由二維結構推導至三維奈米結構物之表面電漿共振之運算

台大應力所碩二 陳建宏

一.前言

奈米科技已經被公認為21世紀最重要的產業之一，這是因為當材料尺度縮小至奈米等級時，此時材料將具有高的表面積與體積比、高密度堆積以及高結構組合彈性等性質，這使得材料的物理與化學性質將不同於巨觀時的現象，也因此推動了許多的學者、專家致力於奈米科學領域的研究。奈米科技涵蓋的領域甚廣，從基礎科學橫跨至應用科學，包括物理、機械、材料、光電、生物醫學等領域，例如將金奈米粒子與生物分子結合，便可作為*DNA*及免疫蛋白的檢測[1-3]。另一方面，由於奈米金屬特殊的光學特性，近年來已引起科學家極大的興趣，並著眼於近場光學的研究[4-6]，希望能藉此突破幾何光學的繞射極限問題，而達到操控光波的目的。

由實驗可以發現，金屬奈米粒子會吸收及散射光的能量，當這些粒子吸收了光的能量以後，粒子內的自由電子會因此被極化，並且隨電磁場振盪而運動以反抗外在電磁場的穿透，當金屬奈米粒子大小遠

小於光波波長時，則在特定的頻率下，將會引發整體金屬奈米粒子內自由電子的集體運動，因而造成極強的遠場散射與極強的近場電場放大；而在金屬奈米粒子中，這種自由電子「集體式」的運動的行為，則稱為局部式表面電漿共振(surface plasmon resonances, SPR)[6-10]。經由實驗指出，當粒子的長度越長，即粒子細長比越大時，較容易與波長較長的光發生共振，所以可以藉由改變粒子的形狀和大小，而達到特定波長的光波散射與吸收。實驗結果[11,12]亦顯示，當結構粒子的尺寸在 2nm 以上時，則量子效率(quantum yield)可以忽略不計並可透過 Maxwell 電磁理論來探討粒徑在 $10-100$nm 之金屬奈米粒子與光的交互作用；基於這樣的動機，本文中將探討一二維具有細桿形狀(rod)之金奈米粒子的表面電漿子現象。

2. 本研究中所會用到的理論基礎，並說明以 Maxwell 方程式為統御方程式，描述空間中電磁場的時變關係式，定義邊界條件及向量波函數，並且以向量波函數當作基底函數，進而展開電、磁場。接著，介紹本研究所使用的數值方法(多重中心展開法)，並利用其基本觀念展開各區域的電、磁場，透過在散射體邊界上取點並滿足邊界條件，進而得到一係數矩陣方程式，再以奇異值拆解法求解得到電、磁場中的散射及折射係數，最後將推導散射截面積(scattering cross section, SCS)與吸收截面積(absorption cross section, ACS)的數學表示式。

且將探討一磁場在z軸方向極化之平面波入射場，並透過多重中心展開法來模擬一二維具有細桿形狀(rod)之金奈米粒子的表面電漿子現象。嘗試在不同角度的平面波入射以及變化散射體之細長比的條件下，透過散射截面積、吸收截面積與波長的關係找出金奈米粒子的散射截面與吸收截面共振波長，並觀察在達到共振波長時，金奈米粒子以及核-殼奈米粒子周圍電磁場的增益現象；以及探討兩顆金奈米粒子之間的電磁場交互作用。

二.電磁理論

Maxwell 方程式及邊界條件[31]

Maxwell 方程式主要由四條微分方程式所構成，分別為

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r},t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r},t)}{\partial t} \tag{2.1}$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r},t) = \mathbf{J}(\mathbf{r},t) + \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r},t)}{\partial t} \tag{2.2}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r},t) = \rho(\mathbf{r},t) \tag{2.3}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r},t) = 0 \tag{2.4}$$

其中，$\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$、$\mathbf{D}(\mathbf{r},t)$、$\mathbf{H}(\mathbf{r},t)$與$\mathbf{B}(\mathbf{r},t)$分別為電場強度、電通量密度、磁場強度以及磁通量密度；而電磁場波源$\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$、$\rho(\mathbf{r},t)$分別為電流密度及電荷密度。

若將(2.1)式與(2.2)式的左、右兩方同時對邊界為C，面積為S的開放表面做面積分運算，並應用 Stokes's theorem，便可以得到：

$$\oint_C \mathbf{E}\cdot d\mathbf{l} = -\int_S \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}\cdot d\mathbf{s} \tag{2.5}$$

$$\oint_C \mathbf{H}\cdot d\mathbf{l} = \int_S \left(\mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\right)\cdot d\mathbf{s} \tag{2.6}$$

同理，把(2.3)式與(2.4)式之左、右兩方對由封閉曲面S所包圍的體積V做體積分運算，且用 Divergence theorem，亦可以得到：

$$\oint_S \mathbf{D}\cdot d\mathbf{s} = \int_V \rho dv \tag{2.7}$$

$$\oint_S \mathbf{B}\cdot d\mathbf{s} = 0 \tag{2.8}$$

而方程式(2.5)至(2.8)式，則稱為 Maxwell 方程式的積分形式。

對於線性材料而言，由於 Maxwell 方程式是線性微分方程式，因此在穩定狀態中，任何的時變場，都可以由不同頻率下之簡諧解作線性疊加來表示。本文中將僅考慮在頻率域中的反應，並假設電磁場與時間的關係僅包含在時間因子$e^{j\omega t}$中；其中，j為單位複數，ω及t分別為電磁波的入射頻率與時間變數。

$$\nabla\times\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -j\omega\mathbf{B}(\mathbf{r}) \tag{2.9}$$

$$\nabla\times\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}(\mathbf{r}) + j\omega\mathbf{D}(\mathbf{r}) \tag{2.10}$$

$$\nabla\cdot\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \tag{2.11}$$

$$\nabla\cdot\mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0 \tag{2.12}$$

由於這些物理量僅為位置向量$\mathbf{r}$的函數，為了書寫方便，在之後的文章中將直接以$\mathbf{E}$、$\mathbf{D}$、$\mathbf{H}$與$\mathbf{B}$以及$\mathbf{J}$、ρ來表示，而省略其自變數−位置向量$\mathbf{r}$。

當我們所考慮的區域為線性且等向的介質材料時，電通量密度$\mathbf{D}$與電場強度$\mathbf{E}$平行，磁通量密度$\mathbf{B}$與磁場強度$\mathbf{H}$平行，且彼此之間會滿足組成律(constitutive law)的關係：

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\omega)\mathbf{E} \tag{2.13}$$

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \tag{2.14}$$

其中，ε、μ分別為介電係數(permittivity)與導磁係數(permeability)。由於金屬粒子的介電係數為頻率的函數，一般的使用上，多半採用 Drude model [12]，或根據1972年由 Johnson 與 Christy 兩位學者[32]的實驗數據。而本文中的算例將一律使用 Johnson-Christy 的實驗數據，並經由三次樣條曲線(cubic spline)內插而得到金的介電係數與波長的關係。

Maxwell 方程式的微分形式，要求電磁場在空間中的任一點為解析，適用於介質為連續變化的區域。當在跨越存在兩種不同介質的邊界時，介電係數與導磁係數勢必會產生劇烈的變化，若以巨觀的角度來看，一般把這些變化看成是不連續的，並因此使得場向量本身可能產生相對應的不連續性。利用 Maxwell 方程式的積分形式(2.5)至

(2.8)式，可進而推導得到電磁場中的邊界條件：

$$\mathbf{n}\times(\mathbf{E}_1-\mathbf{E}_2)=\mathbf{0} \tag{2.15}$$

$$\mathbf{n}\times(\mathbf{H}_1-\mathbf{H}_2)=\mathbf{J}_s \tag{2.16}$$

$$\mathbf{n}\cdot(\mathbf{B}_1-\mathbf{B}_2)=0 \tag{2.17}$$

$$\mathbf{n}\cdot(\mathbf{D}_1-\mathbf{D}_2)=\rho_s \tag{2.18}$$

其中，下標1、2分別代表介質1與介質2，$\mathbf{n}$為界面上的單位法向量，其方向定義為由介質2指向介質1；而$\mathbf{J}_s$及ρ_s分別為介質界面上在三維空間中的面電流密度跟自由電荷面密度，若在二維空間中則為線電流密度以及自由電荷線密度。

