

量子修正下的等离激元共振

朱哲渊¹

指导老师：周磊²，丁鲲³

(1. 物理学系; 2. 物理学系; 3. 物理学系)

摘要：在研究光与物质的相互作用时，对于介观尺度的电磁体系，一方面非局域效应和电子溢出等量子效应不再可以忽略，使得经典电磁理论出现偏差，另一方面完全使用含时的密度泛函理论来直接求解电子密度分布又会导致过大的计算量，因此需要引入半经典的量子修正方法。在本文中，首先利用流体力学模型计算界面处的电子溢出，并引入修正参数 d ，然后利用修正参数 d 计算整个电磁体系。通过这种方法，可以将材料和几何尺寸的因素分开考虑，大大减小所需计算量。本文基于这种方法研究了量子修正对于局域表面等离激元共振和表面等离激元传播子的影响，说明界面处电子的溢出会导致共振频率的红移。

关键词：介观尺度；流体力学模型；修正参数 d ；红移

Plasmonic Resonance with quantum correction

Zhu Zheyuan¹

Advisor: Zhou Lei², Ding Kun³

(1. Department of Physics; 2. Department of Physics; 3. Department of Physics)

Abstract: When studying the interaction between light and matter, for the electromagnetic system at the mesoscopic scale, on the one hand, quantum effects such as non-local effects and electron spill-out can no longer be ignored, which makes the classical electromagnetic theory deviated. On the other hand, the use of time-dependent density functional theory to directly solve the electron density distribution will lead to excessive computational complexity. Therefore, semi-classical quantum correction methods need to be introduced. In this paper, the Hydrodynamic model is used to calculate the electron spill-out at the interface, and the correction parameter d is introduced, and then the entire electromagnetic system is calculated by the correction parameter d . In this way, the factors of material and geometry can be considered separately, greatly reducing the amount of computation required. Based on this method, this paper studies the effect of quantum correction on localized surface plasmon resonance and surface plasmon polariton, and it is shown that the electron spill-out at the interface can lead to a red shift of the resonance frequency.

Key Words: mesoscopic; hydrodynamic model; correction parameter d ; red shift

1 引言

自从 19 世纪中期麦克斯韦总结出关于电磁相互作用的四条基本方程，基于麦克斯韦方程组的经典的电磁理论已经得到了蓬勃的发展。经典电磁理论在电磁波与通信、光与物质的相互作用、能源与照明等多个领域起到了重要的指导性作用，大大促进了科技的进步和改善了人们的日常生活。

然而，经典电磁理论实际上是一种基于宏观平均场的近似，这就导致在纳米尺度下，经典电磁理论中所采用的一些近似处理将不再适用，这主要体现为以下两点。一方面，经典电磁理论采用了局域响应近似理论来描述材料对电磁波的相应，也就是说它将材料认为是一种均匀的具有相对介电常数 ϵ 的块状物体，并且电磁波对材料的作用是局域的，也就是相对介电常数 ϵ 不会受到附近其他位置处的材料性质的影响。可是实际上，无论任何一种材料，本质上都是由一个个原子组成的，因而只有在一个足够大的尺度上，才可以认为局域响应近似成立。而在两块材料的交界面处，由于电场变化剧烈，因而基于平均场得到的材料的相对介电常数 ϵ 将不再适用。另一方面，经典电磁理论采用了“硬墙”的边界条件，也就是说，认为材料与材料之间有一个严格的边界，材料内部的电子是无法溢出的这个硬墙的。这样的一个假设也是由于经典电磁理论的尺度足够大，因而才可以得到这样的一个理想的二维平面。

基于这样的两个假设，在静电场条件下，如图 1 所示，考虑电场中两块相对介电常数 ϵ 不同的材料，很容易得到基于经典电磁理论的两个结论。第一，在两块材料的分界面的二维平面上，分布有感应电荷；第二，在分界面两侧电场 E 不连续，发生了一个突变，而电位移矢量 D 连续分布。然而，对于真实情况而言，感应电荷应该是在三维空间有一个分布，并且可以溢出硬墙，而电场也应该在分界面附近连续分布。这就导致在研究等离激元共振时，当研究的尺度逐渐减小，经典电磁理论的缺陷会逐渐不可忽略，就会出现谱线移动、展宽改变等行为。

