

Universiteit
Antwerpen

Optische respons van nanodeeltjes met
niet-uniforme dichtheid aan ladingsdragers

Matthew Houtput

Academiejaar 2017-2018

Faculteit wetenschappen
Departement fysica

Promotor:

Prof. Dr. Jacques Tempere

Proefschrift ter verkrijging van de graad van Master in de Fysica

Inhoudsopgave

1	Inleiding	6
1.1	Kadering van het probleem	6
1.2	Mie-theorie in grote lijnen	9
1.2.1	Veldvergelijkingen	9
1.2.2	Sferische harmonieken voor scalaires en vectoren	10
1.2.3	Algemene oplossingen voor \mathbf{E} en \mathbf{B}	11
1.2.4	Toepassing op een bol met harde wand	12
1.2.5	Optische werkzame doorsnedes	13
1.3	Resultaten van Mie-theorie	16
2	Veralgemening van Mie-theorie via elektromagnetische potentialen	18
2.1	Zelfconsistente vergelijkingen voor de potentialen	18
2.2	Ontbinding van de veldvergelijkingen in sferische harmonische componenten	20
2.2.1	Conventie voor de vectorbolfuncties	20
2.2.2	Bepaling van de differentiaalvergelijkingen voor de componenten	22
2.2.3	Randvoorwaarden	24
2.3	Keuze van het externe veld	24
2.4	Toepassing op standaard Mie-theorie	26
2.4.1	Berekening van de algemene oplossing voor de elektromagnetische potentialen	27
2.4.2	Continuïteitsvoorwaarden aan het oppervlak	29
2.4.3	Berekening van de integratieconstanten	30
2.4.4	Resultaten voor de optische werkzame doorsnedes	32
3	Numerieke oplossing van de veldvergelijkingen	34
3.1	Wiskundige definiëring van het probleem	35
3.1.1	Herschaling van de vergelijkingen	35
3.1.2	Susceptibiliteitsprofiel	37
3.1.3	Bulksusceptibiliteit	39
3.2	Numerieke oplossingsmethode	40
3.2.1	Oplossing in gebieden met constante susceptibiliteit	40
3.2.2	Discretisatie van de vergelijkingen	41
3.2.3	Continuïteitsvoorwaarden	43
3.2.4	Keuze van het rooster	44
3.2.5	Structuur van het stelsel	46
3.3	Resultaten voor de nanosfeer	47

3.3.1	Definitie van de geïntegreerde werkzame doorsnede	47
3.3.2	Invloed van de spill-out lengte Δ	48
3.3.3	Ligging van de pieken en invloed van de straal R	51
3.3.4	Effect van de Smith-Drude parameter	53
3.4	Discussie van de resultaten	55
3.4.1	Vergelijking met een klassiek model	55
3.4.2	Vergelijking met een kwantummechanisch model	56
4	Verdere stappen en conclusie	59

Abstract

Wanneer licht op een metalen bol schijnt, zal de bol enerzijds het licht deels reflecteren en anderzijds zal de bol opwarmen door het resterende deel van het licht te absorberen. Hoeveel licht geabsorbeerd wordt en hoeveel gereflecteerd wordt, hangt af van de kleur (de golflengte) van het invallende licht. Dit betekent ook dat er een optimale golflengte voor het invallende licht bestaat, waarvoor de hoeveelheid geabsorbeerd licht het hoogst is. De golflengte-afhankelijkheid, en dus ook de optimale golflengte, wordt voor zeer kleine bollen deels bepaald door de grootte van de bol. We spreken hier van nanosferen, ofwel bollen met een straal tussen de 1 en de 1000 nanometer. De optimale golflengte kan dus zelf gekozen worden door de nanosfeer groter of kleiner te maken.

Deze eigenschap maakt nanosferen zeer interessant voor praktische toepassingen in de medische sector, bijvoorbeeld bij de bestrijding van tumoren. In principe is het mogelijk om de patiënt een oplossing met gouden of zilveren nanosferen toe te dienen, die zich hechten aan de kankercellen en niet aan gezonde cellen. Deze nanosferen kunnen lokaal opgewarmd worden door er met licht op te schijnen, waardoor de tumorcellen vernietigd kunnen worden. Opdat deze methode zou werken moet het gebruikte licht door menselijk weefsel kunnen gaan, wat mogelijk is met nabij infrarood licht. Daarnaast moeten de nanosferen efficiënt opgewarmd kunnen worden. Dit is waarom er nanosferen kunnen gebruikt worden: de grootte van de nanosfeer kan zo gekozen worden dat de absorptie-efficiëntie in het infrarood gebied zo hoog mogelijk is.

Om te berekenen hoeveel licht er gereflecteerd en geabsorbeerd wordt kan gebruik gemaakt worden van de theorie van Mie. Deze Mie theorie beschouwt het licht als een klassieke elektromagnetische vlakke golf die invalt op een klassieke uniforme metalen bol van willekeurige grootte. Het eindresultaat van Mie theorie is een uitdrukking voor de efficiënties voor verstrooiing en absorptie, als functie van de golflengte van het licht, de straal van de nanosfeer, en de diëlektrische functie die aangeeft uit welk materiaal de sfeer is gemaakt. De resultaten komen redelijk goed overeen met het experiment, maar er zijn toch afwijkingen zichtbaar. Deze afwijkingen zijn onder andere ten gevolge van het feit dat men voor systemen op nanometerschaal kwantummechanica moet gebruiken om correcte resultaten te bekomen. Een van de vele kwantummechanische effecten die kunnen optreden is dat de vrije elektronen in het metaal een beetje uit het materiaal kunnen dringen, waardoor de bol eigenlijk geen harde wand meer heeft: de overgang naar het omliggende medium is geleidelijk. Dit effect wordt elektron spill-out genoemd. Hoewel dit effect kwantummechanisch van aard is, kan het toch klassiek in rekening worden gebracht, wat de berekeningen sterk vereenvoudigt.

Het doel van deze thesis is om het effect van elektron spill-out op de absorptie van een nanosfeer theoretisch te onderzoeken. Hiervoor werd een recente theorie gebruikt, die toelaat om de absorptie en verstrooiing van licht aan een bol met een niet-uniforme elektronendichtheid te berekenen. De vergelijkingen geassocieerd met deze theorie kunnen in het algemeen niet exact opgelost worden: daarom werd in deze thesis een snelle numerieke methode ontwikkeld om de vergelijkingen van deze nieuwe theorie met de computer op te kunnen lossen. Met deze methode werd dan voornamelijk onderzocht wat het effect van de natuurlijke elektron spill-out op kleine nanosferen is, en hoe groot de nanosferen moeten zijn vooraleer dit effect verwaarloosbaar is. Er werd gevonden dat bij simulatie van een gouden nanosfeer met een straal van 15nm, de natuurlijke elektron spill-out aanleiding geeft tot een iets hogere absorptie-efficiëntie, maar dat voor de rest de resultaten kwalitatief hetzelfde blijven. Dit betekent dat de resultaten van Mie theorie, die snel en eenvoudig berekend kunnen worden, goed genoeg zijn om in de praktijk te gebruiken.

Samenvatting (Nederlands)

De verstrooiing en absorptie van licht aan een bol met willekeurige afmetingen werd voor het eerst beschreven door Mie. Voor metalen nanosferen is de hoeveelheid geabsorbeerde energie afhankelijk van de vorm en grootte van het nanodeeltje, wat veel controle toelaat over de optische respons. Hierdoor kennen deze nanosferen veel toepassingen, onder andere in de medische sector. Recent werd een veralgemeend formalisme voorgesteld dat toelaat om een sferisch symmetrische glooiende elektronendichtheid mee te nemen. Het doel van deze thesis is om binnen dit veralgemeende formalisme het effect te bestuderen van elektron spill-out op de optische respons van een nanosfeer. Er wordt een snelle numerieke methode voorgesteld om de veldvergelijkingen voor de elektromagnetische potentialen op te lossen voor een nanosfeer met glooiende elektronendichtheid. Deze methode wordt getest door na te gaan of in de limiet van een scherpe wand de resultaten van Mie theorie herbekomen worden. De methode is uitbreidbaar naar meer algemene systemen, zoals nanoschillen of nanosferen met een deklaag. De resultaten wijzen uit dat de absorptiepieken verbreden en naar lagere frequenties verschuiven, en dat er voor grote nanosferen ($R \gtrsim 10\text{nm}$) een optimale spill-out lengte bestaat die de absorptie van de nanosfeer maximaliseert. Dit effect kan in principe gebruikt worden om de absorptie werkzame doorsnede te verhogen, door een artificiële elektron spill-out in de nanosfeer te introduceren.