由於(2.15)式與(2.16)式加上連續條件，便可導出(2.17)式與(2.18)式。因此，(2.15)至(2.18)式這四條邊界條件並非彼此線性獨立。事實上，(2.15)式等價於(2.17)式；而(2.16)式等價於(2.18)式，故在求解物理問題時，僅需兩條獨立的邊界條件即可。

2.2 齊次向量 Helmholtz 方程式[30]

對於無電磁波源的區域，即$\mathbf{J}=\mathbf{0}$、$\rho=0$。此時對(2.9)式之左、右兩方作旋度運算並利用組成律與(2.10)式，且令$\mathbf{J}=\mathbf{0}$，可得:

$$\nabla\times\nabla\times\mathbf{E}-\omega^2\varepsilon\mu\mathbf{E}=\mathbf{0} \tag{2.19}$$

同理，對(2.10)式之左、右兩邊作旋度運算並利用組成律與(2.9)式，

且令 $\mathbf{J}=\mathbf{0}$，可得:

$$\nabla\times\nabla\times\mathbf{H}-\omega^2\varepsilon\mu\mathbf{H}=\mathbf{0} \tag{2.20}$$

根據向量恆等式 $\nabla\times\nabla\times\mathbf{F}=\nabla(\nabla\cdot\mathbf{F})-\nabla^2\mathbf{F}$，以及 (2.11) 式及 (2.12) 式，並考慮 $\rho=0$ 的條件，便可將 (2.19) 式及 (2.20) 式改寫成齊次向量 Helmholtz 方程式的形式：

$$\nabla^2\mathbf{E}+k^2\mathbf{E}=\mathbf{0} \tag{2.21}$$

$$\nabla^2\mathbf{H}+k^2\mathbf{H}=\mathbf{0} \tag{2.22}$$

其中，$k=\omega\sqrt{\varepsilon\mu}$ 稱為波數(wave number)，與所要考慮之電、磁場的材料性質有關。

齊次向量 Helmholtz 方程式對求解電磁場問題時，提供了相當程度的便利性，因為它成功的解決了 Maxwell 方程式中電場與磁場彼此耦合的情況。值得注意的是，滿足無電磁波源的 Maxwell 方程式中電磁場必然滿足齊次向量 Helmholtz 方程式；然而滿足 (2.21) 及 (2.22) 式之任意兩個 $\mathbf{E}$、$\mathbf{H}$，則必須再配合 (2.1) 及 (2.2) 式，才會滿足 Maxwell 方程式。

2.3 向量波方程與純量波函數[30]

在直角座標中，齊次向量 Helmholtz 方程式可直接將其寫成分量

式，進而得到x、y及z互不耦合的純量 Helmholtz 方程式；然而，對於圓柱座標以及球座標而言，則沒有如此便利性。根據[30]，在圓柱座標下，電場$\mathbf{E}$及磁場$\mathbf{H}$可以由向量波函數$\mathbf{L}$、$\mathbf{M}$及$\mathbf{N}$的線性組合來表示，其中$\mathbf{L}$、$\mathbf{M}$與$\mathbf{N}$分別定義為：

$$\mathbf{L}_n = \nabla \psi_n \tag{2.23}$$

$$\mathbf{M}_n = \nabla \times \left(\psi_n \mathbf{e}_z\right) \tag{2.24}$$

$$\mathbf{N}_n = \frac{1}{k}\nabla \times \mathbf{M} = \frac{1}{k}\nabla \times \nabla \times \left(\psi_n \mathbf{e}_z\right) \tag{2.25}$$

其中，$\mathbf{e}_z$為z軸方向之單位向量；ψ_n為圓柱座標中的純量波函數，即滿足齊次純量 Helmholtz 方程式$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0$的所有解。

本文中，將探討一圓柱在z軸上無限延伸的物理問題，且波的傳播方向僅在xy平面，而沒有z軸分量之橫向模態(TE mode)。因此，純量波函數ψ_n應僅為r、θ的函數，故可將圓柱座標中的 Laplace 運算子簡化為$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$。利用分離變數法求解$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0$可得：

$$\psi_n(r,\theta) = \frac{1}{k} Z_{|n|}\left(kr\right) e^{jn\theta}, n = -\infty \sim \infty \tag{2.26}$$

其中，n為整數, $Z_{|n|}\left(kr\right)$為滿足 Bessel 方程式的解。

由於 Bessel 方程式為一條二階微分方程式,因此會存在有兩組線

性獨立的解。而當n為大於零的整數時，第一類 Bessel 函數$\left(J_n(kr)\right)$、第二類 Bessel 函數$\left(Y_n(kr)\right)$；以及透過$J_n(kr)$與$Y_n(kr)$所線性組合而成的第一類 Hankel 函數$\left(H^{(1)}{}_n(kr)\right)$與第二類 Hankel 函數$\left(H^{(2)}{}_n(kr)\right)$，皆為 Bessel 方程式之線性獨立解。因此，$Z_{|n|}(kr)$可由上述四類函數中任取兩類函數進行線性組合而構成通解，其函數的選擇可由所考慮的電磁場區域是否包含座標原點而定。下標n帶有絕對值的原因在於純量波函數，(2.26)式中，n的範圍在$-\infty$與∞之間，而上述四種 Bessel 方程式的解，則必須在$n>0$時，才為線性獨立解，故加上絕對值以確保其獨立性。

當考慮的電磁場為包含座標原點的區域時，習慣上選用第一類 Bessel 函數與第二類 Bessel 函數當作 Bessel 方程式的兩個線性獨立解。由於第二類 Bessel 函數在原點具有奇異性，此時為了滿足電磁場在原點為解析的特性，即在$r=0$處的函數值為有限，因此(2.26)式中的$Z_{|n|}(kr)$，最後將只會剩下$J_n(kr)$這一項。若考慮的電磁場為不包含座標原點且距離座標原點為無限遠之區域時，則習慣上選用第一類 Hankel 函數與第二類 Hankel 函數作為 Bessel 方程式的兩個線性獨立解。此時，為了確保散射場滿足外傳波的輻射條件，以及配合時間因子為$e^{j\omega t}$，所以(2.26)式中的$Z_{|n|}(kr)$，最後僅會留下$H^{(2)}{}_n(kr)$這一項。最後，當考慮的電磁場是不包含座標原點的中空區域時，例如核-殼

散射體中的殼層部分，此時便沒有原點為解析及外傳波的輻射條件可供使用，因此(2.26)式中的$Z_{|n|}(kr)$，必須選取為$J_n(kr)$與$H^{(2)}{}_n(kr)$之線性組合。