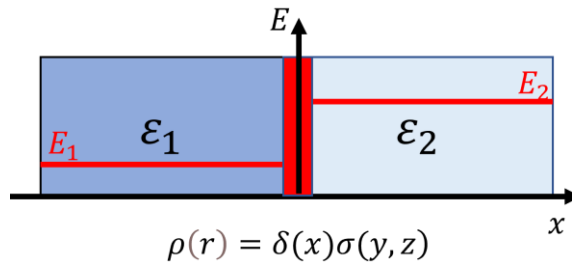


图 1：经典电磁理论下的感应电荷分布和电场分布

而所谓等离激元共振指的是，当电磁波照射金属颗粒时，金属的导带电子会发生集体振荡。这样一种行为可以用经典电磁理论来进行描述：考虑一个金属颗粒，在电磁场的驱动之下，金属颗粒会发生极化，若假设金属颗粒的相对介电常数为 ϵ_m ，半径为 a ，周围的电介质的相对介电常数为 ϵ_d ，在准静条件下可以得到电场的解：

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_d r^3} \quad (1)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_d a^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \mathbf{E}_0 \quad (2)$$

由此可知金属颗粒外的场类似于背景场和由于极化得到的电偶极子场的叠加。如果采用 Drude 模型来描述金属, 在 $\epsilon_m = -2\epsilon_d$ 所对应的频率处, 此时很小的入射电场就能产生很强的极化, 使得金属颗粒附近的电场得到极大的增强, 将能量局域在亚波长的范围内。

正是由于等离激元共振可以将电磁场限制在远小于衍射极限的区域内, 因而人们可以通过调控金属颗粒的材料与几何结构来制备各种各样的等离激元器件, 为操纵光提供独特的可能, 如纳米天线, 光学超材料等等。然而这样一系列的等离激元器件都存在一个问题, 那就是当几何尺寸减小时, 由于局域响应近似失效以及电荷存在溢出, 等离激元共振的谱线会发生移动, 展宽也会发生改变。因此, 对于小尺度下的等离激元共振必须考虑量子效应的影响, 所谓量子等离激元指的就是实现在量子尺度上可以准确运行的等离激元器件。

目前研究量子等离激元的最基本的方法是, 不引入平均化, 直接研究电子的密度分布。具体而言主要有两种实现方法, 其一是时间相关的密度泛函理论, 它是基于量子力学, 建模多体电子系统来求解电子的波函数, 以此来直接得到电子概率密度的分布, 优点是结果最为准确, 缺点是只能计算几个 Å 的微观体系; 另一种方法是利用基于流体力学模型的半经典理论来近似描述电子的密度分布, 所需的计算量较少, 与时间相关的密度泛函理论相比, 缺点在于缺少了轨道波函数, 因此也被称为无轨的时间相关的密度泛函理论。

基于这两种方法, 还有一种 d 参数修正的方法。它可以在忽略高阶修正的情况下, 将量子效应所带来的修正用 d 参数来近似描述, 并进一步由此对于经典的麦克斯韦方程组的边界条件做出修正。根据这样一种方法, 人们通过修改所需求解的方程组便可以快速得到体系的性质, 大大减小了计算量, 也使得量子修正可以应用到更加复杂的体系中去。

在本文的研究内容中, 主要是采用流体力学模型来求解界面处电子密度的分布, 研究量子效应的影响, 以及采用 d 参数修正的方法研究量子效应对于等离激元共振的影响。本文后续也将按照这个思路进行展开。

2 流体力学模型

在介绍流体力学模型之前, 为了作为比较, 首先简要的介绍一下经典电磁理论中的 Drude 模型。对于经典的 Drude 模型, 电子受到电场力和其他粒子的散射力, 运动方程可以用式 (3) 描述:

$$\partial_t \mathbf{v} = -\frac{e}{m} \mathbf{E} - \gamma \mathbf{v} \quad (3)$$

其中, 其他粒子的散射力对于电子运动所带来的阻尼用 γ 来描述。从运动方程可以看出, Drude 模型忽略了电子之间由于泡利不相容原理等因素所导致的相互作用力, 这一部分正是量子效应的来源。

而在流体力学模型之中, 电子气被当作流体来处理, 按照流体力学的方法可以写出电子气的运动方程和粒子数方程:

$$(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{e}{m} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{1}{m} \nabla \frac{\delta G[n]}{\delta n} - \gamma \mathbf{v} \quad (4)$$

$$\partial_t n = -\nabla \cdot n \mathbf{v} \quad (5)$$

相较于 Drude 模型，流体力学模型最大的区别在于它运动方程中额外加入了一项量子效应所带来的作用力。其中 $G[n]$ 是一个能量泛函，具体形式如式 (6) (7) 所示：

$$G[n] = \int g[n, \nabla n] dr \quad (6)$$

$$g[n, \nabla n] = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} + \frac{\lambda_{\omega} \hbar^2}{8m_e} \frac{\nabla n \cdot \nabla n}{n} + E_{xc} \quad (7)$$

这样的能量泛函由以下的几部分组成：第一项表示均匀电子气动能的 Thomas-Fermi (TF) 项，第二项表示非均匀电子气动能的第一阶修正的 von Weizsacker (vW) 项，第三项表示电子气的交换与关联能量，其中对于量子修正起主要作用的是 TF 项和 vW 项，交换与关联能量可以近似忽略。

