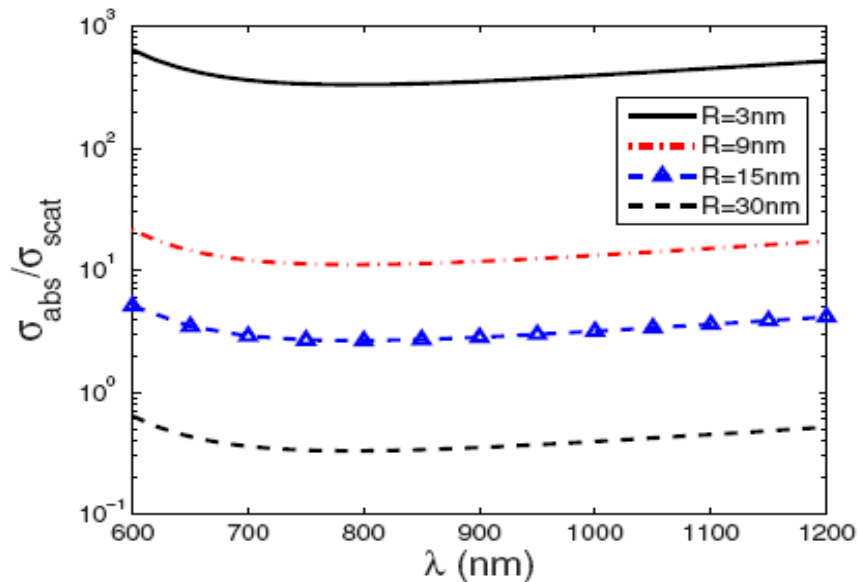
$$\mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{sc}^{SPP}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{sc}^T(\mathbf{r}),$$



where \mathbf{E}_{sc}^{SPP} and \mathbf{E}_{sc}^T are the electric fields of the scattered SPPs and the waves propagating away from the metal-dielectric interface, respectively. Here,

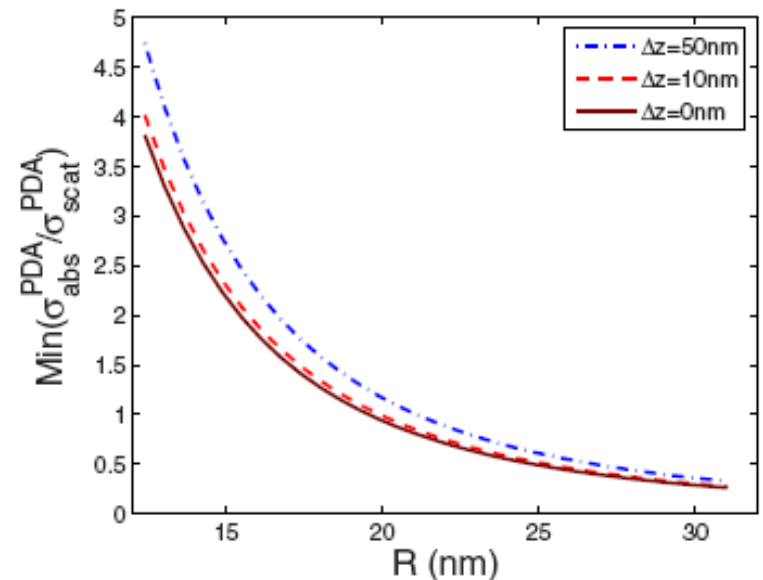
$$\mathbf{E}_{sc}^{SPP(T)}(\mathbf{r}) = k_0^2 \int_V \hat{G}_{SPP(T)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\epsilon_p(\mathbf{r}') - \epsilon_r] \mathbf{E}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}',$$