對於無電磁波源之電磁場，亦即$\nabla\cdot\mathbf{E}=0$、$\nabla\cdot\mathbf{H}=0$。由(2.23)式可知，$\nabla\cdot\mathbf{L}_n=\nabla^2\psi_n=-k^2\psi_n\neq 0$，因此對於無散場而言，無電磁波源之電場$\mathbf{E}$與磁場$\mathbf{H}$僅為$\mathbf{M}$及$\mathbf{N}$的線性組合，而不用考慮$\mathbf{L}$的貢獻。將$(2.26)$式代入$(2.24)$、$(2.25)$式中，便可得到在圓柱座標下的$\mathbf{M}$、$\mathbf{N}$表示式：

$$\mathbf{M}_n=\frac{jn}{kr}Z_{|n|}(kr)e^{jn\theta}\mathbf{e}_r-Z_{|n|}'(kr)e^{jn\theta}\mathbf{e}_\theta \tag{2.27}$$

$$\mathbf{N}_n=Z_{|n|}(kr)e^{jn\theta}\mathbf{e}_z \tag{2.28}$$

本文中，將考慮兩種電磁波源的入射，一為波傳播方向與電場極化方向皆在xy平面上，且磁場極化方向僅在z軸上之平面電磁波。另一為輻射電場極化方向在xy平面上，而磁場極化方向僅在z軸上之電偶極波源場。由於散射體為一在z軸上無限延伸的圓柱，且入射波源亦不隨z改變而有所變化，因此整個散射問題的磁場極化方向皆會在z軸上，故僅需$\mathbf{N}_n$即可完整的描述磁場；同樣地，亦僅需$\mathbf{M}_n$便可完整的描述電場。最後，電場及磁場可表示成：

$$\mathbf{E} = -\sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \mathbf{M}_n \tag{2.29}$$

$$\mathbf{H} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} b_n \mathbf{N}_n \tag{2.30}$$

將(2.29)式代入(2.9)式中，可以得到：

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \nabla \times \mathbf{M}_n = -j\omega \mathbf{B} \tag{2.31}$$

利用(2.25)式之互旋關係以及組成律，可將(2.31)式改寫成：

$$\mathbf{H} = \frac{k}{j\omega\mu} \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \mathbf{N}_n \tag{2.32}$$

比較(2.30)與(2.32)式，便可得到a_n與b_n兩者之間的關係。

由[33]，滿足 Bessel 方程式的解，在n為整數時具有以下的特性，

$$Z_{-n}(kr) = (-1)^n Z_n(kr) \tag{2.33}$$

為書寫方便，可藉由重新定義(2.29)與(2.32)式中，小於零的係數$c_n = (-1)^n a_n$；再利用(2.33)式，將(2.27)與(2.28)式中$Z_{|n|}(kr)$下標n所帶之絕對值去除，依然可以得到相同的答案。將(2.32)式加以展開便可輕易的觀察出其間的關係：

$$
\begin{aligned}
\mathbf{H} &= \frac{k}{j\omega\mu}\sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \mathbf{N}_n \\
&= \frac{k}{j\omega\mu}\left[\cdots + a_{-1}Z_{|-1|}\left(kr\right)e^{-j\theta} + a_0 Z_{|0|}\left(kr\right) + a_1 Z_{|1|}\left(kr\right)e^{j\theta} + \cdots\right]\mathbf{e}_z \\
&= \frac{k}{j\omega\mu}\left[\cdots + a_{-1}Z_1\left(kr\right)e^{-j\theta} + a_0 Z_0\left(kr\right) + a_1 Z_1\left(kr\right)e^{j\theta} + \cdots\right]\mathbf{e}_z \\
&= \frac{k}{j\omega\mu}\left[\cdots + a_{-1}\left(-1\right)^1 Z_{-1}\left(kr\right)e^{-j\theta} + a_0 Z_0\left(kr\right) + a_1 Z_1\left(kr\right)e^{j\theta} + \cdots\right]\mathbf{e}_z \\
&= \frac{k}{j\omega\mu}\left[\cdots + c_{-1}Z_{-1}\left(kr\right)e^{-j\theta} + c_0 Z_0\left(kr\right) + c_1 Z_1\left(kr\right)e^{j\theta} + \cdots\right]\mathbf{e}_z \\
&= \frac{k}{j\omega\mu}\sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n Z_n\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_z
\end{aligned}
$$

其中，

$$
c_n = \begin{cases} a_n & ,n \ge 0 \\ (-1)^n a_n & ,n < 0 \end{cases} \tag{2.34}
$$

並重新定義

$$
\mathbf{M}_n = \frac{jn}{kr} Z_n\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_r - Z_n^{'}\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_\theta \tag{2.35}
$$

$$
\mathbf{N}_n = Z_n\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_z \tag{2.36}
$$

2.4 電磁場基底函數[32,27]

考慮一入射電磁場照射在一二維任意形狀之散射體上，使得散射體內部之自由電荷與束縛電荷產生振盪，而這些電荷的運動又在物體內、外建立了二次場。利用(2.29)式與(2.32)式即可完整且唯一的描述此現象，但是描述不同區域的電磁場需要不同的基底函數，這在2.3

節已詳細討論過。

現在我們將定義一種專屬的符號，以便往後我們能清楚地由符號知道$Z_n\left(kr\right)$所選取之函數。此時，將$Z_n\left(kr\right)=J_n\left(kr\right)$代入$\left(2.35\right)$與$\left(2.36\right)$中，可以得到：

$$\hat{\mathbf{M}}_n=\frac{jn}{kr}J_n\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_r-J_n^{'}\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_\theta \tag{2.37}$$

$$\hat{\mathbf{N}}_n=J_n\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_z \tag{2.38}$$

同樣地，將$Z_n\left(kr\right)=H_n^{(2)}\left(kr\right)$代入$\left(2.35\right)$與$\left(2.36\right)$中，可以得到：

$$\mathbf{M}_n=\frac{jn}{kr}H_n^{(2)}\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_r-H_n^{(2)'}\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_\theta \tag{2.39}$$

$$\mathbf{N}_n=H_n^{(2)}\left(kr\right)e^{jn\theta}\mathbf{e}_z \tag{2.40}$$

因此，包含座標原點區域之電磁場，可以重新定義成：

$$\mathbf{E}=-\sum_{n=-\infty}^{\infty}c_n\hat{\mathbf{M}}_n \tag{2.41}$$

$$\mathbf{H}=\frac{k}{j\omega\mu}\sum_{n=-\infty}^{\infty}c_n\hat{\mathbf{N}}_n \tag{2.42}$$

其中，未知係數c_n可由邊界條件求得。而不包含座標原點且距離座標原點為無限遠之區域電磁場，可以表示成：

$$\mathbf{E}=-\sum_{n=-\infty}^{\infty}d_n\mathbf{M}_n \tag{2.43}$$

$$\mathbf{H} = \frac{k}{j\omega\mu} \sum_{n=-\infty}^{\infty} d_n \mathbf{N}_n \tag{2.44}$$

其中，利用邊界條件可決定未知係數d_n。最後，不包含座標原點之中空區域電磁場，可以表示成：

$$\mathbf{E} = -\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(e_n \mathbf{M}_n + f_n \hat{\mathbf{M}}_n \right) \tag{2.45}$$

$$\mathbf{H} = \frac{k}{j\omega\mu} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(e_n \mathbf{N}_n + f_n \hat{\mathbf{N}}_n \right) \tag{2.46}$$

其中，未知係數e_n、f_n將可透過邊界條件決定。

2.5 多重中心展開法[26,35-39]

在上一節的討論中，我們知道不管散射體的形狀為何，其電磁場皆可依照所考慮的區域由(2.41)至(2.46)式所決定，但在數值計算上並沒有辦法計算無窮級數的疊加；因此，在進行數值分析時，常在收斂的情況下，只疊加有限項而捨去其高階級數的運算。然而，當我們所考慮的散射體不再是簡單的圓柱形狀時，或是入射場不再是簡單的平面波時，此時就必須使用到高階的級數才能達到所期望的精度；但是當使用高階 Hankel 函數時，便會有計算機的捨去誤差(round-off error)出現，且該捨去誤差比低階的 Hankel 函數還大，這樣的結果將不利於數值求解線性聯立方程組。因此，單純的增加基底函數的階數