2.1 基态电子密度分布

在求解这一组方程的时候，可以采用线形响应展开的方法来进行自洽求解，也就是将体系分为基态和散射态。相应的电子密度 n 分为基态电子密度 n_0 和感应电子密度 n_1 ，电场 E 分为电子和原子核产生的静电场 E_0 ，以及入射场和散射场叠加产生的 E_1 。通过线性展开以后，基态的方程可以写为：

$$\nabla \left(\frac{\delta G[n]}{\delta n} \right)_0 + eE_0 = 0 \quad (8)$$

$$\partial_t n_0 = 0 \quad (9)$$

其中 (8) 式为基态的状态方程，(9) 式对应于电荷守恒的约束条件，将这两条方程与泊松方程相耦合，便可以得到对于基态所需求解的方程组：

$$\left(\frac{\delta G[n]}{\delta n} \right)_0 - e\varphi_0 = \mu \quad (10)$$

$$\int e(n_b - n_0) dr = Q_0 \quad (11)$$

$$\nabla^2 \varphi_0 = -\frac{e}{\epsilon_0} (n_b - n_0) \quad (12)$$

其中， μ 是系统的化学势，一般情况下与费米能级 E_F 相等， Q_0 是系统的带电量，对于不带电的金属取 0， n_b 是金属的背景电荷密度，满足：

$$n_b = \frac{3}{4\pi(r_s a_H)^3} \quad (13)$$

其中， a_H 是玻尔半径， r_s 是一个无量纲的系数，用来表示背景电荷密度的多少，对于金属一般取值在 2-6 之间，取值越小意味着背景电荷密度越大。另外，由于金属中原子核与电子不同，基本上被固定不动，正电荷在金属内部均匀分布，因而 n_b 对于均匀金属是一个常数。

为了进一步简化方程，利用：

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} = \frac{1}{2} m_e v_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_{ion})^{2/3} \quad k_{TF} = \frac{\omega_p}{v_F} \quad \omega_p^2 = \frac{e^2 n_{ion}}{m_e \epsilon_0} \quad (14)$$

其中, n_{ion} 为理想的均匀的基态电子密度, 在系统不带电的情况下, 在金属内部 n_{ion} 与 n_b 相等, 而在金属外部 $n_{ion} = 0$ 。根据 (14) 式, 并且令:

$$f_0 = \sqrt{\frac{n_0}{n_{ion}}} \quad \varphi'_0 = \frac{\varphi_0 \epsilon_0 k_{TF}^2}{e n_{ion}} \quad \mu' = \frac{\mu}{E_F} \quad (15)$$

可以将 (10) (11) (12) 式化简为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\lambda_\omega^{-1} m_e} \nabla^2 f_0 + V_{eff} f_0 = 0 \quad (16)$$

$$V_{eff} = E_F (f_0^{4/3} - 2\varphi'_0 - \mu') \quad (17)$$

$$f_0|_{boundary} = 0 \quad (18)$$

$$\frac{1}{k_{TF}^2} \nabla^2 \varphi'_0 = f_0^2 - f_{ion}^2 \quad (19)$$

通过这样的化简, 可以发现(16)式具有薛定谔方程的形式, f_0 是体系的波函数, $\lambda_\omega^{-1} m_e$ 是等效的质量, 其中 λ_ω 是 v_W 项中的一个参数, 一般取值在 0-1 之间, V_{eff} 是等效的势能, 等效质量和等效势能决定了波函数的分布, 也就决定了基态电子密度的分布, 另一方面在 (19) 式中波函数的分布也会反过来影响等效势能的分布, 因而这是一个自洽求解的过程。

为了求解方程组, 可以将其改写为弱形式偏微分方程, 然后使用 COMSOL 中数学模块的弱形式来进行稳态求解。将 (16) 式和 (18) 式改写为弱形式得到:

$$Weak(f_0) = \frac{\lambda_\omega}{k_F^2} \nabla f_0 \cdot \nabla f_0 + \frac{V_{eff}}{E_F} f_0 f_0 \quad (20)$$

$$Weak(\varphi'_0) = \frac{1}{k_{TF}^2} \nabla \varphi'_0 \cdot \nabla \varphi'_0 + \varphi'_0 (f_0^2 - f_{ion}^2) \quad (21)$$