Summary (English)

The scattering and absorption of light by a sphere of arbitrary size was first described by Mie. For metal nanospheres the amount of absorbed energy depends on the shape and size of the nanoparticle, which allows for tuning of the optical response of the nanoparticle. Because of this, nanospheres have a lot of practical applications, for example in healthcare. Recently, a generalized formalism was proposed which allows to take a non-uniform spherically symmetric electron density into account. The goal of this thesis is to use this formalism to study the effect of electron spill-out on the optical response of a nanosphere. A fast numerical method is proposed to solve the field equations for the electromagnetic potentials for a nanosphere with a non-uniform electron density. The method is tested by verifying that the results of Mie theory are recovered in the limit of a sharp boundary. The method can be expanded to more general systems, such as nanoshells or coated nanospheres. The results indicate that the absorption peaks broaden and shift to lower frequencies, and that for large nanospheres ($R \gtrsim 10\text{nm}$) an optimal spill-out length exists that maximizes the absorption cross-section of the nanosphere. In principle, this shows that an artificial electron spill-out can be introduced to obtain a larger absorption cross-section.

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 Kadering van het probleem

In zowat alle takken van de fysica komen verstrooiingsprocessen voor. In de meest algemene vorm zijn dit processen waarbij twee of meer deeltjes of golven samenkomen en interageren, waarna één of meerdere deeltjes of golven (niet noodzakelijk van dezelfde aard) uit elkaar weggaan. Er zijn veel voorbeelden te vinden, zoals de botsing van twee objecten in de klassieke mechanica, X-ray verstrooiing aan een materiaal voor het bepalen van de kristalstructuur, Compton-verstrooiing van licht aan een deeltje, botsingen bij elementaire deeltjesprocessen, ... Een van de eerste voorbeelden van een verstrooiingsproces is echter de verstrooiing (reflectie, diffractie) van licht aan een materiaal in de klassieke optica. In de context van verstrooiingsprocessen werd dit het voor eerst experimenteel onderzocht door Tyndall en theoretisch onderzocht door Rayleigh [1, 2, 3]. Rayleigh onderzocht, onder andere, de elastische verstrooiing van linear gepolariseerd zichtbaar licht aan kleine sferen met een straal veel kleiner dan de golflengte van het invallende licht - een proces dat gekend staat als Rayleigh-verstrooiing. Noemen we λ de golflengte van het invallende licht, R de straal van het deeltje en n de brekingsindex van het deeltje, dan is de werkzame doorsnede van de verstrooiing gegeven door:

$$Q_{tot} = \frac{128\pi^5 R^6}{3 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (1.1)$$

Deze werkzame doorsnede geeft het effectieve oppervlak van het verstrooiende deeltje weer, en is evenredig met de totale verstrooide intensiteit van het invallende licht. Het belangrijkste aan dit resultaat is de schaling met de golflengte, $\frac{1}{\lambda^4}$, waardoor licht met langere golflengtes meer verstrooid wordt dan licht met kortere golflengtes. Het grootste succes van Rayleigh-verstrooiing is dan ook de verklaring waarom lucht blauw is: blauw licht wordt meer verstrooid aan de luchtmoleculen. Indien de deeltjes echter groter worden, bijvoorbeeld met een straal even groot als de golflengte, dan faalt de theorie van Rayleigh-verstrooiing.

Mie was de eerste persoon die erin slaagde om een volledige klassieke beschrijving te geven van de verstrooiing van licht aan een sfeer van willekeurige grootte [4]. Bij Mie-theorie worden de Maxwell-vergelijkingen voor het elektrisch veld \mathbf{E} en het magnetisch inductieveld \mathbf{B} opgelost binnen en buiten de bol, en wordt er dan gebruik gemaakt van de elektromagnetische randvoorwaarden op de rand van deze bol om een eenduidige oplossing voor het elektrisch en magnetisch veld te bekomen. De theorie werd verder nog uitgebreid door ook een complexe susceptibiliteit van het materiaal aan te nemen, wat nodig is voor het modelleren van metalen. Een meer gedetailleerde

beschrijving van de afleiding en de resultaten van Mie-verstrooiing wordt uitgesteld naar sectie 1.2. Voorlopig volstaat het om te zeggen dat de theorie een analytische oplossing in reeksvorm geeft. Daarnaast kon ook aangetoond worden dat de Rayleigh werkzame doorsnede eigenlijk de eerste term in deze reeks is, waardoor de theorieën consistent zijn met elkaar.

De theorie van Mie-verstrooiing vindt veel toepassingen, onder meer voor nanosferen en nanoschillen. Dit komt vooral omdat de optische eigenschappen van nanostructuren niet alleen van het materiaal, maar ook van de vorm, grootte, en verhoudingen van de structuur afhangen. Dit laat toe om met een gekozen materiaal toch de optische eigenschappen tot op zekere hoogte zelf te kiezen. In de medische sector kunnen nanoschillen gebruikt worden voor detectie en bestrijding van kankercellen en tumoren, door middel van warmtetherapie [5, 6]. Daarnaast kunnen ze ook gebruikt worden om medicinale moleculen op specifieke plaatsen vrij te laten [7]. Hiervoor moeten de nanoschillen vooral in het nabije infrarood-gebied licht kunnen absorberen, vermits het menselijk lichaam voor deze golflengten transparant is. Men werkt vooral met edelmetalen zoals zilver en goud, omdat deze chemisch inert zijn. Voor andere toepassingen, zoals optische nanocircuits [8] en solar control glas [9], kunnen ook andere metalen zoals natrium, kalium en aluminium gebruikt worden. Tenslotte kunnen nanoschillen ook gebruikt worden als druksensor in diamant aambeeld cellen, voor extreem hoge drukken van $\sim 100\text{GPa}$ [10]. Dit vindt onder andere zijn praktisch nut bij de experimentele zoektocht naar metallisch waterstof [11].

Sinds men echter kleinere en kleinere nanodeeltjes kon maken, begon het duidelijk te worden dat ook Mie theorie een benadering is. De meest duidelijke benadering is dat in het systeem zowel het invallende licht als de respons van de verstrooier klassiek wordt beschouwd. Het invallende licht mag klassiek beschouwd worden als de intensiteit van het licht hoog genoeg is. Voor de meeste praktische toepassingen is aan deze voorwaarde ruimschoots voldaan. Anderzijds kunnen er bij zeer hoge intensiteiten van het invallende licht niet-lineaire effecten optreden in de respons van het materiaal. Voor de rest van dit werk zullen we aannemen dat de intensiteit hoog genoeg is dat het invallende licht als klassiek beschouwd mag worden, maar dat de intensiteit laag genoeg is zodat we een lineaire respons van het materiaal kunnen veronderstellen.

Daarnaast moet de respons van het materiaal in principe ook kwantummechanisch beschreven worden. De optische respons van metalen is vooral ten gevolge van het elektronengas. Klassiek gezien kan deze respons eenvoudig beschreven worden met het Drude model, die een lineaire, isotrope, en lokale relatie tussen het aangelegde elektrisch veld \mathbf{E} en de polarisatie \mathbf{P} beschrijft. We zullen in dit werk telkens de Drude-respons gebruiken. Voor kleine nanosferen of voor hoge frequenties van het invallende licht is het Drude-model echter niet meer geldig. Voor een volledige kwantummechanische beschrijving van het elektronengas moeten ab-initio methoden of dichtheidsfunctionaal-theorie (DFT) aangesproken worden. Dit is praktisch enkel haalbaar voor zeer kleine nanosferen. Een nanosfeer met een straal van 10 nm zal in de radiële richting ~ 100 atomen hebben, zodat de nanosfeer in totaal bestaat uit zo'n $\sim 4.200.000$ atomen. Dit is veel te veel voor een ab-initio methode, en voor DFT-methodes krijgen we het probleem dat er in geen enkele richting periodiciteit aanwezig is. Als men verder wilt gaan dan de klassieke electrodynamicica, dan wordt vaak gebruik gemaakt van het hydrodynamische Drude model [12, 13]. Deze methode beschrijft de energie als een functionaal van de elektronendichtheid en de impulsdichtheid, en gebruikt functionaaltheorie in combinatie met de Euler-vergelijking om het probleem om te lossen. Net als in DFT kan de energiefunctieel zo gekozen worden dat het probleem kwantummechanisch kan beschreven worden. De respons die door het hydrodynamische Drude model voorspeld wordt hoeft niet lokaal te zijn, maar de parameters kunnen zo gekozen worden dat dit wel zo is. In dat geval

spreekt men van de lokale respons benadering (Local Response Approximation, LRA). Een van de grootste problemen van de methode is gelijkaardig als in DFT: er is geen exacte vorm voor de energiefunctieaal gekend, zodat de resultaten vaak enkel kwalitatief moeten beschouwd worden.