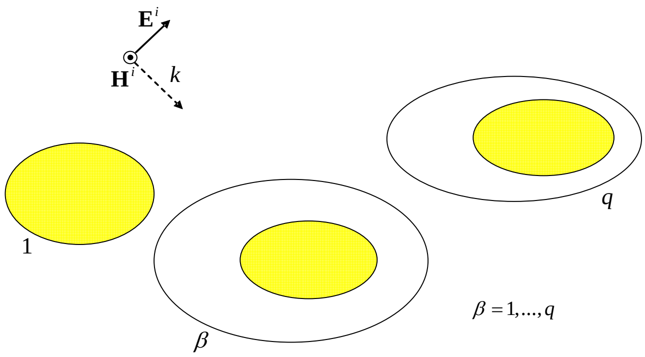
會有數值處理上的困難，但是過少的展開階數則是在理論上忽略了高階項的貢獻。為了解決上述的問題，將使用多個波源來展開電磁場，以降低展開階數而改善捨去誤差，而稱這種方法為多重中心展開法(MMP)[26]。

1967 年 Vekua[35]證明了在一多連通區域(multiple connected domain)，若每一個區域內放置一個展開中心做級數展開，並疊加這些展開中心所展開的級數，在足夠的級數展開項數下並適當的決定展開係數，則這樣的級數解是滿足完整性但是並不唯一；這是因為每個展開中心所展開的級數均可為一組完整的級數解，所以在多個展開中心的情形下，仍會滿足完整性但是係數則不唯一。對於大多數的一般情況而言，在每一個區域引入多個展開中心做展開，在數值運算上會有更好的結果[37]。因此，在一般的使用中都是採取引入多個展開中心做展開以降低級數的展開階數，而非使用稀少的展開中心將所展開的級數展開到高階來求得問題的解[39]。

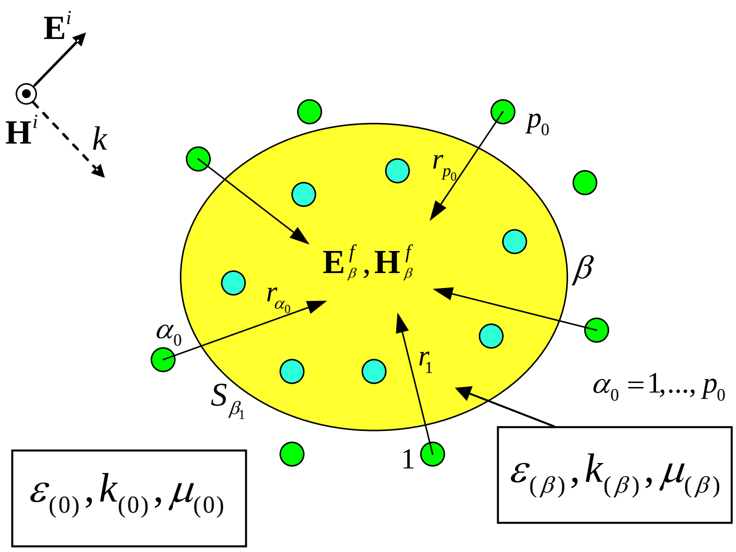
多重中心展開法是相對較新且快速發展的一種研究電磁學邊界值問題的方法，Hafner[26]於1980 年提出此方法的理論基礎，其基本觀念在於對散射體內部及外部電、磁場可以由多個散射體內部或外部的展開中心做多重多極子展開(multiple multipole expansion)，並引入第一類 Bessel 函數以及第二類 Hankel 函數作線性疊加而成，展開項

的未知係數則透過在散射體表面取點並嚴格的滿足邊界條件求得。至於展開中心的位置及數目，主要由散射體的幾何形狀來決定；關於這部份，我們將在第三章中做詳細的討論。

根據多重中心展開法，考慮空間中存在著包含有實心與殼-核之散射體共q顆，如下圖所示。



假設第β顆散射體為實心散射體，如下圖所示，

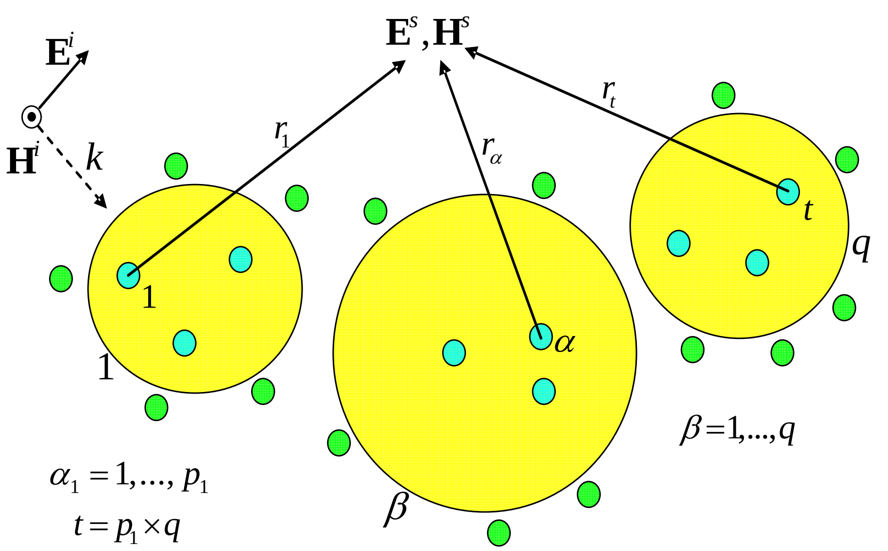


則該顆散射體內部的電、磁場$\mathbf{E}_{\beta}^{f}$與$\mathbf{H}_{\beta}^{f}$，可以由沿著該散射體邊界S_{β_1}外面之p_0個展開中心作展開，表示如下：

$$\mathbf{H}_{\beta}^{f}=\frac{k_{(\beta)}}{j\omega\mu_{(\beta)}}\sum_{\alpha_0=1}^{p_0}\sum_{n_0=-\eta_0}^{\eta_0}\left(b_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}\mathbf{N}_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}+c_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}\hat{\mathbf{N}}_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}\right) \tag{2.47}$$

$$\mathbf{E}_{\beta}^{f}=-\sum_{\alpha_0=1}^{p_0}\sum_{n_0=-\eta_0}^{\eta_0}\left(b_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}\mathbf{M}_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}+c_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}\hat{\mathbf{M}}_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}\right) \tag{2.48}$$

其中，$\alpha_0=1,2,\ldots,p_0$。而η_0與p_0分別為沿著該散射體邊界S_{β_1}外面之展開中心的展開階數以及所有展開中心之數目；$\hat{\mathbf{M}}_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}$、$\hat{\mathbf{N}}_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}$、$\mathbf{M}_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}$及$\mathbf{N}_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}$為該散射體中第$\alpha_0$個展開中心的基底函數。用下標$(\beta)$來表示該散射體本身的材料常數，而$b_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}$、$c_{n_0(\beta)}^{\alpha_0}$為該基底函數所對應之展開係數。散射體外部之電磁散射場$\mathbf{E}^{s}$、$\mathbf{H}^{s}$，則必須由每一個沿著各個散射體邊界S_{β_1}裡面之p_1個展開中心作展開，並且疊加這些展開中心的貢獻，如下圖所示。