最终对于基态电子密度求解的方程组为 (18) (20) (21) 三式。

2.2 感应电子密度分布

对于感应电子密度分布, 与基态相类似, 对运动方程和粒子数方程进行线性展开以后可以得到:

$$(-i\omega + \gamma) J_1 = \frac{en_0}{m} \nabla \left(\frac{\delta G}{\delta n} \right)_1 + \frac{e^2 n_0}{m} E_1 \quad (21)$$

$$\nabla \cdot J_1 - i\omega \rho_1 = 0 \quad (22)$$

利用 (14) (15) 式可以将 (21) 式中等号右边的第一项展开为:

$$\frac{en_0}{m} \nabla \left(\frac{\delta G}{\delta n} \right)_1 = \frac{1}{3} e v_F^2 \left[\nabla - \frac{2\nabla f_0}{f_0} \right] Q(n_1) \quad (23)$$

$$Q(n_1) = f_0^{4/3} n_1 + \frac{3\lambda_\omega}{2k_F^2} \left(\frac{\nabla^2 f_0}{f_0} - \frac{\nabla f_0 \cdot \nabla f_0}{f_0^2} \right) n_1 + \frac{3\lambda_\omega}{2k_F^2} \frac{\nabla f_0 \cdot \nabla n_1}{f_0^2} - \frac{3\lambda_\omega}{4k_F^2} \nabla^2 n_1 \quad (24)$$

进一步引入 $F = \nabla n_1$, 并利用 $J_1 = -i\omega P$, $en_1 = \nabla \cdot P$, 可以将 (21) (22) 式化为:

$$\frac{1}{3}ev_F^2 \left[\nabla - \frac{2\nabla f_0}{f_0} \right] Q(n_1) + \frac{e^2 n_0}{m} E_1 + \omega(\omega + i\gamma)P = 0 \quad (25)$$

$$\nabla(\nabla \cdot P) - eF = 0 \quad (26)$$

其中总场 E_1 由麦克斯韦方程自洽求解：

$$\nabla \times (\nabla \times E_1) - \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 E_1 = \mu_0 \omega^2 P \quad (27)$$

将（25）（26）式写为弱形式：

$$Weak(P) = -\frac{1}{3}ev_F^2 \left[\nabla P - \frac{2\nabla f_0}{f_0} P \right] Q(n_1) + P \left[\varepsilon_0 \omega_p^2 f_0^2 E_1 + \omega(\omega + i\gamma)P \right] \quad (28)$$

$$Weak(F) = -(\nabla \cdot F)(\nabla \cdot P) - eFF \quad (29)$$

最终对于感应电子密度求解的方程组为（27）（28）（29）三式。

2.3 结果讨论

在静电条件下，我在一维对于单个界面进行了模拟。值得注意的是，由于在 COMSOL 中时间相位因子是 $e^{i\omega t}$ ，所以需要将推导的理论公式中的 i 变为 $-i$ 再写入 COMSOL 中。模拟结果如图 2 所示，模拟中使用的参数为 $\lambda_\omega = 0.5$ ， $r_s = 4$ ，金属和空气的界面位于 $x = 0$ 处，左侧为金属，右侧为空气，经典情况下的基态电子密度分布和总电场分布在图中用黑色虚线表示。从图中可以看出，根据流体力学模型，在考虑了量子修正之后，基态电子密度和感应电子密度都在界面附近呈现出连续分布，相应的感应电场也呈现出连续分布的行为。而在远离界面的位置处，电场和电荷的分布都与经典电磁理论的结果一致，这说明了量子修正在宏观尺度上可以回归到经典电磁理论，并且在长度尺寸较小时会较为显著。另外，对于基态电子密度和感应电子密度的积分得到的结果都与经典理论的相同，这是由电荷守恒保证的。