Daarnaast is er een effect dat ook voor grotere nanodeeltjes al zichtbaar is. Aan het oppervlak van het materiaal onder beschouwing zullen de elektronen een klein beetje uit het material dringen, het zogeheten “spill-out” effect. Het oppervlak wordt in dat geval ook wel een zachte wand genoemd: in dezelfde zin wordt een abrupte overgang een harde wand genoemd. Het effect is van oorsprong kwantummechanisch, in de zin dat de elektronen klassiek gezien niet uit het oppervlak kunnen tunnelen; we kunnen het probleem echter klassiek beschrijven en oplossen door de elektronendichtheid plaatsafhankelijk te maken. In principe is het zelfs mogelijk om een nanodeeltje uit verschillende materialen te maken, zo dat een arbitraire spill-out in de elektronendichtheid wordt geïntroduceerd. Dit zou een andere manier zijn om de optische respons van het nanodeeltje op een gecontroleerde manier te veranderen. Voor de zachte wand is het onmogelijk om de elektromagnetische randvoorwaarden te gebruiken waardoor Mie-theorie onbruikbaar wordt. Wyatt [14] loste dit probleem op door opnieuw de velden \mathbf{E} en \mathbf{B} te beschouwen en differentiaalvergelijkingen op te stellen die de coëfficiënten in de reeksoplossing bepalen. De differentiaalvergelijkingen hebben geen algemene oplossing en moeten numeriek opgelost worden.

Ten slotte wordt in Mie theorie steeds de benadering van een isotroop materiaal gemaakt, met een susceptibiliteit $\chi(\lambda)$ die wel van de golflengte maar niet van de richting afhangt. Dit is een zeer logische benadering, omdat er anders geen gebruik kan worden gemaakt van sferische symmetrie. Het is echter wel mogelijk om een onderscheid te maken tussen transversale respons $\chi_T(\lambda)$ en longitudinale respons $\chi_L(\lambda)$ zonder de sferische symmetrie te schenden. Deze uitbreiding werd voorgesteld door Ruppin en toegepast op een aantal verschillende systemen [15, 16]. Ze kan echter niet vereenzelvigd worden met de uitbreiding van Wyatt voor een zachte wand.

Het doel van deze thesis is om de resultaten van Mie-theorie op een volledig andere manier af te leiden en te veralgemenen, namelijk door te kijken naar de scalaire potentiaal ϕ en de vectorpotentiaal \mathbf{A} : dit is het onderwerp van hoofdstuk 2. Deze theorie zal zo opgesteld zijn dat de uitbreidingen van Wyatt en Ruppin wel tegelijk kunnen meegenomen worden. Daarnaast zal aangetoond worden dat de resultaten van standaard Mie-theorie nog steeds uit deze veralgemeende theorie volgen, indien we een harde wand veronderstellen en het verschil tussen longitudinale en transversale respons verwaarlozen ($\chi_L = \chi_T$). In hoofdstuk 3 wordt binnen dit formalisme een snelle numerieke methode voorgesteld om de werkzame doorsnedes van een nanosfeer met zachte wand te bekomen, waarbij we voor de eenvoud terug $\chi_L = \chi_T$ veronderstellen. Er wordt ook nagegaan wat het kwalitatieve effect van de zachte wand is op de optische respons van de nanosferen. Net als de uitbreiding van Wyatt is het formalisme ook toepasbaar voor meer algemene sferische symmetrische structuren, zoals een nanosfeer met een of meerdere coatings of een bolschil. Tenslotte wordt alles samengevat in hoofdstuk 4, en wordt besproken wat eventuele verdere stappen in de uitbreiding van deze theorie zijn.

Dit werk bouwt verder op de doctoraatsthesis van Van den Broeck [17] uit 2016, waarin de fundamentele van de theorie uit deze thesis werden afgeleid. Een groot deel van zijn resultaten en afleidingen zal in deze thesis herhaald worden, omdat deze resultaten nodig zijn voor de numerieke oplossing van het systeem. In deze thesis wordt voor het eerst het effect van een zachte wand en een glooiende elektronendichtheid met dit formalisme bestudeerd.

1.2 Mie-theorie in grote lijnen

Vooraleer in het originele werk van deze thesis te duiken is het noodzakelijk om de belangrijkste methodes en resultaten van Mie-theorie te overlopen. Dit is niet enkel nuttig om de lezer vertrouwd te maken met de theorie, maar ook omdat sommige van de resultaten rechtstreeks kunnen overgenomen worden. We zullen voor de beschrijving van Mie-theorie de afleiding van Stratton [18] volgen, omdat hier gebruik wordt gemaakt van vectorbolfuncties en wij dit ook zullen doen.

1.2.1 Veldvergelijkingen

Het startpunt van elk elektromagnetisch probleem waarbij met de velden \mathbf{E} en \mathbf{B} wordt gewerkt zijn uiteraard de Maxwell-vergelijkingen. Wij zullen enkel isotrope materialen beschouwen. De relatieve permittiviteit ϵ wordt in rekening gebracht, maar we zullen veronderstellen dat de relatieve permeabiliteit $\mu \approx 1$, i.e. de magnetische respons van het materiaal wordt verwaarloosd. Hiermee worden de Maxwell-vergelijkingen, in SI eenheden:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad (1.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J}. \quad (1.5)$$

Voor Mie-theorie kunnen we aannemen dat er in het materiaal geen bijkomende vrije ladingen aanwezig zijn, zodat $\rho = 0$ en $\mathbf{J} = \mathbf{0}$. We kunnen nu de rotor van de laatste twee vergelijkingen (1.4) en (1.5) nemen. Gebruik makend van de identiteit $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{F}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{F}) - \Delta \mathbf{F}$ kunnen we deze twee vergelijkingen ook schrijven als volgt:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.6)$$

$$\Delta \mathbf{B} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0. \quad (1.7)$$

We maken nu de veronderstelling dat we met monochromatisch licht werken, of nog, dat het licht slechts één frequentie ω bevat. We kunnen dit in rekening brengen door alle velden een tijdsafhankelijkheid $e^{-i\omega t}$ te geven. Hiermee krijgen we de volgende vergelijkingen, waarbij de velden enkel een functie zijn van de plaats:

$$\Delta \mathbf{E} + \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = 0, \quad (1.8)$$

$$\Delta \mathbf{B} + \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{B} = 0. \quad (1.9)$$

Let op de notatie: we duiden de velden met en zonder expliciete tijdsafhankelijkheid beiden aan met hetzelfde symbool \mathbf{E} of \mathbf{B} . Voor de rest van dit werk zullen we veronderstellen dat alle velden enkel functies zijn van de plaats, en dat de tijdsafhankelijkheid wordt gegeven door $e^{-i\omega t}$. Vergelijkingen (1.8) en (1.9) zijn de welgekende golfvergelijkingen. We kunnen ook nog de volgende golfgetallen

invoeren:

$$k := \frac{\omega}{c}, \quad (\text{Golfgetal in vacuüm}) \quad (1.10)$$

$$\kappa := \sqrt{\epsilon} \frac{\omega}{c}. \quad (\text{Golfgetal in het medium}) \quad (1.11)$$

We zijn nu geïnteresseerd om deze op te lossen voor een sferisch symmetrisch systeem. Hiervoor grijpen we terug naar de methode van scheiden der variabelen, en de sferische harmonieken.

1.2.2 Sferische harmonieken voor scalaires en vectoren

Voor de scalaire golfvergelijking is het eenvoudig om de sferische symmetrie uit te buiten. De scalaire golfvergelijking is gegeven door:

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0, \quad (1.12)$$

waarbij $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$. Het angulaire deel is hier eenvoudig af te splitsen omdat we weten dat de scalaire bolfuncties $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ eigenfuncties zijn van de Laplaciaanoperator. Hierdoor kunnen we dus ψ ontbinden in een basis van deze bolfuncties:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l \psi_{l,m}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (1.13)$$

waarbij $\psi_{l,m}(r)$ de *componenten* van ψ worden genoemd. We kunnen deze ontbinding terug invullen in (1.12), en omdat $Y_{l,m}$ eigenfuncties van de Laplaciaan zijn, krijgen we een differentiaalvergelijking voor elk van de componenten $\psi_{l,m}(r)$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi_{l,m}}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{l,m}(r) + k^2 \psi_{l,m}(r) = 0. \quad (1.14)$$

Dit is de sferische Besselvergelijking, waarvan de oplossingen gekend zijn. Voor de rest van dit werk nemen we als lineair onafhankelijke oplossingen van deze vergelijking:

1. $j_l(kr)$, de sferische Besselfunctie van de eerste soort en van orde l
2. $h_l(kr)$, de sferische Hankelfunctie van de eerste soort en van orde l

Een aantal eigenschappen van deze functies die we nodig zullen hebben werden gegeven in tabel 1.1. De exacte vorm van deze differentiaalvergelijkingen is echter niet zo belangrijk. Het is vooral belangrijk dat dit differentiaalvergelijkingen in één variabele zijn, en dat die dus veel gemakkelijker op te lossen zijn dan differentiaalvergelijkingen in drie variabelen: dit geldt zowel analytisch als numeriek.