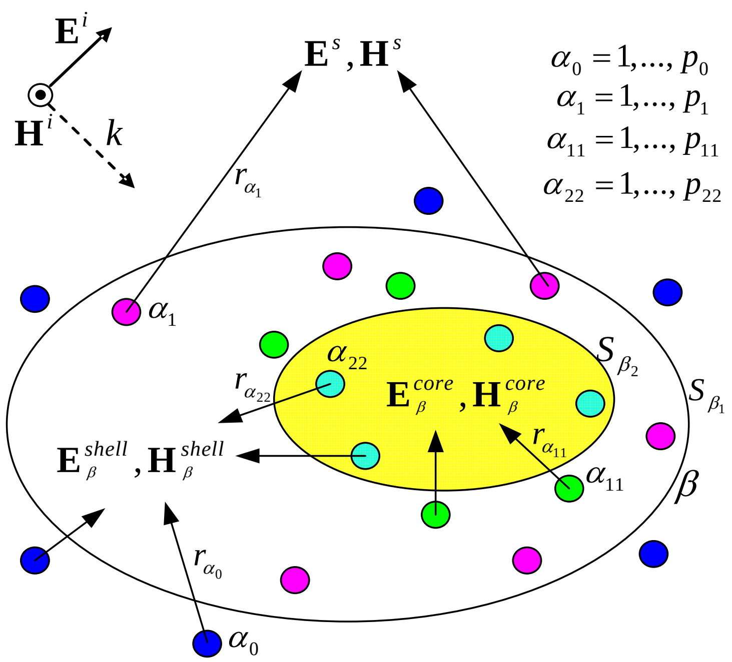
則$\mathbf{E}^s$、$\mathbf{H}^s$可由下式表示：

$$\mathbf{H}^s = \frac{k_{(0)}}{j\omega\mu_{(0)}} \sum_{\alpha=1}^{t} \sum_{n_1=-\eta_1}^{\eta_1} a_{n_1(0)}^{\alpha} \mathbf{N}_{n_1(0)}^{\alpha} \tag{2.49}$$

$$\mathbf{E}^s = -\sum_{\alpha=1}^{t} \sum_{n_1=-\eta_1}^{\eta_1} a_{n_1(0)}^{\alpha} \mathbf{M}_{n_1(0)}^{\alpha} \tag{2.50}$$

其中，$\alpha = 1,2,...,t$、$t = p_1 \times q$。而η_1與t分別為沿著各個散射體邊界S_{β_1}裡面之展開中心的展開階數以及所有展開中心之數目；$\mathbf{M}_{n_1(0)}^{\alpha}$、$\mathbf{N}_{n_1(0)}^{\alpha}$為散射體中第$\alpha$個展開中心的基底函數。用下標$(0)$來表示外域的材料常數，而$a_{n_1(0)}^{\alpha}$為該基底函數所對應之展開係數。

若第β顆散射體為核–殼散射體，如下圖所示。



則該散射體之內域場，則必須分別考慮核心與殼層的部分。核心部份之電磁場$\mathbf{E}_\beta^{core}$、$\mathbf{H}_\beta^{core}$，可以由沿著該散射體內表面邊界S_{β_2}外面

之 p_{11} 個展開中心作展開，表示如下：

$$\mathbf{H}_{\beta}^{core}=\frac{k_{(\beta_c)}}{j\omega\mu_{(\beta_c)}}\sum_{\alpha_{11}=1}^{p_{11}}\sum_{n_{11}=-\eta_{11}}^{\eta_{11}}\left(f_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}\mathbf{N}_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}+g_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}\hat{\mathbf{N}}_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}\right) \qquad (2.51)$$

$$\mathbf{E}_{\beta}^{core}=-\sum_{\alpha_{11}=1}^{p_{11}}\sum_{n_{11}=-\eta_{11}}^{\eta_{11}}\left(f_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}\mathbf{M}_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}+g_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}\hat{\mathbf{M}}_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}\right) \qquad (2.52)$$

其中，$\alpha_{11}=1,2,...,p_{11}$。而 η_{11}、與 p_{11} 分別為沿著該散射體內表面邊界 S_{β_2} 外面之展開中心的展開階數以及所有展開中心之數目；而 $\hat{\mathbf{M}}_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}$、$\hat{\mathbf{N}}_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}$、$\mathbf{M}_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}$ 及 $\mathbf{N}_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}$ 為該散射體中第 α_{11} 個展開中心之基底函數。用下標 (β_c) 來表示該散射體核心之材料常數，而 $f_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}$、$g_{n_{11}(\beta_c)}^{\alpha_{11}}$ 為該基底函數所對應之展開係數。至於散射體之殼層部分電磁場 $\mathbf{E}_{\beta}^{shell}$、$\mathbf{H}_{\beta}^{shell}$，可以由沿著該散射體外表面邊界 S_{β_1} 外面之 p_0 個展開中心與內表面邊界 S_{β_2} 裡面 p_{22} 個之展開中心作展開，表示如下：

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{\beta}^{shell}=\frac{k_{(\beta_s)}}{j\omega\mu_{(\beta_s)}}\Bigg[&\sum_{\alpha_0=1}^{p_0}\sum_{n_0=-\eta_0}^{\eta_0}\left(b_{n_0(\beta_s)}^{\alpha_0}\mathbf{N}_{n_0(\beta_s)}^{\alpha_0}+c_{n_0(\beta_s)}^{\alpha_0}\hat{\mathbf{N}}_{n_0(\beta_s)}^{\alpha_0}\right)\\&+\sum_{\alpha_{22}=1}^{p_{22}}\sum_{n_{22}=-\eta_{22}}^{\eta_{22}}\left(d_{n_{22}(\beta_s)}^{\alpha_{22}}\mathbf{N}_{n_{22}(\beta_s)}^{\alpha_{22}}+e_{n_{22}(\beta_s)}^{\alpha_{22}}\hat{\mathbf{N}}_{n_{22}(\beta_s)}^{\alpha_{22}}\right)\Bigg]\end{aligned} \qquad (2.53)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{\beta}^{shell}=-\Bigg[&\sum_{\alpha_0=1}^{p_0}\sum_{n_0=-\eta_0}^{\eta_0}\left(b_{n_0(\beta_s)}^{\alpha_0}\mathbf{M}_{n_0(\beta_s)}^{\alpha_0}+c_{n_0(\beta_s)}^{\alpha_0}\hat{\mathbf{M}}_{n_0(\beta_s)}^{\alpha_0}\right)\\&+\sum_{\alpha_{22}=1}^{p_{22}}\sum_{n_{22}=-\eta_{22}}^{\eta_{22}}\left(d_{n_{22}(\beta_s)}^{\alpha_{22}}\mathbf{M}_{n_{22}(\beta_s)}^{\alpha_{22}}+e_{n_{22}(\beta_s)}^{\alpha_{22}}\hat{\mathbf{M}}_{n_{22}(\beta_s)}^{\alpha_{22}}\right)\Bigg]\end{aligned} \qquad (2.54)$$

其中，$\alpha_0=1,2,...,p_0$、$\alpha_{22}=1,2,...,p_{22}$。而 η_0 與 p_0 分別為沿著該散射

體邊界S_{β_1}外面之展開中心的展開階數以及所有展開中心之數目，而$\hat{\mathbf{M}}^{\alpha_0}_{n_0(\beta_s)}$、$\hat{\mathbf{N}}^{\alpha_0}_{n_0(\beta_s)}$、$\mathbf{M}^{\alpha_0}_{n_0(\beta_s)}$及$\mathbf{N}^{\alpha_0}_{n_0(\beta_s)}$為該散射體中第$\alpha_0$個展開中心之基底函數；而$b^{\alpha_0}_{n_0(\beta_s)}$、$c^{\alpha_0}_{n_0(\beta_s)}$為該基底函數所對應之展開係數。至於$\eta_{22}$與$p_{22}$則分別為沿著該散射體邊界$S_{\beta_2}$裡面之展開中心的展開階數以及所有展開中心之數目，而$\hat{\mathbf{M}}^{\alpha_{22}}_{n_{22}(\beta_s)}$、$\hat{\mathbf{N}}^{\alpha_{22}}_{n_{22}(\beta_s)}$、$\mathbf{M}^{\alpha_{22}}_{n_{22}(\beta_s)}$及$\mathbf{N}^{\alpha_{22}}_{n_{22}(\beta_s)}$為該散射體中第$\alpha_{22}$個展開中心之基底函數，而$d^{\alpha_{22}}_{n_{22}(\beta_s)}$與$e^{\alpha_{22}}_{n_{22}(\beta_s)}$為該基底函數所對應之展開係數。用下標$(\beta_s)$來表示該散射體之殼層的材料常數。