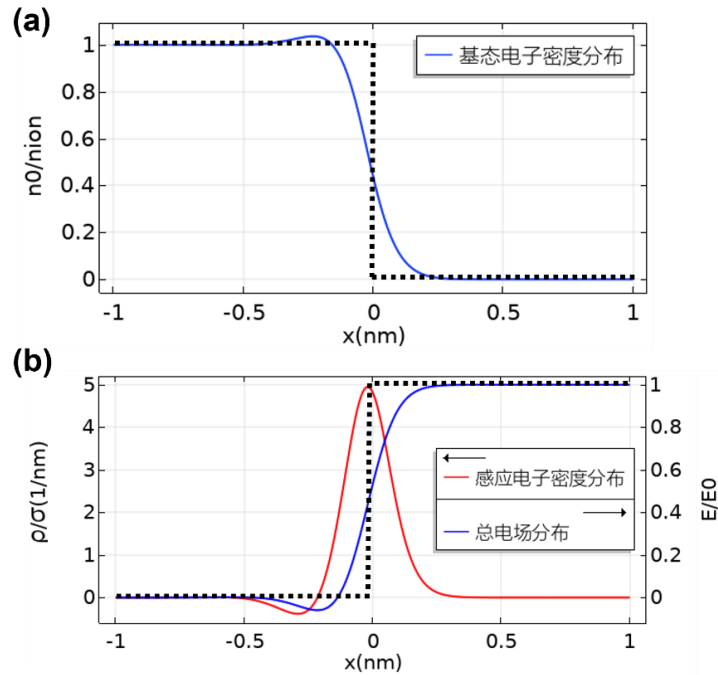


图 2：单个界面处的基态电子分布、感应电子分布、总电场分布

3 修正参数 d

针对感应电荷在界面附近的分布，可以引入修正参数 d 来进行定量描述。修正参数 d 的定义如式（30）所示：

$$d = \frac{\int x \rho dx}{\int \rho dx} \quad (30)$$

由此可以看出，修正参数 d 的物理意义表示感应电荷的平均位置，当修正参数 d 大于 0 时，就意味着在界面处存在感应电荷溢出的情况。另外，修正参数 d 会作为第一阶修正自然的出现在电势多级展开之中，即 $\pi = d\sigma = \int x \rho dx$ 的物理意义对应于一层电偶极子层。

引入这一参数的优点在于，修正参数 d 是由界面两侧的材料背景电子密度和外部电磁波的频率所决定的，而与感应电荷的多少无关。因此这个修正参数虽然是在单个界面处解得的，但是却可以在界面的曲率较小时，推广到整个电磁体系。由于修正参数 d 的数量级在 $\text{\AA}$ ，因而在一般情况下，系统中的曲率半径都远大于修正参数 d ，每一处界面上的电子溢出都可以被当成平面界面来处理，故这样的推广有很好的适用性。

不同背景电子密度下，界面附近的等效势能分布随距离的变化关系如图 3 所示，势能零点被设置在空气区域的无穷远处。修正参数 d 随频率的变化如图 4 所示。由此可知，背景电子密度越大时，即 r_s 越小时，金属和空气界面之间的势垒越高，电子越难以溢出，因而修正参数 d 会相对较小。并且，金属的正电荷背景引起的势垒起到了一个限制电子溢出的回复力的作用，与之相对的是电场提供的驱动力，因而在一定的频率处，电子溢出会形成共振，被称为 Bennett mode，此时，界面处的感应电荷呈现出如图 5 所示的类似于偶极子的分布。值得注意的是，此时的共振与体等离子激元共振不同，体等离子激元共振是金属体整体的极化行为，而 Bennett mode 所对应的共振是电子溢出使得在界面附近形成偶极子层的行为。从图 4 中也可以得到，当背景电子密度越大，金属与空气之间的势垒越高，提供的回复力对应的固有频率也就越大，因而 Bennett mode 出现的频率位置也就越大。