Deze methode is echter niet onmiddellijk toepasbaar op onze golfvergelijkingen (1.8)-(1.9), omdat \mathbf{E} en \mathbf{B} vectoren zijn. We zoeken dus een analogon van de scalaire bolfuncties waarin we vectoren kunnen ontbinden, en die een sferisch symmetrische differentiaalvergelijking in drie dimensies kan omzetten in scalaire differentiaalvergelijkingen in één variabele. Dit zullen de vectorbolfuncties zijn. We hebben in elk geval drie vectorbolfuncties nodig, omdat we vectoren in de basis van de vectorbolfuncties willen kunnen ontbinden. Er bestaan verschillende conventies voor de vectorbolfuncties, maar de ontbinding blijft steeds ongeveer dezelfde: stel dat we drie vectorbolfuncties

Eigenschappen van de sferische Bessel- en Hankelfuncties [19]		
Kleine argumenten	$\lim_{x \rightarrow 0} j_l(x) = \frac{x^l}{(2l+1)!!}$	$\lim_{x \rightarrow 0} h_l(x) = \frac{(2l-1)!!}{ix^{l+1}}$
Grote argumenten	$\lim_{x \rightarrow +\infty} j_l(x) = \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right)$	$\lim_{x \rightarrow +\infty} h_l(x) = \frac{1}{ix} e^{i\left(x - \frac{l\pi}{2}\right)}$
Eerste afgeleide	$\frac{\partial f_l(x)}{\partial x} = \frac{l}{x} f_l(x) - f_{l+1}(x)$	
Algemene eerste afgeleide	$\frac{\partial}{\partial x} (x^n f_l(ax)) = ax^n \left(\frac{l+n}{ax} f_l(ax) - f_{l+1}(ax) \right)$	
Tweede afgeleide	$\frac{\partial^2 f_l(x)}{\partial x^2} = \left(\frac{l(l-1)}{x^2} - 1 \right) f_l(x) + \frac{2}{x} f_{l+1}(x)$	
Algemene tweede afgeleide	$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (x^n f_l(ax)) = a^2 x^n \left(\frac{(l+n)(l+n-1)}{a^2 x^2} - 1 \right) f_l(ax) + \frac{2(1-n)}{ax} f_{l+1}(ax)$	

Tabel 1.1: Een aantal eigenschappen van de sferische Bessel- en Hankelfuncties. In deze uitdrukkingen stelt j_l de sferische Besselfunctie van de eerste soort en van orde l voor, en stelt h_l de sferische Hankelfunctie van de eerste soort en van orde l voor. Met f_l wordt eender welke van de twee bedoeld.

$\mathbf{G}_{l,m}^{(1)}(\theta, \varphi)$, $\mathbf{G}_{l,m}^{(2)}(\theta, \varphi)$, $\mathbf{G}_{l,m}^{(3)}(\theta, \varphi)$ hebben, dan kunnen we eender welke vector ontbinden in deze basis als volgt:

$$\mathbf{F}(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l \left(F_{l,m}^{(1)}(r) \mathbf{G}_{l,m}^{(1)}(\theta, \varphi) + F_{l,m}^{(2)}(r) \mathbf{G}_{l,m}^{(2)}(\theta, \varphi) + F_{l,m}^{(3)}(r) \mathbf{G}_{l,m}^{(3)}(\theta, \varphi) \right), \quad (1.15)$$

waarbij alle $F_{l,m}^{(i)}$ dan voldoen aan een eindimensionale differentiaalvergelijking.

1.2.3 Algemene oplossingen voor **E** en **B**

Nu zullen we proberen om een vorm voor de vectorbolfuncties te vinden zodat we een oplossing voor **E** en **B** kunnen vinden. Stratton [18] gebruikt een zeer gelijkaardig idee, maar definieert zijn sferische vectorharmonieken als volledige oplossingen van de vectorgolfvergelijking (1.8). Deze functies hebben dus ook een r-afhankelijkheid. Stratton [18] noteert zijn sferische bolfuncties met **L**, **M**, en **N**, en definieert ze als volgt. Noem $\psi_{p,l,m}^{(i)}$ een volledige oplossing van de scalaire golfvergelijking (1.12). Deze oplossing zal van de volgende vorm zijn:

$$\psi_{p,l,m}^{(1)} = j_l(\kappa r) Z_{p,l,m}(\theta, \varphi), \quad (1.16)$$

$$\psi_{p,l,m}^{(2)} = h_l(\kappa r) Z_{p,l,m}(\theta, \varphi), \quad (1.17)$$

waarbij we benadrukken dat κ afhankelijk is van het medium. $Z_{p,l,m}$ zijn de reële sferische harmonieken, met angulair impuls quantumgetal l , magnetisch quantumgetal $0 \leq m \leq l$, en pariteit p die aangeeft of de oplossing even ($p = e$) of oneven ($p = o$) is. In dat geval zijn de volgende vectoren lineair onafhankelijke oplossingen van de vectorgolfvergelijking (1.8):

$$\mathbf{L}_{p,l,m}^{(i)} = \nabla \psi_{p,l,m}^{(i)}, \quad (1.18)$$

$$\mathbf{M}_{p,l,m}^{(i)} = \mathbf{L}_{p,l,m}^{(i)} \times \mathbf{r}, \quad (1.19)$$

$$\mathbf{N}_{p,l,m}^{(i)} = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M}_{p,l,m}^{(i)}, \quad (1.20)$$

waarbij \mathbf{r} de plaatsvector voorstelt. Deze vectoren hebben allemaal ook een expliciete tijdsafhankelijkheid $e^{-i\omega t}$. Vermits deze volledige en lineair onafhankelijke oplossingen van de vectorgolfergelijking zijn, kunnen we \mathbf{E} en \mathbf{B} schrijven als een lineaire combinatie van deze vectoren:

$$\mathbf{E} = \sum_{i=1}^2 \sum_{p \in \{e,o\}} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^l a_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{M}_{p,l,m}^{(i)} + b_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{N}_{p,l,m}^{(i)} + c_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{L}_{p,l,m}^{(i)}, \quad (1.21)$$

$$\mathbf{B} = \sum_{i=1}^2 \sum_{p \in \{e,o\}} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^l d_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{M}_{p,l,m}^{(i)} + e_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{N}_{p,l,m}^{(i)} + f_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{L}_{p,l,m}^{(i)}. \quad (1.22)$$

$$(1.23)$$

Men kan aantonen dat $\nabla \cdot \mathbf{M}_{p,l,m}^{(i)} = \nabla \cdot \mathbf{N}_{p,l,m}^{(i)} = 0$ terwijl $\nabla \cdot \mathbf{L}_{p,l,m}^{(i)} = -k^2 \psi_{p,l,m}^{(i)} \neq 0$. Omdat \mathbf{E} en \mathbf{B} beiden divergentieloos zijn, weten we dat deze velden enkel componenten van $\mathbf{M}_{p,l,m}^{(i)}$ en $\mathbf{N}_{p,l,m}^{(i)}$ hebben. Daarnaast zijn \mathbf{E} en \mathbf{B} aan elkaar gerelateerd via de derde (1.4) en vierde (1.5) wet van Maxwell, zodat we uiteindelijk enkel $a_{p,l,m}^{(i)}$ en $b_{p,l,m}^{(i)}$ nodig hebben:

$$\mathbf{E} = \sum_{i=1}^2 \sum_{p \in \{e,o\}} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^l a_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{M}_{p,l,m}^{(i)} + b_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{N}_{p,l,m}^{(i)}, \quad (1.24)$$

$$\mathbf{B} = \frac{\sqrt{\epsilon}}{i c} \sum_{i=1}^2 \sum_{p \in \{e,o\}} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^l b_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{M}_{p,l,m}^{(i)} + a_{p,l,m}^{(i)} \mathbf{N}_{p,l,m}^{(i)}. \quad (1.25)$$

Dit zijn de meest algemene oplossingen van de vectorgolfergelijkingen (1.8)-(1.9) in sferische coördinaten.