散射截面積與吸收截面積

經由多重中心展開法建立一符合散射體邊界條件的線性聯立方程組，利用奇異值拆解法拆解該超定矩陣，至此求得各個展開係數。得到展開係數後，利用各個基底的疊加可算出近場的電磁場分佈，另外，亦可求得散射體的散射截面積與吸收截面積，藉由散射截面積、吸收截面積與波長的關係，則可得到金屬奈米粒子的共振波長。對於空間中多顆散射體而言，如圖 2−5 所示；總散射體的散射功率(scattering power) p^s與吸收功率(absorption power) p^a可定義為：

$$p^s = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left\{\int_{s_c}\left(\mathbf{E}^s \times \overline{\mathbf{H}}^s\right)\cdot d\mathbf{s}\right\} \tag{2.71}$$

$$P^a = \frac{-1}{2}\mathrm{Re}\left\{\int_{S}\left(\mathbf{E} \times \overline{\mathbf{H}}\right)\cdot d\mathbf{s}\right\} \tag{2.72}$$

其中，$\overline{\mathbf{H}}^s$為$\mathbf{H}^s$之共軛複數；$\mathbf{H} = \mathbf{H}^i + \mathbf{H}^s$，$S_c = S_{12} \cup S_{13} \cup \ldots \cup S_{1n}$。

而總散射體的散射截面積(scattering cross section, SCS)C_s與吸收截面積(absorption cross section, ACS)C_a可定義為：

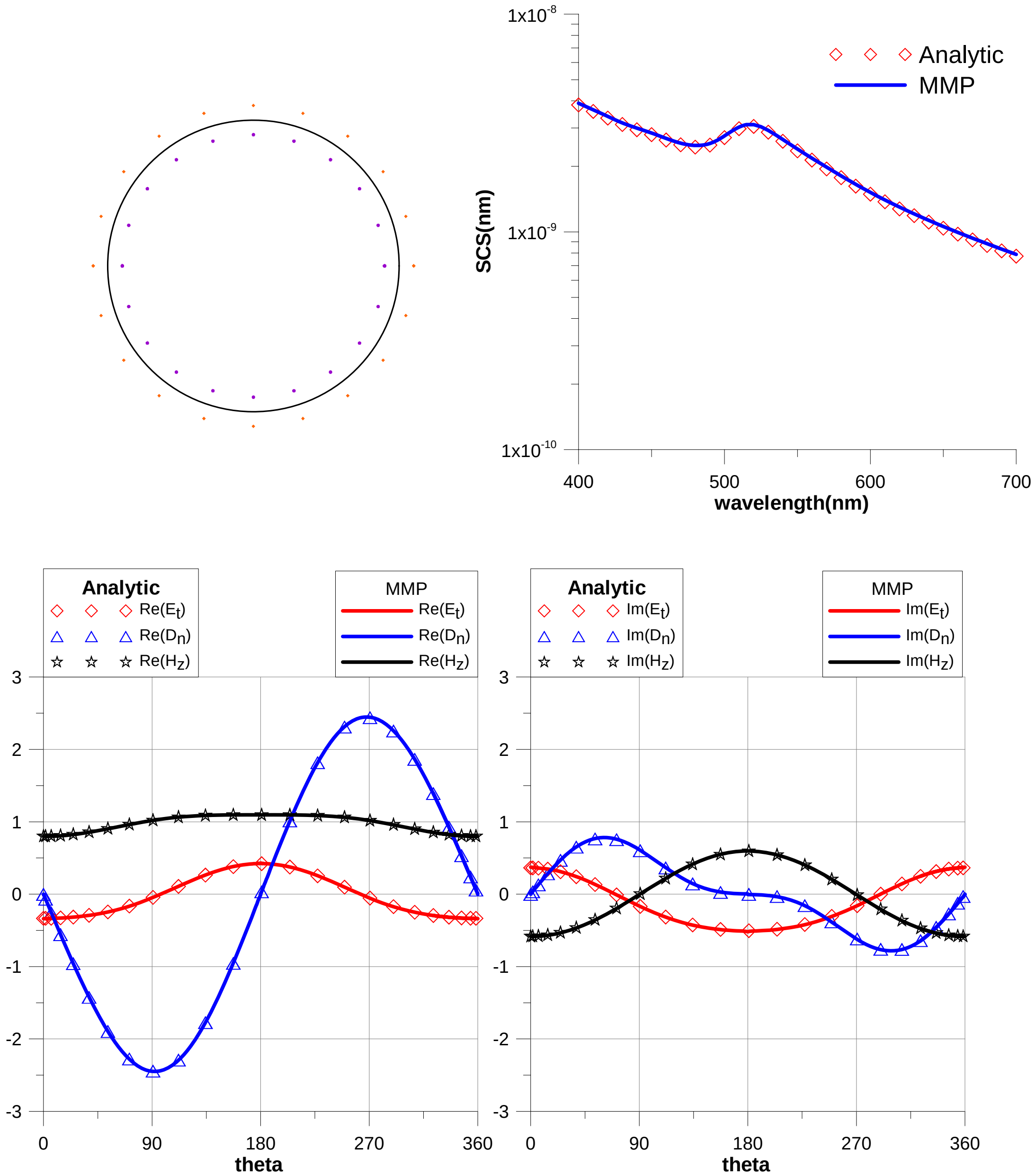
$$C_s = p^s \big/ S^i \tag{2.73}$$

$$C_a = p^a \big/ S^i \tag{2.74}$$

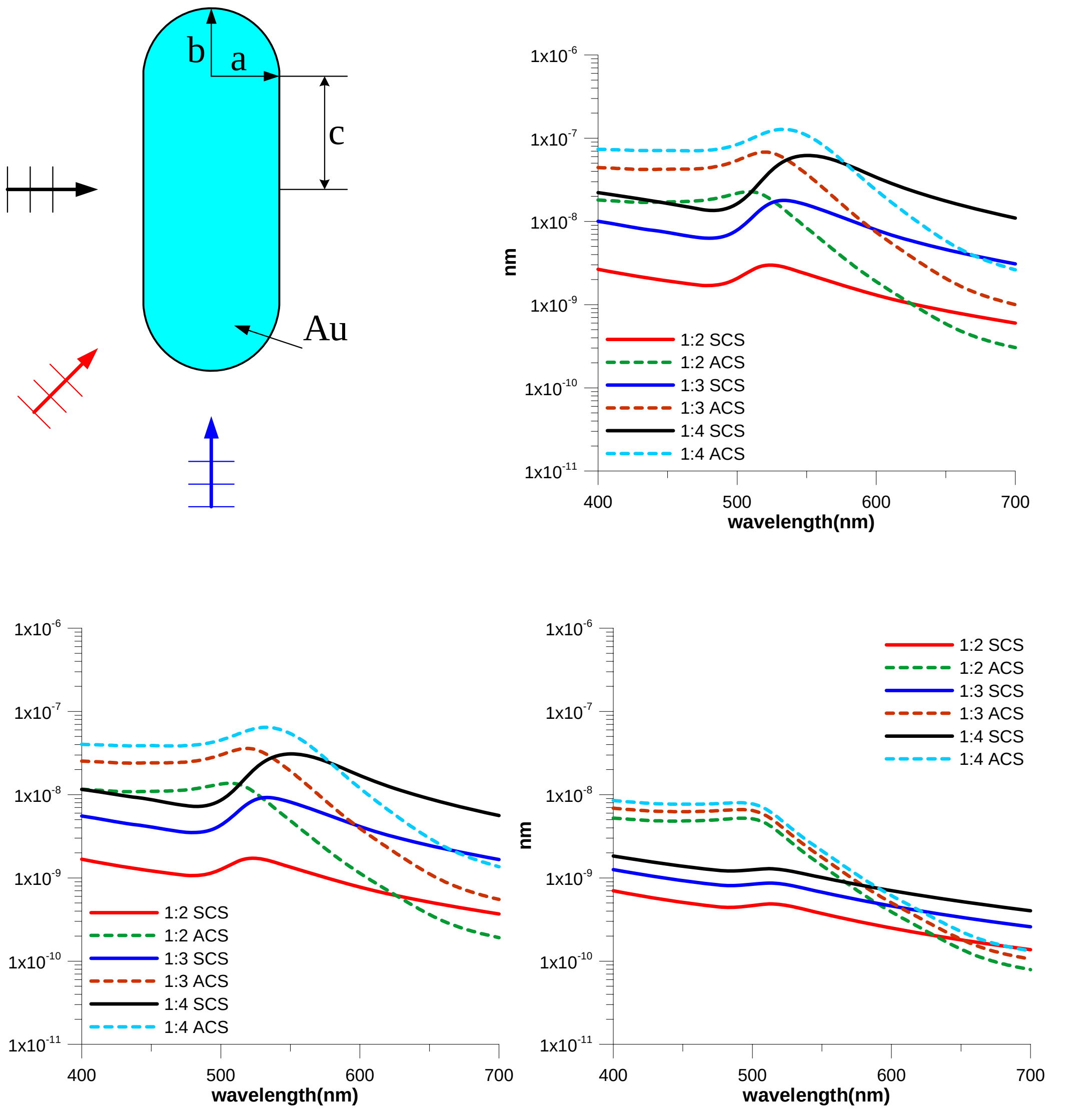
$$S^i = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left\{\mathbf{E}^i \times \overline{\mathbf{H}}^i \cdot \mathbf{e}_k\right\} \tag{2.75}$$