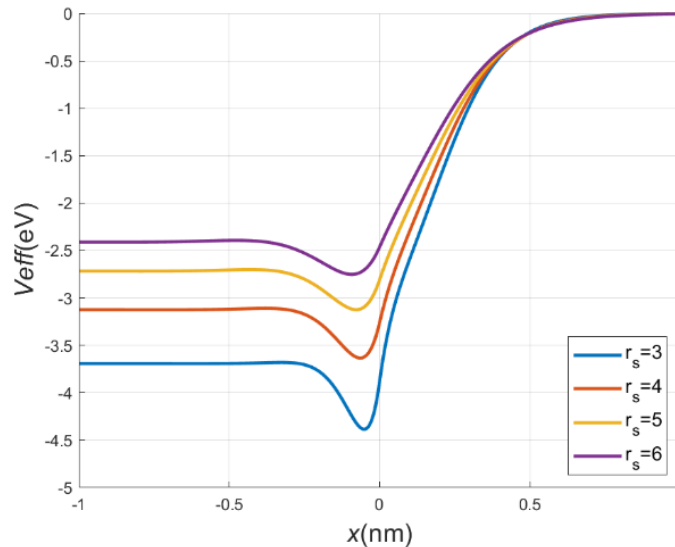


图 3：不同背景电子密度下的界面附近的等效势能分布

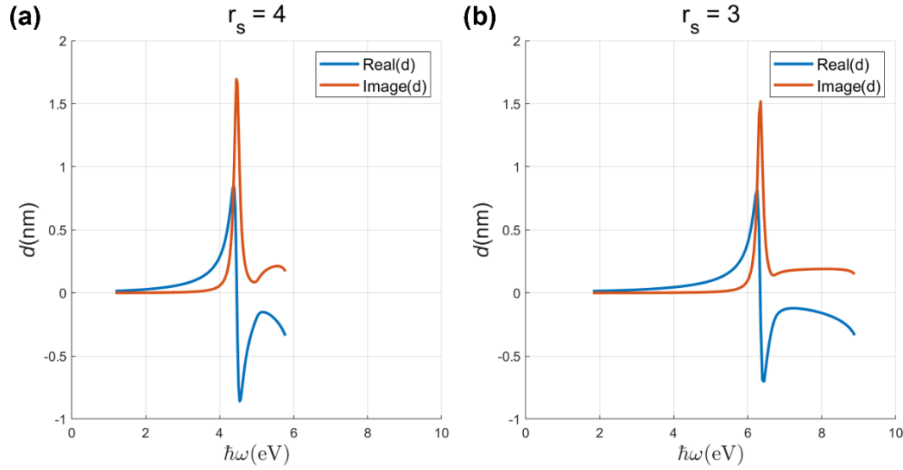


图 4: 不同背景电子密度下的修正参数 d 随频率的变化关系

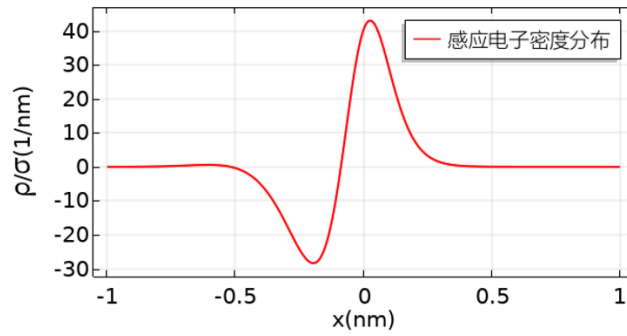


图 5: Bennett mode 对应的感应电子密度分布

引入修正参数 d 的意义不仅在于它可以适用于整个电磁体系，更重要的是，可以通过修正参数 d 来进一步修改边界条件，实现对于整个电磁体系的快速求解，而无需再额外考虑材料的微观细节。这种方法相较于对整个体系都使用流体力学模型求解，这种方法可以大大降低计算量。

具体而言，可以考虑构建一个长为 $x_2 - x_1$ ，宽为 Δy 的环路，其中 $x_1 < 0 < x_2$ 为量子效应的边界，即在该边界以外，电磁体系的性质与经典的情况相同。利用环路定理 $\oint_C \mathbf{E} d\mathbf{l} = 0$ ，可得：

$$(E_{\parallel}^+ - E_{\parallel}^-)\Delta y - \int_{x_1}^{x_2} E_{\perp}^+ dx + \int_{x_1}^{x_2} E_{\perp}^- dx = 0 \quad (31)$$

其中， $E_{\parallel}^-$ 和 $E_{\parallel}^+$ 表示在界面两侧 x_1 和 x_2 位置处的平行电场分量， $E_{\perp}^-$ 和 $E_{\perp}^+$ 表示 Δy 两侧的垂直电场分量，利用分部积分可得：

$$\int_{x_1}^{x_2} E_{\perp}^+ dx = \int_{x_1}^{x_2} d(E_{\perp}^+ x) - \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial E_{\perp}^+}{\partial x} x dx = E_{\perp}^+ x|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial E_{\perp}^+}{\partial x} x dx \quad (32)$$

由于 x_1 和 x_2 是量子效应的边界，故其中第一部分对于经典情况和考虑量子修正以后的情况是相同的，而对于第二项，由于：

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial E_{\perp}^+}{\partial x} x dx = \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\epsilon_0} \rho(x) x dx = \frac{\pi}{\epsilon_0} = d (E_{\perp}^+ - E_{\perp}^-) \quad (33)$$

所以对于经典情况，由于修正参数等于 0，所以（32）式中的第二项为 0，而对于考虑量子

修正的情况则不为 0，将 (32) (33) 式代入 (31) 式，可得：

$$(E_{\parallel}^{+} - E_{\parallel}^{-})\Delta y = E_{\perp}^{+}x|_{x_1}^{x_2} - \frac{\pi^{+}}{\varepsilon_0} - E_{\perp}^{-}x|_{x_1}^{x_2} + \frac{\pi^{-}}{\varepsilon_0} \quad (34)$$

由于对于经典情况有：

$$\lim_{x_1, x_2 \rightarrow 0} (E_{\parallel}^{+} - E_{\parallel}^{-})\Delta y = \lim_{x_1, x_2 \rightarrow 0} E_{\perp}^{+}x|_{x_1}^{x_2} - E_{\perp}^{-}x|_{x_1}^{x_2} = 0 \quad (35)$$

所以对于考虑量子修正的情况有：

$$\lim_{x_1, x_2 \rightarrow 0} (E_{\parallel}^{+} - E_{\parallel}^{-})\Delta y = -\frac{1}{\varepsilon_0}(\pi^{+} - \pi^{-}) \quad (36)$$

所以可以得到考虑量子修正以后的边界条件：

$$[[E_{\parallel}]] = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} (E_{\parallel}^{+} - E_{\parallel}^{-}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\pi^{+} - \pi^{-}}{\Delta y} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \nabla_{\parallel} \pi(r_{\parallel}) = -d \nabla_{\parallel} \cdot (E_{\perp}^{+} - E_{\perp}^{-}) \quad (37)$$