1.2.4 Toepassing op een bol met harde wand

Nu we de meest algemene oplossing hebben kunnen we dit toepassen op het specifieke systeem onder beschouwing in Mie theorie: een verstrooiende bol met relatieve permittiviteit ϵ en straal R waarop een vlakke, lineair gepolariseerde, monochromatische lichtgolf invalt. We willen eerst de componenten van deze vlakke golf. We kiezen de z-as langs de propagatierichting van deze vlakke golf, en de x-as langs de polarisatierichting:

$$\mathbf{E}^{ext} = E_0 e^{ikz} \mathbf{e}_x, \quad (1.26)$$

$$\mathbf{B}^{ext} = \frac{E_0}{c} e^{ikz} \mathbf{e}_y. \quad (1.27)$$

Stratton [18] toont aan dat deze vlakke golf als volgt ontbonden kan worden:

$$\mathbf{E}^{ext} = E_0 \sum_{l=1}^{+\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)} \left(\mathbf{M}_{o,l,1}^{(1)} - i \mathbf{N}_{e,l,1}^{(1)} \right), \quad (1.28)$$

$$\mathbf{B}^{ext} = \frac{E_0}{c} \sum_{l=1}^{+\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)} \left(-\mathbf{M}_{e,l,1}^{(1)} - i \mathbf{N}_{o,l,1}^{(1)} \right). \quad (1.29)$$

We zijn nu op zoek naar de geïnduceerde velden \mathbf{E}^{ind} en \mathbf{B}^{ind} en de totale elektromagnetische velden \mathbf{E} en \mathbf{B} , gelijk aan de som van externe en geïnduceerde velden. Vanwege de lineaire onafhankelijkheid van de vectorbolfuncties weten we dat enkel de modes die in de externe velden voorkomen ook in de geïnduceerde velden (en dus de totale velden) voorkomen. Verder hebben we ook nog twee randvoorwaarden:

1. De oplossing mag niet divergeren in de oorsprong. Dit betekent dat de oplossing in de bol geen sferische Hankelfuncties mag bevatten: deze divergeren immers in de oorsprong.
2. De geïnduceerde velden ver weg van de bol ($r \rightarrow +\infty$) mogen enkel bestaan uit golven die in de positieve r -richting lopen. Immers, de bol die gecentreerd is rond de oorsprong is de enige bron van verstrooide golven. Concreet betekent dit dat de oplossing buiten de bol geen sferische Besselfuncties van de eerste soort mag bevatten: deze bevatten immers ook inkomende golven.

Als we dit allemaal combineren, dan kunnen we de totale elektromagnetische velden als volgt schrijven:

$$\mathbf{E}(r \leq R) = E_0 \sum_{l=1}^{+\infty} i^n \frac{2l+1}{l(l+1)} \left(c_l \mathbf{M}_{o,l,1}^{(1)} - i d_l \mathbf{N}_{e,l,1}^{(1)} \right), \quad (1.30)$$

$$\mathbf{E}(r \geq R) = E_0 \sum_{l=1}^{+\infty} i^n \frac{2l+1}{l(l+1)} \left(a_l \mathbf{M}_{o,l,1}^{(2)} - i b_l \mathbf{N}_{e,l,1}^{(2)} \right), \quad (1.31)$$

$$\mathbf{B}(r \leq R) = \frac{\sqrt{\epsilon} E_0}{c} \sum_{l=1}^{+\infty} i^n \frac{2l+1}{l(l+1)} \left(-d_l \mathbf{M}_{e,l,1}^{(1)} - i c_l \mathbf{N}_{o,l,1}^{(1)} \right), \quad (1.32)$$

$$\mathbf{B}(r \geq R) = \frac{E_0}{c} \sum_{l=1}^{+\infty} i^n \frac{2l+1}{l(l+1)} \left(-b_l \mathbf{M}_{e,l,1}^{(2)} - i a_l \mathbf{N}_{o,l,1}^{(2)} \right). \quad (1.33)$$

Het enige dat we dan nog moeten doen is de elektromagnetische randvoorwaarden op de rand van de bol $r = R$ toepassen. Hiermee kunnen we dan de coëfficiënten a_l , b_l , c_l en d_l vinden. Opnieuw verwijzen we hiervoor naar Stratton [18], die enkel a_l en b_l berekent omdat het voor praktische toepassingen enkel belangrijk is wat er buiten de bol gebeurt. Deze coëfficiënten zijn gegeven door:

$$a_l = \frac{\kappa \psi_l(\kappa R) \psi_l'(kR) - k \psi_l'(\kappa R) \psi_l(kR)}{\kappa \psi_l(\kappa R) \xi_l'(kR) - k \psi_l'(\kappa R) \xi_l(kR)}, \quad (1.34)$$

$$b_l = \frac{k j_l(\kappa R) j_l'(kR) - \kappa j_l'(\kappa R) j_l(kR)}{k j_l(\kappa R) h_l'(kR) - \kappa j_l'(\kappa R) h_l(kR)}. \quad (1.35)$$

Hierin zijn de Ricatti-Besselfuncties gedefiniëerd door $\psi_l(x) = x j_l(x)$ en $\xi_l(x) = x h_l(x)$. Verder hebben we de afgeleide naar het argument van de Besselfuncties aangeduid met een accent. Deze coëfficiënten beschrijven samen met (1.31) en (1.33) het elektromagnetisch veld buiten de sfeer, en zullen verder in dit werk nog terugkomen.

1.2.5 Optische werkzame doorsnedes

Vergelijkingen (1.31), (1.33), (1.34) en (1.35) samen beschrijven de volledige oplossing voor het elektrisch en magnetisch veld buiten de sfeer en kunnen dus in principe als oplossing van het

probleem beschouwd worden. Het is echter standaard om nog een stap verder te gaan. In de praktijk wordt niet het elektrisch noch het magnetisch veld gemeten, maar wel de energieflex van het licht. Deze energieflex wordt gegeven door de Poynting-vector. In vacuüm en uitgemiddeld over de tijd wordt deze gegeven door:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}^*). \quad (1.36)$$

Hiermee kan de energieflex door een sferisch oppervlak met een straal $r \gg R$ berekend worden; we bekijken dus de hoeveelheid energie die per tijdseenheid door een eenheid van oppervlakte ver weg van de verstrooier gaat. We kunnen daarnaast de Poynting vector opsplitsen in verschillende componenten die overeenkomen met verschillende soorten energieverlies. We beschouwen eerst de totale Poynting vector, dus met de totale elektromagnetische velden:

$$\int \mathbf{S}^{tot} \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega = \frac{1}{2\mu_0} \int \text{Re} \left[(\mathbf{E}^{ind} + \mathbf{E}^{ext}) \times (\mathbf{B}^{ind*} + \mathbf{B}^{ext*}) \right] \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega \quad (1.37)$$

$$= \frac{1}{2\mu_0} \int \text{Re} [\mathbf{E}^{ext} \times \mathbf{B}^{ext*}] \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega \quad (1.38)$$

$$+ \frac{1}{2\mu_0} \int \text{Re} [\mathbf{E}^{ind} \times \mathbf{B}^{ind*}] \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega \quad (1.39)$$

$$+ \frac{1}{2\mu_0} \int \text{Re} [\mathbf{E}^{ext} \times \mathbf{B}^{ind*} + \mathbf{E}^{ind} \times \mathbf{B}^{ext*}] \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega. \quad (1.40)$$

De eerste lijn (1.37) kunnen we definiëren als $-S_{abs}$:

$$S_{abs} = - \int \mathbf{S}^{tot} \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega = \frac{1}{2\mu_0} \int \text{Re} \left[(\mathbf{E}^{ind} + \mathbf{E}^{ext}) \times (\mathbf{B}^{ind*} + \mathbf{B}^{ext*}) \right] \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega. \quad (1.41)$$

De interpretatie van deze term is als volgt. Als $S_{abs} = 0$, dan is de totale energieflex door een sferisch oppervlak van de geïnduceerde en externe velden 0, wat betekent dat er geen energieverlies is in het systeem. Daarentegen, als $S_{abs} > 0$ zou er energie uit het systeem komen, wat betekent dat er een lichtbron aanwezig is. We verwachten niet dat dit gebeurt, maar als de relatieve permittiviteit ϵ complex is kan er energie verloren gaan in het systeem. De hoeveelheid warmte die dan geabsorbeerd wordt, wordt beschreven door S_{abs} .

De tweede lijn (1.38) beschrijft de energieflex van een vlakke golf door een sferisch oppervlak. De Poyntingvector van het externe veld gegeven door (1.26)-(1.27) is eenvoudig te berekenen:

$$\mathbf{S}^{ext} = \frac{1}{2\mu_0 c} |E_0|^2 \mathbf{e}_z. \quad (1.42)$$

Dit is een constante vector, waardoor de integraal van deze vector over een sferisch oppervlak nul is.