其中，S^i為時間平均玻因亭向量(time-averaged Poynting vector)，而$\mathbf{e}_k$為入射平面波之波傳方向。

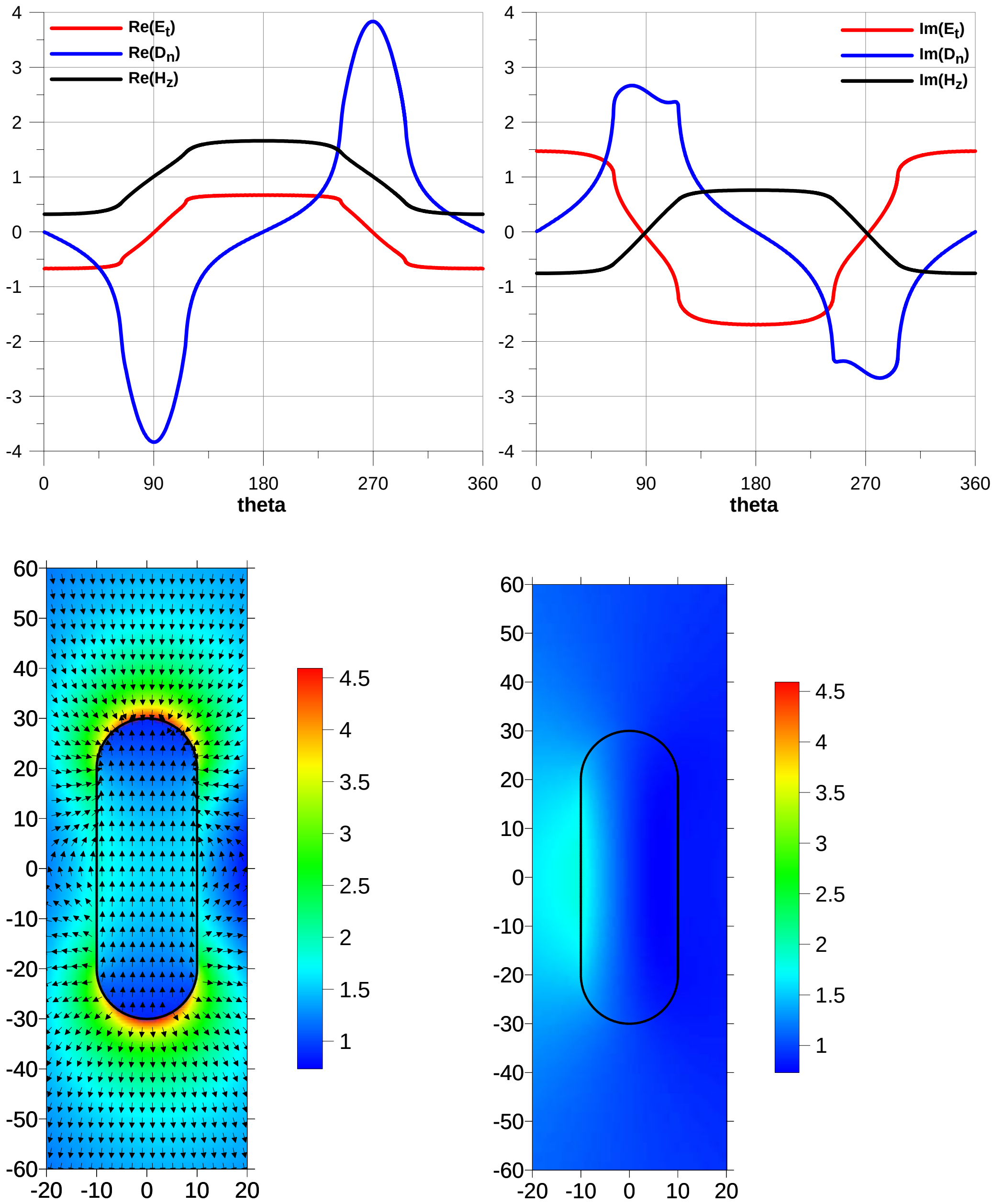
三.數值模擬:平面波入射



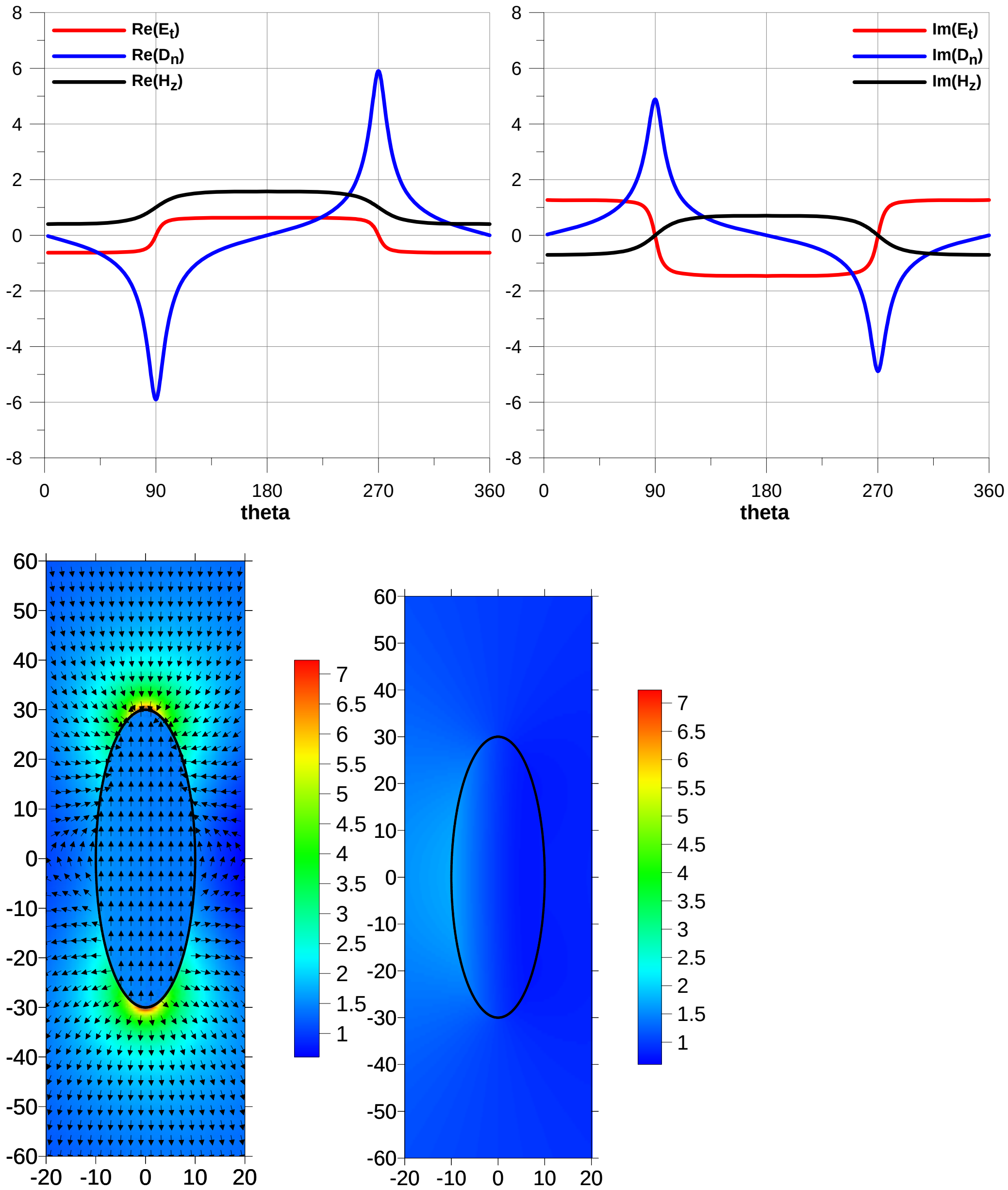
考慮 $a = 20\text{nm}$ 、 $b = 20\text{nm}$ 及 $c = 0.01\text{nm}$ ，模擬半徑 $r = 20\text{nm}$ 之二維圓金奈米粒子，平面波入射角與水平軸夾 0° 。(a)散射體中的展開中心數目及相對位置。(b)考慮散射截面積與波長的關係，其共振波長為517nm 。(c)、(d)分別為共振波長下，散射體表面電磁場數值解與解析解的比較。