结果发现：



(1) 距表面50纳米处，纳米颗粒越大，吸收比散射的值越小，说明大颗粒散射所占比重大，小颗粒吸收所占比重大。

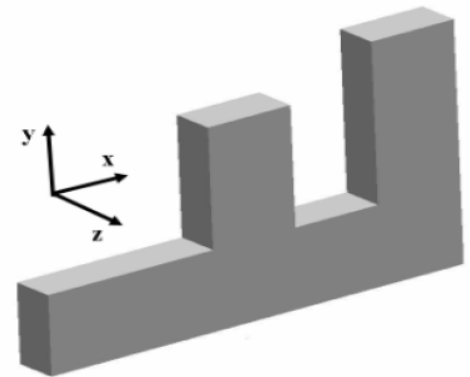
(2) 同等大小的纳米颗粒，离表面越近，散射所占比重越大，反之亦然。



格林矩阵方法 (Green's matrix method or GMM)

在格林并矢的方法基础上发展出的新方法，解决不规则金属亚波长结构中的**表面等离激元共振**问题。其特点是通过求解纳米散射体中格林矩阵的本征值和本征矢，以及定义共振容量的概念，直接给出体系的共振信息及近场信息。

优点：解决了任意纳米结构的表面等离激元共振及近场这一类问题，一方面可更深入揭示SPR的物理，另一方面将对金属纳米结构的裁剪、共振控制及混合型纳米器件的设计提供指导。



Starting from Lippmann-Schwinger equation

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - k^2 \int d\mathbf{r}' \mathbf{G}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \epsilon_s(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}').$$

If the clusters subspace V is divided into N pieces with the volume δV (with $\delta V \ll V$), eq. (3) becomes

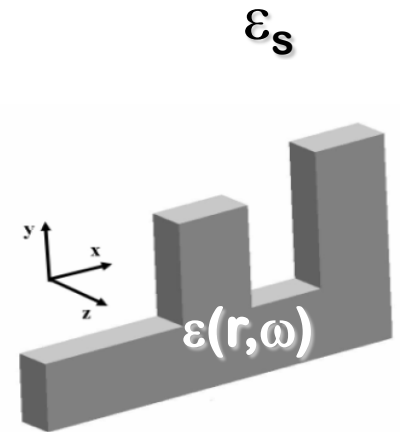
$$\sum_{\mathbf{r}' \in V} [\epsilon_s(\mathbf{r}, \omega) \widetilde{G}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}] \widetilde{E}(\mathbf{r}) = -\widetilde{E}^0(\mathbf{r}) \quad (4)$$

with $\widetilde{G}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta V k^2 G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Let us rewrite it in the form

$$\sum_{\mathbf{r}' \in V} [\widetilde{G}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - sI] \widetilde{E}(\mathbf{r}) = \frac{-\widetilde{E}^0(\mathbf{r})}{\epsilon_s(\mathbf{r}, \omega)}, \quad (5)$$

where $s = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r}, \omega) - \epsilon_0(\omega)}$. \widetilde{G}^0 , a $3N * 3N$ matrix, is called Green's matrix.

线性问题转化为矩阵的本征问题



本征值直接和材料参数对应：

$$s = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r}, \omega) - \epsilon_0(\omega)}$$

可直接用本征矢表示电磁场，包括近场和远场。

Electric fields in the nanostructures:

$$\tilde{E}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{3N} \frac{s L_n \cdot \tilde{E}^0(\mathbf{r})}{(s - s_n)} \cdot R_n.$$

Electric fields outside the nanostructures

$$E(\mathbf{r}) = E^0(\mathbf{r}) + k^2 \sum_{n=1}^{3N} \frac{L_n \cdot \tilde{E}^0(\mathbf{r})}{(s - s_n)} \cdot \left[\sum_{\mathbf{r}' \in C} G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot R_n \right].$$

Resonance Capacity (RC)

Definition in view of the inside electric field energy of the nanostructures

$$C_n = \frac{\int_V d\mathbf{r}' |\epsilon_n| \cdot [\text{res}|E(\mathbf{r}')|]_n^2}{\int_V d\mathbf{r}' |\epsilon_0(\omega)| \cdot |E^0(\mathbf{r}')|^2}$$

$$[\text{res}|E(\mathbf{r}')|]_n = \left| \frac{L_n \cdot E^0(\mathbf{r}')}{\epsilon_n(\mathbf{r}, \omega)} \cdot R_n \right|$$

where

$$\epsilon_n = \frac{1}{s_n} + \epsilon_0(\omega).$$

$$(\epsilon_d E_{d\perp} = \epsilon_m E_{m\perp}),$$

Physics meaning:

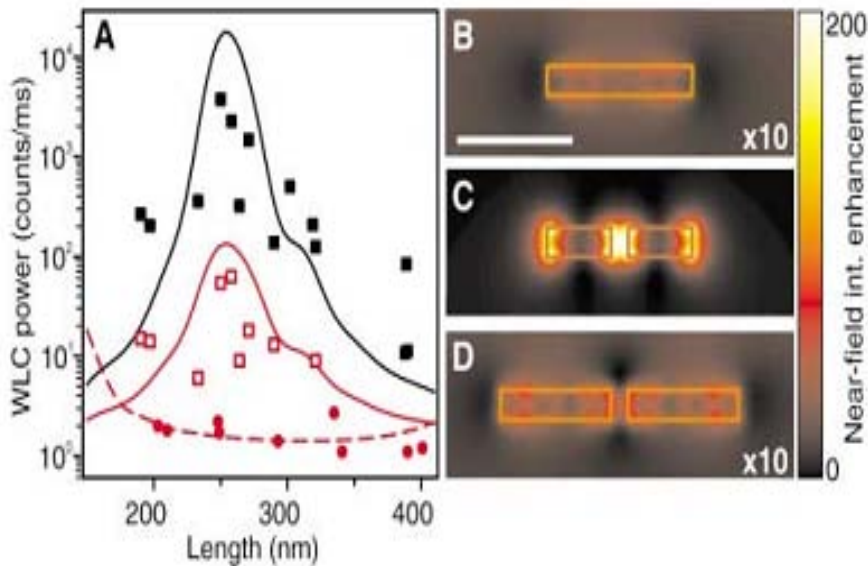
(1) RC quantitatively expresses the ability to gather the electromagnetic energy from the environment for free electrons in metals.

(2) the larger RC means the larger value of $\epsilon_m E_m$, so the more enhanced near field E_d

(3) by RC distribution, we can select those SPRs with the strong near fields in the subwavelength metallic structures

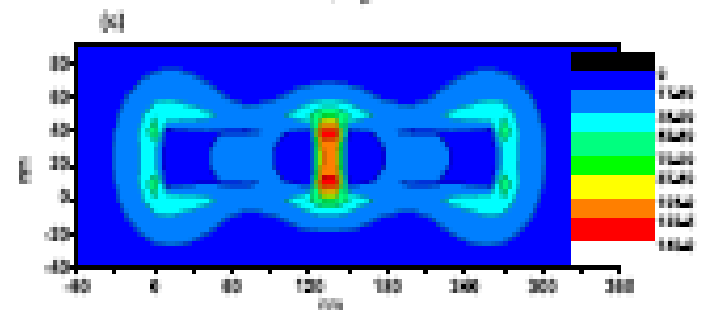
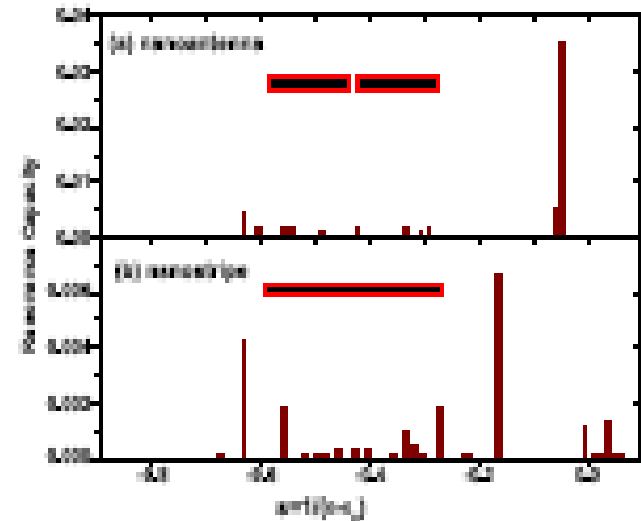
(4) the extinction peaks of far field should correspond to those SPRs with the high values of RC

Comparison with the nanoantenna experiment



Science, 308, 1607 (2005)

Nanoantenna effects : at the wavelength 830nm, a nanostrip $260 \times 40 \times 45 \text{nm}^3$ has no SPR, while with a gap, SPR happens.