De derde lijn (1.39) correspondeert met de geïnduceerde velden en is dus de oppervlakte integraal van de verstrooide Poynting-vector. We noteren deze term met S_{scat} , en kunnen deze interpreteren als de energieflex van het verstrooide licht:

$$S_{scat} = \frac{1}{2\mu_0} \int \mathbf{S}^{ind} \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega = \frac{1}{2\mu_0} \int \text{Re} [\mathbf{E}^{ind} \times \mathbf{B}^{ind*}] \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega. \quad (1.43)$$

De laatste lijn (1.40) is moeilijker te interpreteren op basis van de vorm alleen. We kunnen echter de definities van de andere termen gebruiken: noteren we de laatste lijn als $-S_{tot}$, dan leidt de gelijkheid (1.37)-(1.40) tot:

$$-S_{abs} = S_{scat} - S_{tot} \quad \Leftrightarrow \quad S_{tot} = S_{scat} + S_{abs}. \quad (1.44)$$

We kunnen S_{tot} dus interpreteren als de totale energieflex, i.e. de energieflex tengevolge van verstrooiing en absorptie tesamen. De definitie voor S_{tot} is:

$$S_{tot} = -\frac{1}{2\mu_0} \int \text{Re} \left[\mathbf{E}^{ext} \times \mathbf{B}^{ind*} + \mathbf{E}^{ind} \times \mathbf{B}^{ext*} \right] \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega. \quad (1.45)$$

Al deze grootheden kunnen worden berekend met de oplossingen (1.31)-(1.33), geldig voor buiten de bol. Het resultaat is [18]:

$$\begin{aligned} S_{tot} &= \frac{\pi |E_0|^2}{k^2 \mu_0 c} \sum_{l=1}^{+\infty} (2l+1) (\text{Re}(a_l) + \text{Re}(b_l)), \\ S_{scat} &= \frac{\pi |E_0|^2}{k^2 \mu_0 c} \sum_{l=1}^{+\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \\ S_{abs} &= S_{tot} - S_{scat}. \end{aligned}$$

De optische werkzame doorsnedes zijn gedefinieerd als de verhouding van deze energieflexen en de energieflex van het inkomende licht, gegeven door (1.42). Zij geven weer wat de effectieve oppervlakte van de verstrooier is voor elk van de verschillende processen. De optische werkzame doorsnedes zijn gegeven door:

$$Q_{tot} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{+\infty} (2l+1) (\text{Re}(a_l) + \text{Re}(b_l)), \quad (1.46)$$

$$Q_{scat} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{+\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (1.47)$$

$$Q_{abs} = Q_{tot} - Q_{scat}, \quad (1.48)$$

waarbij a_l en b_l gegeven zijn door formules (1.34) en (1.35). Deze werkzame doorsnedes worden vaak aangehaald als het finale resultaat van Mie-theorie. In de praktijk is Q_{abs} het meest interessant, aangezien deze weergeeft hoe goed de nanosfeer kan dienen als warmtebron. Q_{tot} kan ook zeer interessant zijn: als men een laser laat schijnen op een nanosfeer en men meet aan de andere kant het vermogen, dan zal Q_{tot} beschrijven wat het verschil in vermogen is. De werkzame doorsnedes doen geen uitspraak over de hoek waaronder het licht verstrooid wordt: hiervoor moeten de differentiële werkzame doorsnedes $dQ/d\Omega$ berekend worden. In principe kunnen deze berekend worden door in formules (1.37),(1.39),(1.40) niet te integreren over de ruimtehoek $d\Omega$. Deze integraal zorgt er echter voor dat de expliciete afhankelijkheid van de vectorbolfuncties $\mathbf{L}, \mathbf{M}, \mathbf{N}$ wegvalt. Om deze reden zijn de differentiële werkzame doorsnedes, paradoxaal genoeg, moeilijker te berekenen dan de werkzame doorsnedes.

De werkzame doorsnedes hebben een eenheid van oppervlakte. In fysische experimenten is er vooral interesse in de volgende vraag: gegeven een lichtbron met energieflexdichtheid $I(\omega)$ (in

eenheden J/m^2), hoeveel energie wordt er dan per tijdseenheid aan de bundel onttrokken, door verstrooiing, door absorptie, of door allebei? Hier komt het experimentele nut van de optische werkzame doorsnedes naar boven. Het is nu immers zeer eenvoudig te zien dat dit verwijderde vermogen gelijk moet zijn aan:

$$P_{tot} = \int_0^{+\infty} Q_{tot}(\omega)I(\omega)d\omega, \quad (1.49)$$

$$P_{scat} = \int_0^{+\infty} Q_{scat}(\omega)I(\omega)d\omega, \quad (1.50)$$

$$P_{abs} = \int_0^{+\infty} Q_{abs}(\omega)I(\omega)d\omega. \quad (1.51)$$

Hierin stelt P_{scat} het verstrooide vermogen, P_{abs} het geabsorbeerde vermogen, en P_{tot} het totaal verwijderde vermogen voor. Deze formules geven een goede intuïtieve interpretatie aan de optische werkzame doorsnedes.

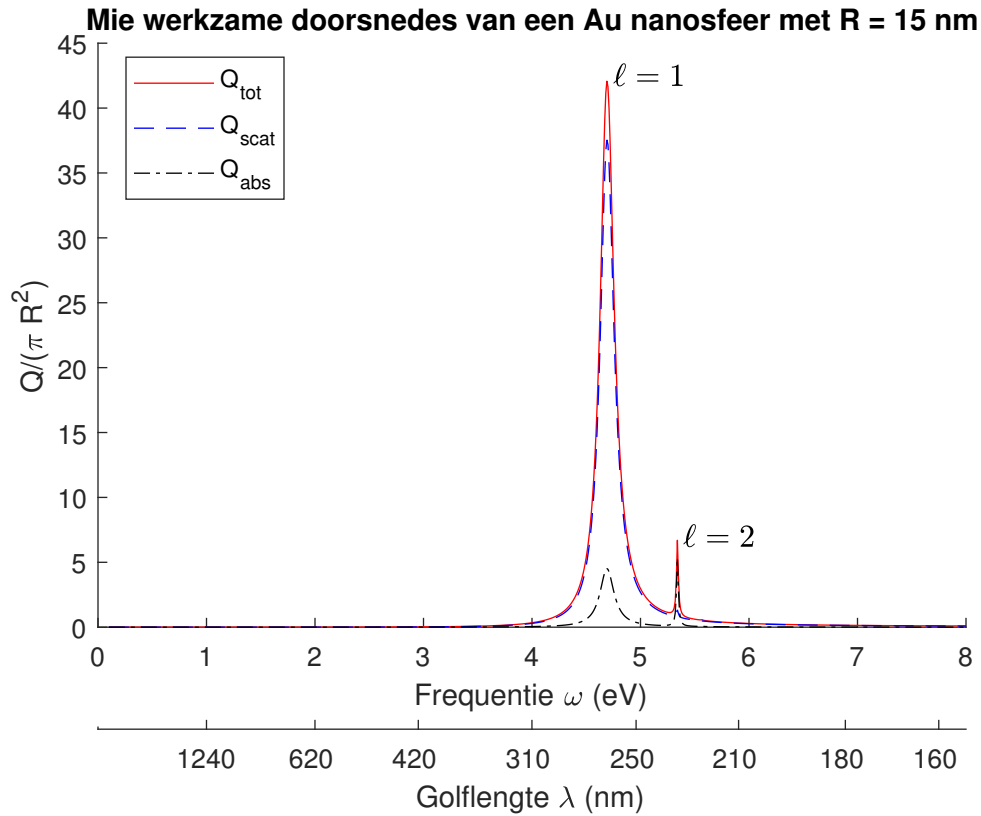
1.3 Resultaten van Mie-theorie

Om de inleiding af te sluiten werd een typisch resultaat van de optische werkzame doorsnedes getoond in figuur 1.1. Voor deze optische werkzame doorsnedes werden formules (1.34)-(1.35) en (1.46)-(1.48) gebruikt, voor een groot aantal verschillende waarden van de frequentie van het invallende licht. In de som over l werden termen tot $l = 10$ meegenomen. Als materiaal werd goud genomen, omdat dit materiaal ook vaak in praktische toepassingen gebruikt wordt. Om het golfgetal κ in de sfeer te berekenen werd gebruik gemaakt van het Drude model voor de dielektrische functie:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})}. \quad (1.52)$$

Hierin is ω_{pl} de plasma-frequentie en is τ de relaxatietijd van het materiaal. Voor goud zijn deze parameters $\omega_{pl} = 8.55\text{eV}$ en $\frac{1}{\tau} = 0.0184\text{eV}$ [20].