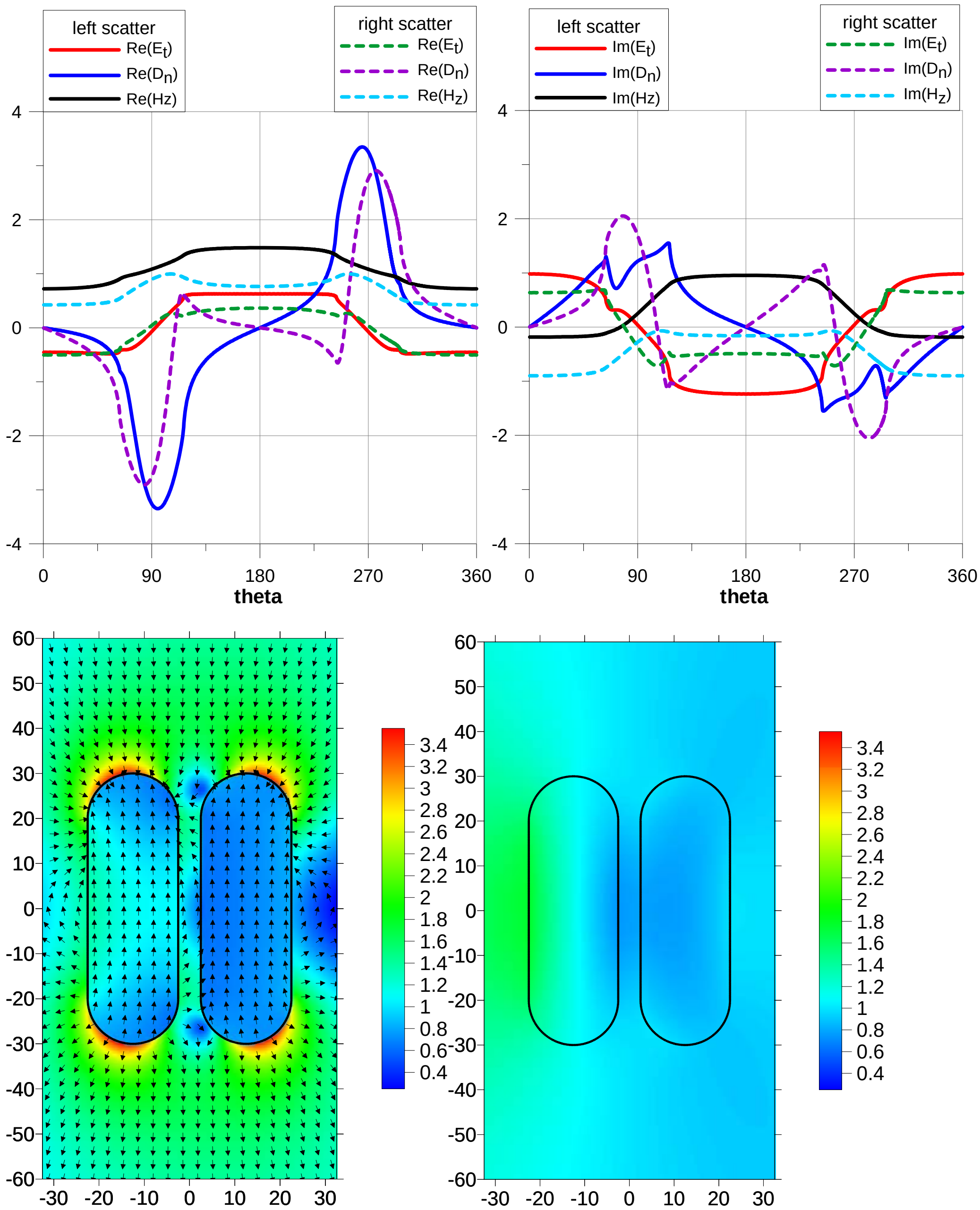
(a)固定 $a=10$nm 及 $b=10$nm 的條件下，藉由改變細桿長度 $c=10$、20 及 30nm 以得到細長比分別 2、3 及 4，搭配平面波入射角與水平軸夾 0^{o}、45^{o} 與 90^{o} 的情形。(b)入射角為 0^{o} 時，其散射截面共振波長分別為 524、533 及 551nm，以及吸收截面共振波長分別為 509、520 及 533nm。(c)入射角為 45^{o} 時，其散射截面共振波長分別為 523、533 及 551nm，以及吸收截面共振波長分別為 507、519 及 532nm。(d)入射角為 90^{o} 時，其散射截面共振波長分別為 513、512 及 512nm，以及吸收截面共振波長分別為 493、491 及 490nm。



$a = 10\text{nm}$ 、$b = 10\text{nm}$ 及 $c = 20\text{nm}$ 之二維細桿形金奈米粒子，平面波入射角與水平軸夾 0° ，散射截面共振波長 533nm ，$\omega = 3.5365\times10^{15}\,\text{rad/s}$ 時，奈米粒子的相對介電係數為 $(-4.765, 2.309)$，其表面電磁場(a)、(b)，以及全域電場(c)，全域磁場(d)。



短、長軸半徑分為10nm、30nm之二維橢圓金奈米粒子，平面波入射角與水平軸夾0°，散射截面共振波長533nm，$\omega = 3.5365\times10^{15}$rad/s時，奈米粒子的相對介電係數為$(-4.765, 2.309)$，其表面電磁場(a)、(b)，以及全域電場(c)，全域磁場(d)。



兩顆 $a=10\text{nm}$、$b=10\text{nm}$ 及 $c=20\text{nm}$ 之二維細桿形金奈米粒子，間隔距離為 5nm，平面波入射角與水平軸夾 0°，在散射截面共振波長 526nm，$\omega=3.5836\times10^{15}\text{rad/s}$ 時，奈米粒子的相對介電係數為 $(-4.278, 2.447)$，其表面電磁場(a)、(b)，以及全域電場(c)，全域磁場(d)。