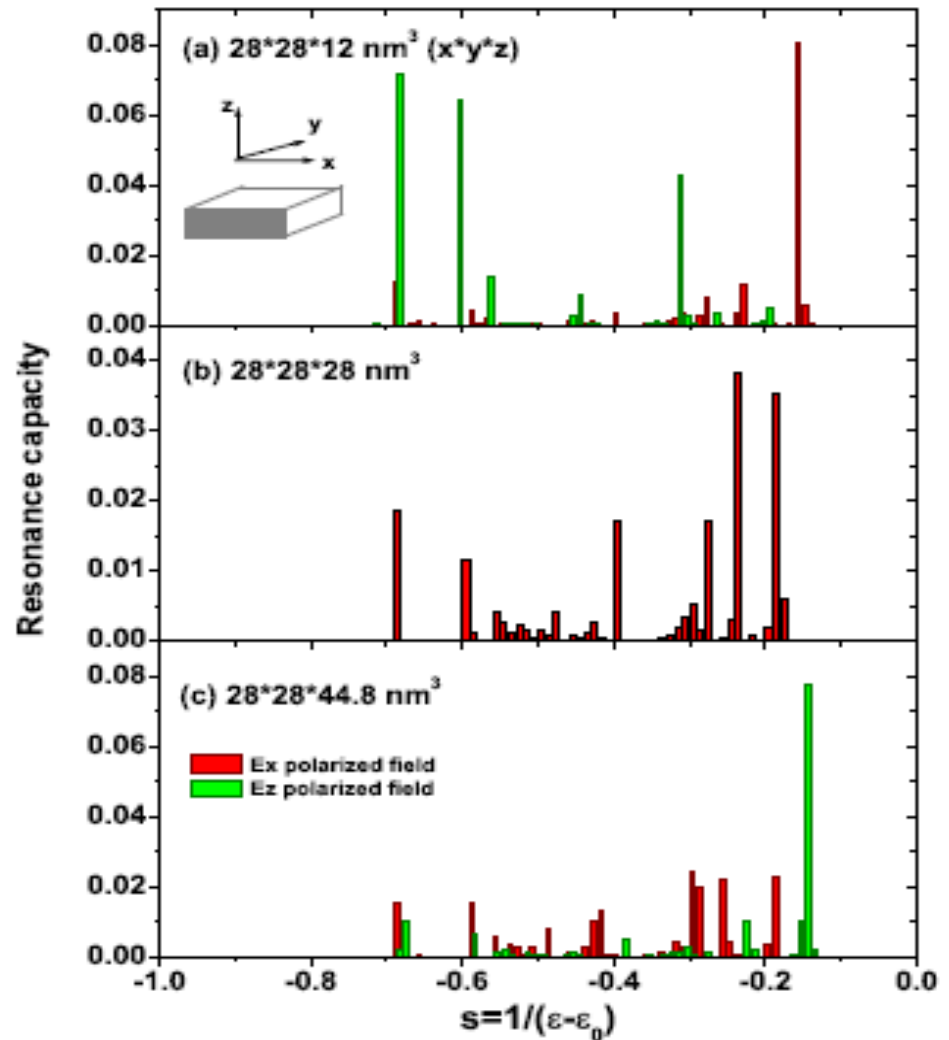


GMM results

Resonance capacity distribution of rectangular nanostrrips

$$\lambda = 632\text{nm}$$

结果发现：
扁平的纳米金属条能够在光波段发生共振

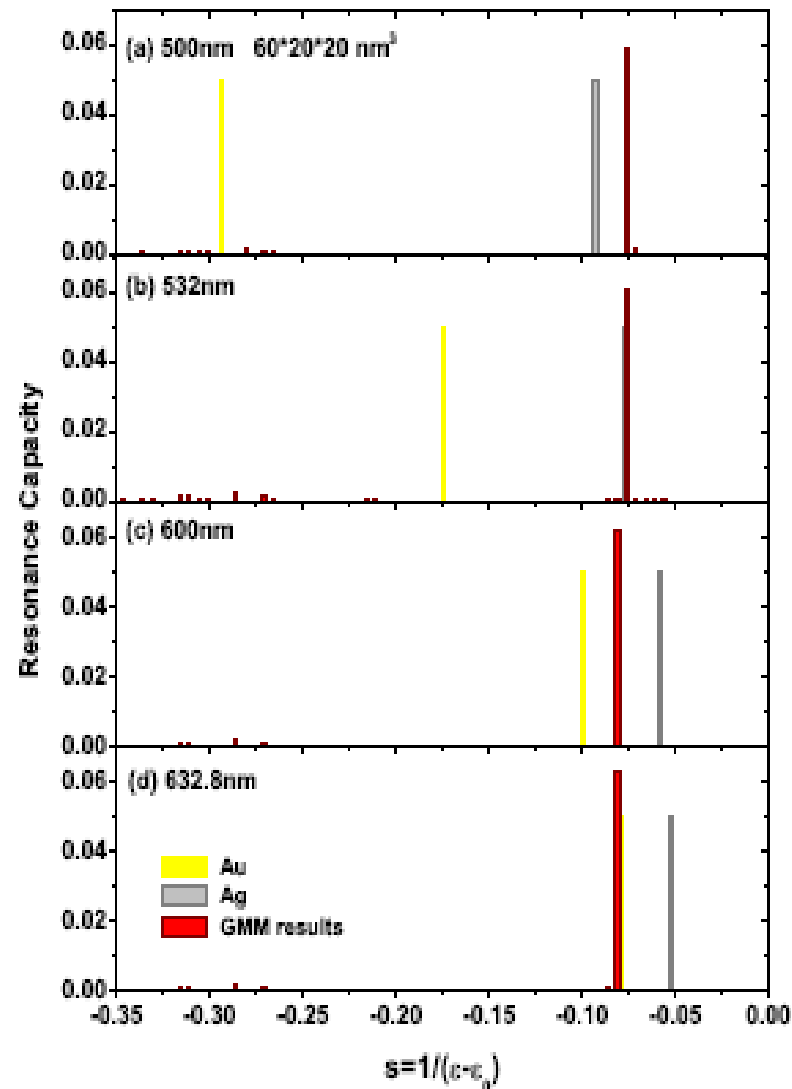


On the other hand:

RC distribution has
a **little modification**
with increasing the wavelength
for an example

GMM的缺点:

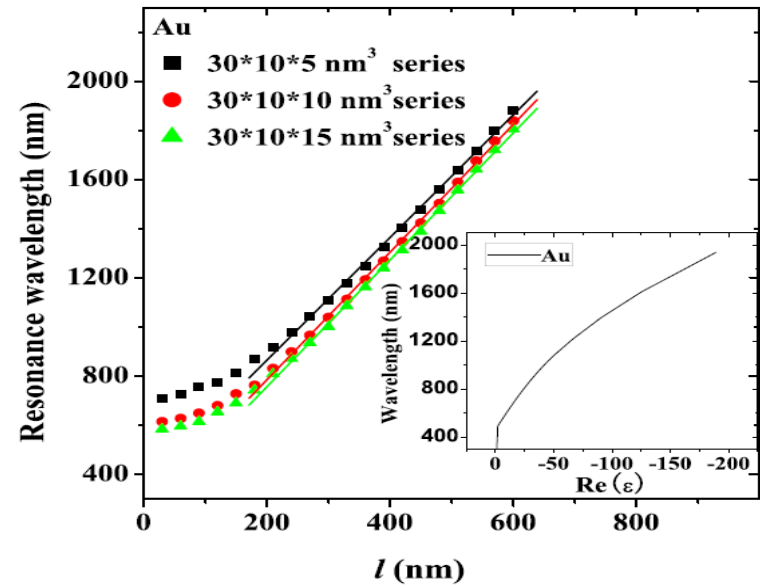
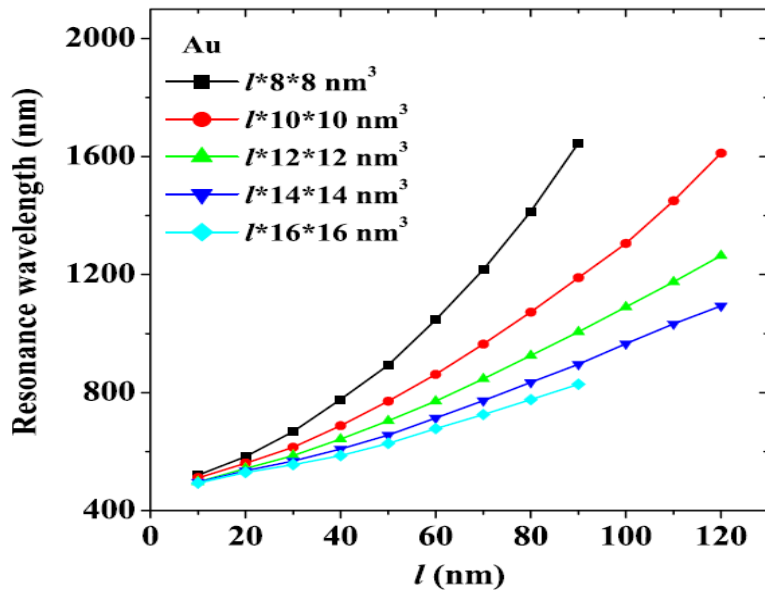
由于格林矩阵对称，只能得到实的介电常数值，而金属中有虚部，会带来计算的不准确。