其中 $[[E_{\parallel}]]$ 表示界面两侧电场的平行分量的差值，即原本边界条件中的电场平行分量相等，变为了一个正比于修正参数 d 的量，如果修正参数 d 等于 0，即等价于电子没有溢出，则回归到经典电磁理论的边界条件。

4 修正参数 d 影响下的等离激元共振

可以通过改变修正参数 d 的大小，在修改边界条件的情况下，在二维对无限长圆柱的局域表面等离激元共振进行模拟，研究修正参数 d 对共振频率的影响，模拟结果如图 6 所示。在经典电磁理论下，无限长圆柱的共振频率为 $\omega_p/\sqrt{2}$ ，从模拟结果可以得到，共振频率的偏移满足：

$$\Delta\omega \propto -\frac{d}{R} \quad (38)$$

由此可以得出结论，正的修正参数 d ，即界面处电子存在溢出，会导致共振频率的红移；而负的修正参数 d ，即界面处电子倾向于向内扩散，会导致共振频率的蓝移，同时也可以得出结论，对于同一种界面，由于修正参数 d 不变，因而量子效应引起的频率的偏移会随着几何尺寸的增大而减弱，这也是为何对于宏观尺度的体系可以忽略量子修正的影响的原因。

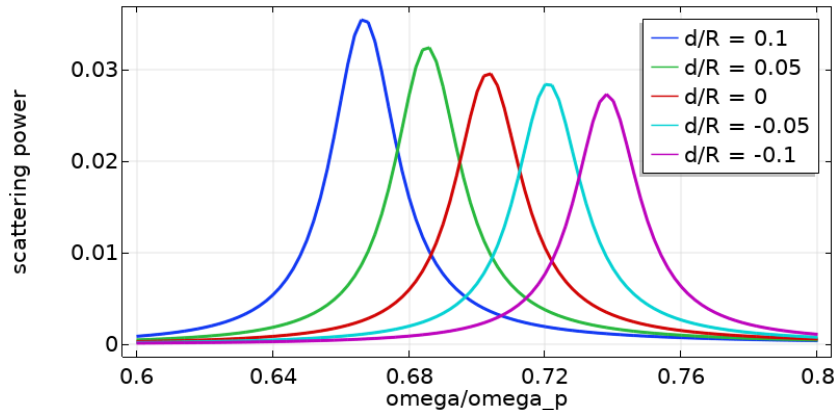


图 6: 不同修正参数 d 影响下的无限长圆柱的共振谱线

除了局域表面等离子共振以外，修正参数 d 也会影响表面等离子激元传播子的色散行为。表面等离子激元传播子是一种二维平面上的电场分布模式，在垂直平面方向上，电场以指数形式衰减，在平面的传播方向上，正负电荷交替分布。经典情况下的表面等离子激元传播子的色散关系如图 7（a）所示，而考虑量子修正以后的色散关系如图 7（b）（c）（d）所示。图中是针对金属和空气界面的反射系数的模值 $|r|$ 绘制密度图，这是由于反射系数的极点就对应于表面等离子激元传播子的共振模式。根据图 7 可以将色散关系分为两个区域，对于 $q \sim \omega/c \ll 1/d$ 的区域，由于电荷溢出行为较弱，表面等离子激元传播子的正负电荷分布间隔较大，量子修正效应尚不显著色散关系，而对于 $q \gg \omega/c$ 的区域，正负电荷分布距离非常接近，电荷溢出会导致共振频率的红移，并且随着 q 和 d 的增大而越来越显著。对于 $q \gg \omega/c$ 的区域，共振频率的偏移的渐近行为满足：

$$\Delta\omega \propto -qd \quad (39)$$

因此，量子修正下，表面等离子激元传播子共振频率的偏移具有和局域表面等离子共振相同的形式，其中表面等离子激元传播子的特征长度是水平波矢的倒数，而局域表面等离子共振的特征长度是几何体的曲率半径。