下面阐明:

由于金属介电常数的虚部和实部比值很小，略去虚部的考虑不会影响其SPR性质。

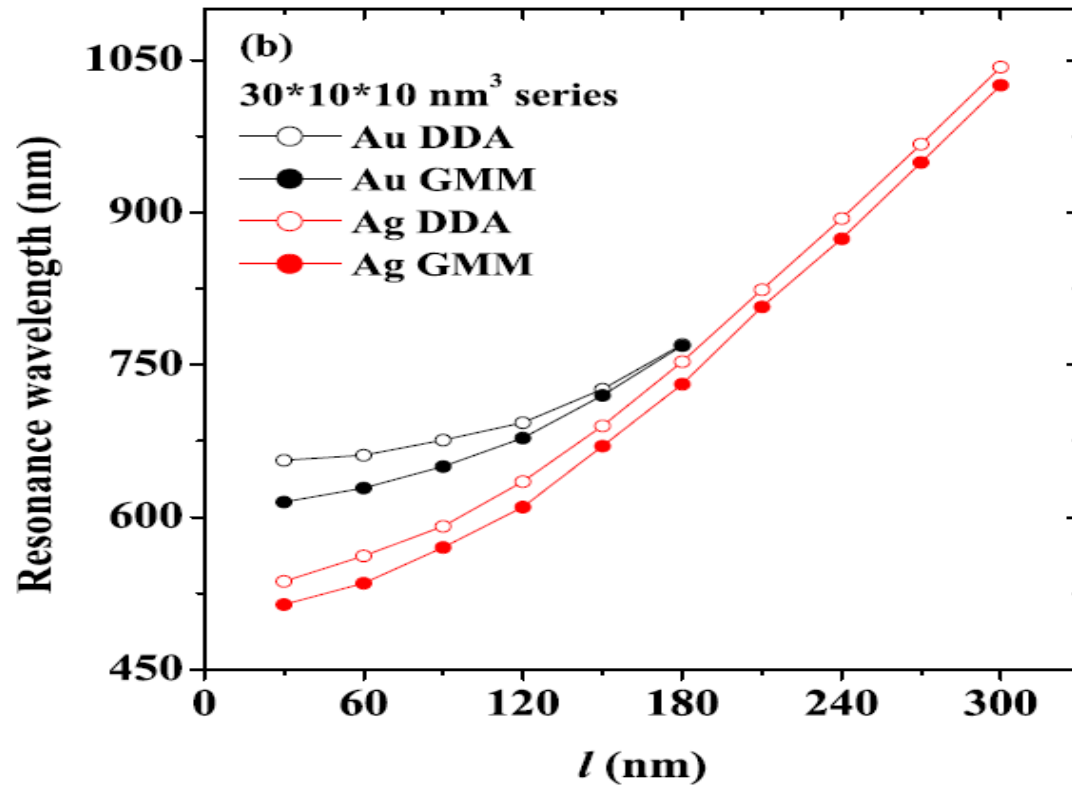
从可见到红外的纳米金属条等离子共振设计



固定横截面后，增加纳米金条的长度，SPR可从可见调到红外；横截面越小，可调性越好。

在波长 900 nm 后，固定金条长宽高比例的各个系列，共振和尺度间存在线性关系：基本是长度每增加一个纳米，共振红移 2.6 nm。

Comparison between GMM and DDA

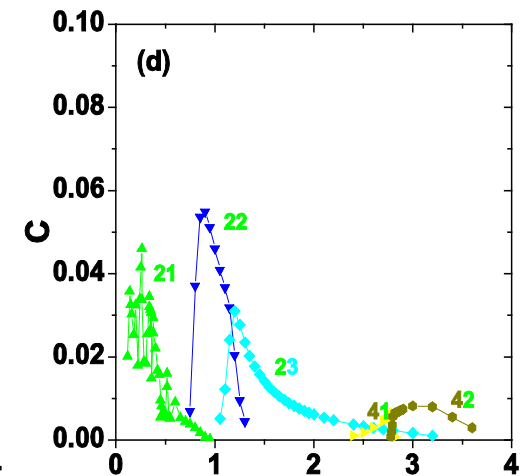
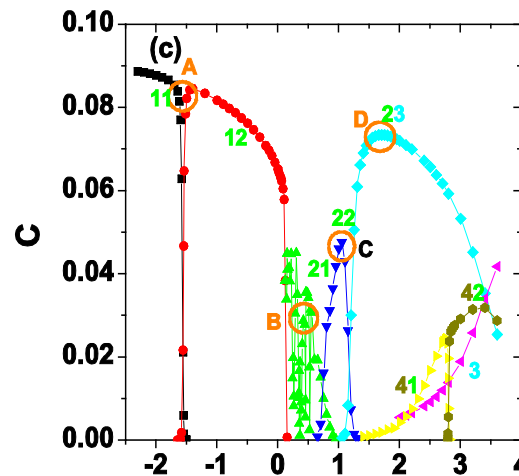
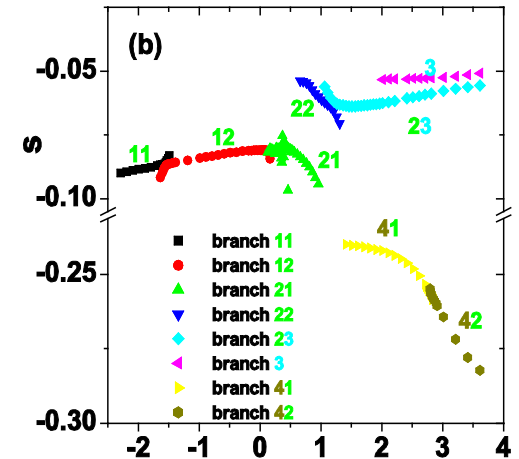
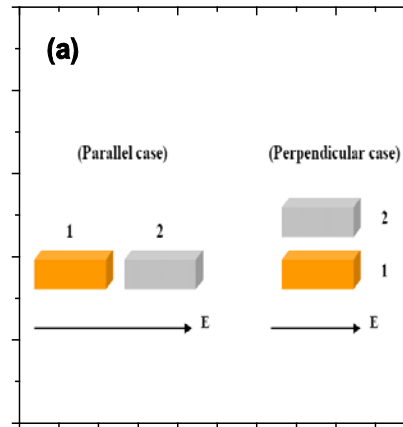