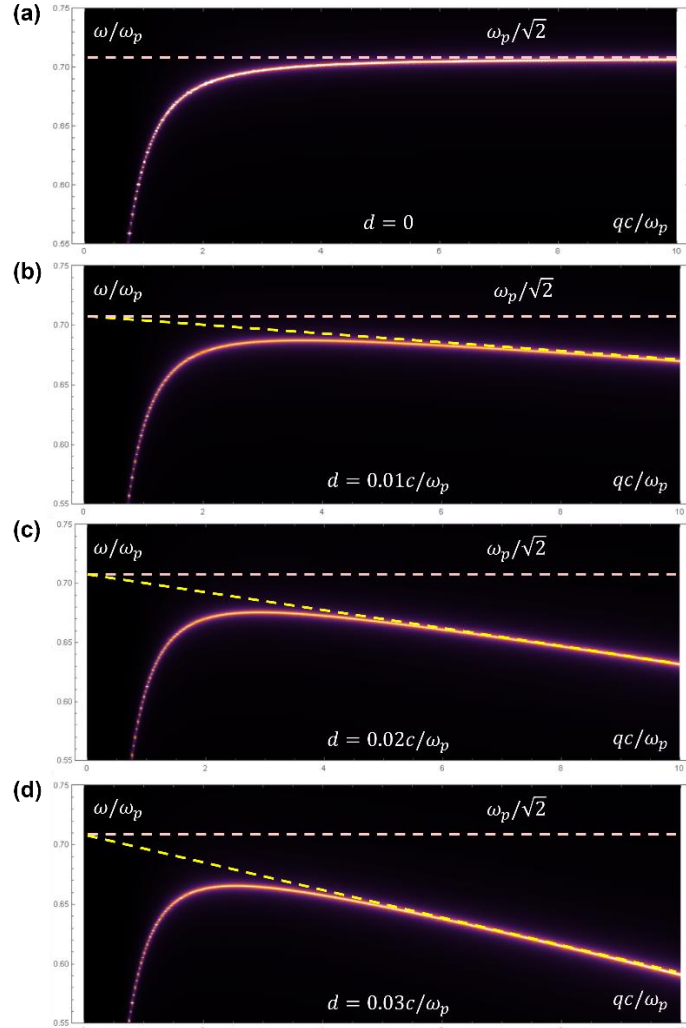


图 7：经典情况与量子修正下的表面等离子激元传播子的色散谱线

5 总结与展望

在研究光与物质的相互作用时，对于 10nm 以上的宏观体系，可以使用经典电磁理论来描述，而对于 0.1nm 以下的微观体系，可以使用含时的密度泛函理论来准确求解。然而，对于 0.1nm 和 10nm 之间的介观体系，一方面经典电磁理论的缺陷不可忽略，另一方面完全使用含时的密度泛函理论又会导致过大的计算量，因此需要通过半经典的量子修正方法来进行求解。

而在使用半经典方法求解量子效应对等离激元共振的影响时，倘若完全使用流体力学模型，则会带来较大的计算量。因而可以分两步进行，首先根据材料性质利用流体力学模型计算修正参数 d ，接着利用修正参数 d 计算整个电磁体系。通过这种方法，可以将材料和几何尺寸这两个影响等离激元共振的因素分开考虑计算，从而大大减小所需计算量。

研究的结果表明，量子修正会使得等离激元共振的共振频率发生偏移，其中电子溢出会使得共振频率发生红移，偏移程度正比于表示电子的溢出程度的修正参数 d 以及特征长度的倒数。因而，对于宏观体系即特征长度较大的体系，不需要考虑量子效应的影响，而对于特征长度较小的体系，则必须加入量子修正或直接使用含时的密度泛函理论来准确求解。

利用这样一种半经典的量子修正方法，可以进一步深入探索各种电磁体系在介观尺度下的行为。比如，可以研究介观尺度下量子效应对于纳米天线的共振频率、辐射损耗、模式间耦合的影响；也可以研究两块介质板之间由涨落带来的电磁相互作用，也就是卡西米尔力，在介观尺度上的变化趋势。

参考文献

- [1] Yang Y, Zhu D, Yan W, et al. A general theoretical and experimental framework for nanoscale electromagnetism[J]. Nature, 2019, 576(7786): 248-252.
- [2] Jackson J D. Classical electrodynamics[J]. 1999.
- [3] Liebsch A. Electronic excitations at metal surfaces[M]. Springer Science & Business Media, 1997.
- [4] Ding K, Chan C T. Plasmonic modes of polygonal rods calculated using a quantum hydrodynamics method[J]. Physical Review B, 2017, 96(12): 125134.
- [5] Gonçalves P A D, Christensen T, Rivera N, et al. Plasmon–emitter interactions at the nanoscale[J]. Nature communications, 2020, 11(1): 1-13.
- [6] Christensen T. From classical to quantum plasmonics in three and two dimensions[M]. Springer, 2017.

致谢：从大三上学期申报望道项目开始，望道项目已经陪伴我度过了近两年的学术生涯，非常感谢 FDUROP 为我提供这样一个参与学术的平台，让我的科研能力得到了极大的锻炼，也感谢 FDUROP 的张力群老师在项目开展过程中对我的各项帮助。在课题的开展过程中，非常感谢周磊老师、丁鲲老师对本课题的大力指导，有了他们的指导本课题才能够顺利开展，也感谢何琼老师、孙树林老师以及课题组的田筱超然师兄、林靖师姐、蔡青男师兄对我学习上的支持与帮助。当然也要感谢戚扬老师和刘韡韬老师莅临我的中期报告并给予指导。