Good agreement, DDA data by Li zhi-yuan

二元纳米金属结构中表面等离激元共振的相互作用

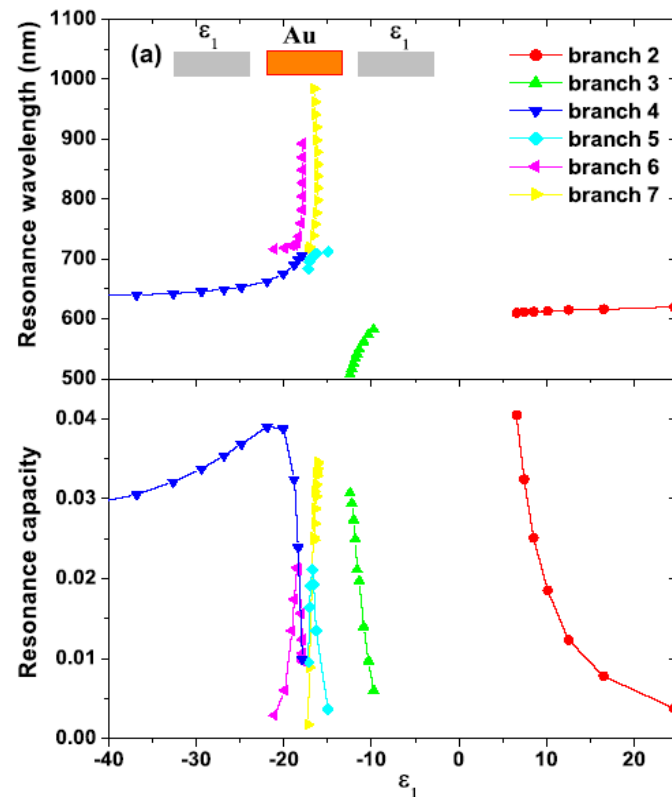
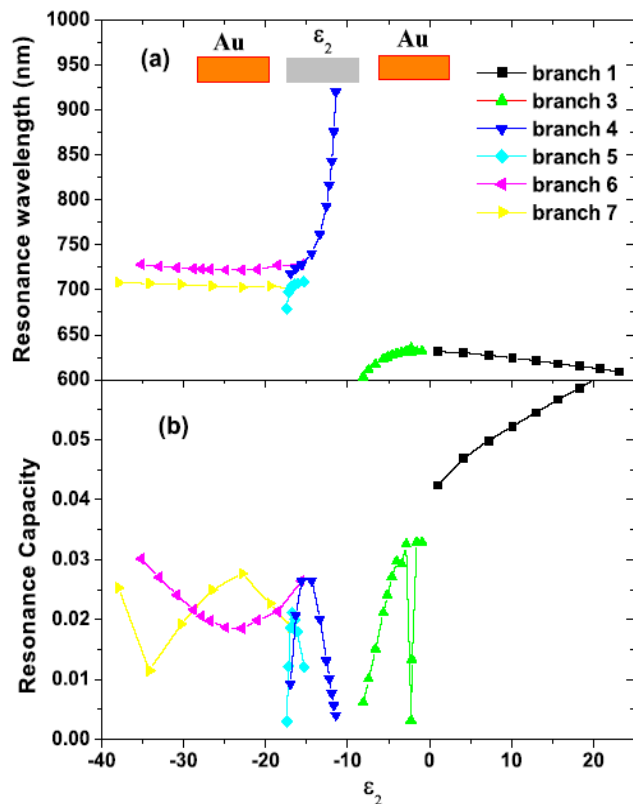
随着两块金属介电常数的变化，固定入射波长下，出现以下共振区域：

- 介电影响区
- 共振混乱区
- 联合共振区
- 共振高原区
- 新共振枝出现区



利用二元纳米金属结构控制表面等离子共振

利用不同共振区性质的不同来控制共振的波长和强度。
通常来说，两种金属的介电常数相当时，比较容易得到共振波长的调节；而介电常数相差比较大时，可得到巨大的近场增益。



各种方法优缺点和适用性说明

有限时域差分 FDTD：可解决Maxwell框架下的任何问题

缺点：所得物理结果需要仔细分析。

离散偶极近似 DDA：纳米颗粒尺度不能太大

耦合偶极子近似 CDA：颗粒小并离得远时适用

缺点：只考虑了偶极共振

和转移矩阵方法 TMM：适合解决任意纳米形状

缺点：计算过程复杂、计算量大

格林函数方法 GFM：可解决任意形状纳米金属或介质的散射问题，解析程度更高；

缺点：格林算子中有奇点，颗粒太小时不准确。