In figuur 1.1 is te zien hoe de nanosfeer vooral reageert in het UV-gebied ($\omega \gtrsim 3\text{eV}$). De totale werkzame doorsnede komt vooral van verstrooiing: de bijdrage van absorptie is veel kleiner. In de limiet van zeer lage of zeer hoge frequenties zijn alle werkzame doorsnedes gelijk aan nul. Zowel de absorptiespectra als de verstrooiingsspectra hebben pieken, waarvan de locaties samenvallen: een rond $\omega = 4.7\text{eV}$ en een rond $\omega = 5.3\text{eV}$. Deze pieken zijn respectievelijk afkomstig van de termen in (1.46)-(1.47) met $l = 1$ en $l = 2$. Over het algemeen zal elke term in de sommen aanleiding geven tot een resonantiepiek. Hoe hoger l van deze term is, hoe hoger de frequentie van deze piek, en hoe minder uitgesproken hij zal zijn. Zo ligt de piek afkomstig van de term met $l = 3$ rond $\omega = 5.6\text{eV}$, maar deze piek is niet meer te zien op de figuur. Om deze redenen geldt ook dat hoe hoger de frequentie van het licht is, hoe meer termen in de sommen (1.46)-(1.48) moeten meegenomen worden. Zo is in het infrarood gebied de eerste term al een zeer goede benadering, maar zijn in het UV-gebied vaak minstens 10 termen nodig om een nauwkeurig resultaat te verkrijgen. Deze conclusie is in overeenstemming met de observatie dat de werkzame doorsnede van Rayleigh-verstrooiing (1.1) bekomen wordt door in de som (1.47) alle termen met $l \geq 2$ te verwaarlozen, en de term met $l = 1$ te benaderen tot op laagste orde in kR . Dit verantwoordt ook waarom de formule voor Rayleigh-verstrooiing geldig is wanneer de golflengte van het licht veel groter is dan de afmetingen van het deeltje.



Figuur 1.1: Optische werkzame doorsnedes voor een gouden nanosfeer met een straal $R = 15$ nm en een harde wand. In de limiet van zeer lage en zeer hoge frequenties zijn de werkzame doorsnedes nul. De uitgesproken pieken rond $\omega = 4.7$ eV en $\omega = 5.3$ eV zijn respectievelijk afkomstig van de termen met $l = 1$ en $l = 2$. De absorptie is over het algemeen veel lager dan de verstrooiing.

Hoofdstuk 2

Veralgemening van Mie-theorie via elektromagnetische potentialen

In dit hoofdstuk wordt een alternatieve en algemenere afleiding van Mie-theorie gepresenteerd. De theorie is uiteindelijk dezelfde als deze gepresenteerd in [17], maar werd hier herhaald omdat we niet alleen op de vergelijkingen maar ook op de onderliggende tussenstappen zullen terugkomen. Zoals vermeld in de inleiding gaat deze theorie niet uit van het elektrisch en magnetisch veld, maar van de elektromagnetische potentialen ϕ en \mathbf{A} . Net als in Mie-theorie zal er sferische symmetrie verondersteld worden, maar er zal geen “harde” bolwand verondersteld worden. Daarnaast wordt ook getoond hoe het mogelijk is om een verschillende longitudinale en transversale respons in rekening te brengen. Zoals in het vorige hoofdstuk veronderstellen we dat er met monochromatisch licht wordt gewerkt, en dus dat alle velden een tijdsafhankelijkheid $e^{-i\omega t}$ hebben die we verder niet meer zullen schrijven.

2.1 Zelfconsistente vergelijkingen voor de potentialen

Het basisidee is als volgt. Net zoals we bij Mie-theorie de velden \mathbf{E} en \mathbf{B} hebben opgedeeld in geïnduceerde en externe velden, kunnen we dat hier ook doen met de elektromagnetische potentialen:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi^{ind}(\mathbf{r}) + \phi^{ext}(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}^{ind}(\mathbf{r}) + \mathbf{A}^{ext}(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

De externe velden zal aanleiding geven tot geïnduceerde ladingen en stromen van de elektronen, die dan via de vergelijkingen van Maxwell aanleiding zullen geven tot de geïnduceerde velden. Deze geïnduceerde velden geven echter ook aanleiding tot geïnduceerde ladingen en stromen. De brontermen van de vergelijkingen voor ϕ^{ind} en \mathbf{A}^{ind} zullen dus opnieuw ϕ^{ind} en \mathbf{A}^{ind} bevatten; deze vergelijkingen moeten dan zelf-consistent opgelost worden.

Het verband tussen de elektromagnetische potentialen en het elektrisch en magnetisch veld is:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi + i\omega\mathbf{A}, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (2.4)$$

Deze definities zijn invariant onder een ijktransformatie van de potentialen. In dit werk zal de Coulomb-ijk gekozen worden worden:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (2.5)$$

De reden waarom deze ijk verkozen wordt boven de Lorenz-ijk is omdat we een verschillende transversale en longitudinale respons willen opleggen. In de Coulomb-ijk stelt de eerste term in (2.3) het longitudinale (rotorvrije) veld voor, terwijl de tweede term divergentieloos en dus transversaal is. In de Lorenz-ijk wordt deze opsplitsing moeilijker. Vullen we (2.1)-(2.5) in in de Maxwellvergelijkingen (1.2)-(1.5), en veronderstellen we dat de externe potentialen aan de Maxwellvergelijkingen in vacuüm voldoen, dan komt er:

$$\Delta\phi^{ind} = -\frac{\rho^{ind}}{\epsilon_0}, \quad (2.6)$$

$$\left(\Delta + \frac{\omega^2}{c^2}\right)\mathbf{A}^{ind} = -\mu_0\mathbf{J}^{ind} - i\frac{\omega}{c^2}\nabla\phi^{ind}. \quad (2.7)$$

Hier hebben we $\epsilon = 1$ gesteld omdat de respons van het materiaal apart meegenomen wordt. Nu zijn we geïnteresseerd in hoe de geïnduceerde potentialen ladingen en stromen opwekken. We veronderstellen dat de elektronen in het materiaal met een continue ladingsdichtheid $n(\mathbf{r})$ kunnen beschreven worden. Verder definiëren we het ladingsprofiel $f(\mathbf{r})$ als volgt:

$$f(\mathbf{r}) := \frac{n(\mathbf{r})}{n_{\text{bulk}}}. \quad (2.8)$$

Dit ladingsprofiel geeft de verhouding van de lokale elektrondichtheid tot de elektrondichtheid in bulk, uniform materiaal. De uitwijking van de elektronen beschrijven we met een verplaatsingsveld $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Deze beschrijving van elektronen in een continuümbenadering is in principe enkel geldig als de typische variatie van $f(\mathbf{r})$ groter is dan de typische afstand tussen twee elektronen, i.e. de Fermi-golflengte $\lambda_F := \frac{2\pi}{k_F}$. We zullen echter vaak toch veronderstellen dat het continuümmodel geldig is, zelfs al varieert $f(\mathbf{r})$ op een zeer korte schaal. Deze benadering staat bekend als de lokale respons benadering (Local Response Approximation, LRA).

De geïnduceerde lading en stroom is als functie van deze variabelen gegeven door:

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot [n(\mathbf{r})\mathbf{u}(\mathbf{r})], \quad (2.9)$$

$$\mathbf{J}^{ind}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} = -i\omega n(\mathbf{r})\mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

waarbij vergelijking (2.9) uit vergelijking (2.10) en de continuïteitsvergelijking volgt. We veronderstellen nu dat de longitudinale en transversale componenten van het verplaatsingsveld \mathbf{u} evenredig zijn met de respectievelijke componenten van het totale elektrisch veld \mathbf{E} . Deze aanname is geldig voor isotrope, lineaire materialen, en definieert de longitudinale en transversale bulksusceptibiliteiten χ_L en χ_T van het materiaal:

$$n_0\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \epsilon_0[\chi_L\mathbf{E}_L(\mathbf{r}) + \chi_T\mathbf{E}_T(\mathbf{r})] = -\epsilon_0\chi_L\nabla\phi + i\omega\epsilon_0\chi_T\mathbf{A}. \quad (2.11)$$

Uiteraard kunnen we later $\chi_L = \chi_T$ stellen als we geen onderscheid willen maken tussen longitudinale en transversale respons. Onder deze aanname kunnen we de geïnduceerde lading en stroom schrijven als volgt:

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}) = \epsilon_0\nabla \cdot [f(\mathbf{r})(\chi_L\nabla\phi - i\omega\chi_T\mathbf{A})], \quad (2.12)$$

$$\mathbf{J}^{ind}(\mathbf{r}) = i\omega\epsilon_0f(\mathbf{r})(\chi_L\nabla\phi - i\omega\chi_T\mathbf{A}). \quad (2.13)$$

Tenslotte vullen we dit in in vergelijkingen (2.6)-(2.7) om de vergelijkingen voor de elektromagnetische potentialen te vinden:

$$\Delta\phi^{ind} = -\nabla \cdot [f(\mathbf{r})(\chi_L\nabla\phi - i\omega\chi_T\mathbf{A})], \quad (2.14)$$

$$\left(\Delta + \frac{\omega^2}{c^2}\right)\mathbf{A}^{ind} = -i\frac{\omega}{c^2}f(\mathbf{r})(\chi_L\nabla\phi - i\omega\chi_T\mathbf{A}) - i\frac{\omega}{c^2}\nabla\phi^{ind}. \quad (2.15)$$

Deze vergelijkingen zijn het startpunt van de theorie waarover deze thesis gaat. Hier staan ze in hun meest algemene vorm, maar we zullen voor de rest van dit werk veronderstellen dat het ladingsprofiel enkel in de radiële richting verandert: $f(\mathbf{r}) = f(r)$. Merk op dat we exact hetzelfde resultaat hadden gekregen als we de susceptibiliteiten χ_L en χ_T plaatsafhankelijk hadden gemaakt door ze te vermenigvuldigen met een voorfactor $f(\mathbf{r})$. Dit geeft aanleiding tot een plaatsafhankelijke brekingsindex, wat het probleem is dat Wyatt [14] beschouwt in zijn uitbreiding voor een zachte wand. Tenslotte kunnen we nog opmerken dat de vergelijkingen gekoppeld zijn zolang $\nabla f(\mathbf{r}) \neq \mathbf{0}$. Dit is een probleem dat nog vaker zal terugkeren, en komt ook voor als we de Lorenz-ijk hadden gebruikt.

2.2 Ontbinding van de veldvergelijkingen in sferische harmonische componenten

2.2.1 Conventie voor de vectorbolfuncties

We zullen enkel systemen met sferische symmetrie in beschouwing nemen, dus kunnen we net zoals bij Mie-theorie deze symmetrie uitbuiten door een ontbinding in sferische harmonieken. Hierdoor worden de driedimensionale vergelijkingen (2.14)-(2.15) omgevormd tot een set van eendimensionale vergelijkingen in de variabele r . Voor ϕ kunnen de scalaire sferische bolfuncties $Y_{l,m}$ gebruikt worden:

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{l,m}(\cos(\theta)) e^{im\phi}, \quad (2.16)$$

$$P_{l,m}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l. \quad (2.17)$$

De Condon-Shortley fasefactor wordt dus in de definitie van de geassocieerde Legendre-polynomen opgenomen. De conventie voor negatieve m wordt dan:

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,m}^*(\theta, \varphi). \quad (2.18)$$

Voor \mathbf{A} zijn vectorbolfuncties nodig. De $\mathbf{L}, \mathbf{M}, \mathbf{N}$ -vectorbolfuncties gedefinieerd door Stratton [18] zijn nuttig voor de vectorgolfvergelijking, maar omdat vergelijking (2.15) geen zuivere golfvergelijking is zijn de $\mathbf{L}, \mathbf{M}, \mathbf{N}$ -harmonieken niet zo nuttig. In plaats daarvan gebruiken we de orthogonale $\mathbf{Y}, \mathbf{\Psi}, \mathbf{\Phi}$ -harmonieken gedefinieerd door Barrera et al. [21]:

$$\mathbf{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) \mathbf{e}_r, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{\Psi}_{l,m}(\theta, \varphi) = r \nabla Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (2.20)$$

$$\mathbf{\Phi}_{l,m}(\theta, \varphi) = \mathbf{r} \times \nabla Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (2.21)$$

Eigenschappen van de vectorbolfuncties \mathbf{Y}, Ψ, Φ [21]		
$\mathbf{Y}_{l,-m} = (-1)^m \mathbf{Y}_{l,m}^*$	$\Psi_{l,-m} = (-1)^m \Psi_{l,m}^*$	$\Phi_{l,-m} = (-1)^m \Phi_{l,m}^*$
$\mathbf{Y}_{l,m} \cdot \Psi_{l,m} = \mathbf{Y}_{l,m} \cdot \Phi_{l,m} = \Phi_{l,m} \cdot \Psi_{l,m} = 0$		
$\int \mathbf{Y}_{l,m} \cdot \mathbf{Y}_{l',m'}^* d\Omega = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \quad \int \Psi_{l,m} \cdot \Psi_{l',m'}^* d\Omega = \int \Phi_{l,m} \cdot \Phi_{l',m'}^* d\Omega = l(l+1) \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$		
$\int \mathbf{Y}_{l,m} \cdot \Psi_{l',m'}^* d\Omega = \int \Psi_{l,m} \cdot \Phi_{l',m'}^* d\Omega = \int \Phi_{l,m} \cdot \mathbf{Y}_{l',m'}^* d\Omega = 0$		
$\nabla(F\mathbf{Y}_{l,m}) = \frac{dF}{dr} \mathbf{Y}_{l,m} + \frac{F}{r} \Psi_{l,m}, \quad \Delta(F\mathbf{Y}_{l,m}) = \left(\frac{1}{r^2} \frac{d^2}{dr^2} (rF) - \frac{l(l+1)}{r^2} F \right) \mathbf{Y}_{l,m}$		
$\nabla \cdot (F\mathbf{Y}_{l,m}) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 F) Y_{l,m}, \quad \nabla \cdot (F\Psi_{l,m}) = -\frac{l(l+1)}{r} F Y_{l,m}, \quad \nabla \cdot (F\Phi_{l,m}) = 0.$		
$\nabla \times (F\mathbf{Y}_{l,m}) = -\frac{1}{r} F \Phi_{l,m} \quad \nabla \times (F\Psi_{l,m}) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rF) \Phi_{l,m}$		
$\nabla \times (F\Phi_{l,m}) = -\frac{l(l+1)}{r} F \mathbf{Y}_{l,m} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rF) \Psi_{l,m}$		

Tabel 2.1: Eigenschappen van de vectorbolfuncties zoals gedefinieerd door Barrera et al. [21]. De tweede lijn toont dat \mathbf{Y}, Ψ, Φ orthogonaal zijn, in de zin van de Euclidische 3D-vectorruimte. Volgens de derde lijn zijn \mathbf{Y}, Ψ, Φ met verschillende l, m orthogonaal in de zin van de Hilbert-ruimte, waarbij het inproduct integratie over de sfeer met $d\Omega = r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi$ is. In de laatste lijnen stelt $F = F(r)$ een sferisch symmetrische scalaire functie voor. Deze eigenschappen laten toe om de gradiënt, divergentie, rotor, en Laplaciaan van eender welk scalair- of vectorveld met radiële symmetrie te berekenen.

\mathbf{r} stelt opnieuw de positievector voor. Een aantal eigenschappen van deze basis die we nodig hebben tijdens onze afleidingen zijn weergegeven in tabel 2.1.

In tegenstelling tot de $\mathbf{L}, \mathbf{M}, \mathbf{N}$ -harmonieken zijn de \mathbf{Y}, Ψ, Φ -harmonieken orthogonaal op elk punt in de ruimte. Daarnaast is $\mathbf{Y}_{l,m}$ telkens gericht langs de radiale richting; over de richting van $\Psi_{l,m}$ en $\Phi_{l,m}$ valt voor algemene l, m niet veel te zeggen. We kunnen de scalaire potentiaal en de vectorpotentiaal nu ontbinden als volgt:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l (A_{l,m}^Y(r) \mathbf{Y}_{l,m} + A_{l,m}^\Psi(r) \Psi_{l,m} + A_{l,m}^\Phi(r) \Phi_{l,m}), \quad (2.22)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l \phi_{l,m}(r) Y_{l,m}. \quad (2.23)$$

Elke term in deze ontbinding is een radiale functie vermenigvuldigd met een vectorbolfunctie. Dit is zeer handig, vermits we uit tabel 2.1 weten hoe de verschillende differentiaaloperatoren op zulke combinaties werken. Zo kan er bijvoorbeeld aangetoond worden met behulp van de vijfde lijn in tabel 2.1 dat de Coulomb-ijk (2.5) enkel voldaan is als:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \Leftrightarrow A_{l,m}^\Psi(r) = \frac{1}{rl(l+1)} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_{l,m}^Y(r)). \quad (2.24)$$

Door te eisen dat aan de Coulomb-ijk is voldaan moeten we dus enkel de Y - en Φ -componenten van de vectorpotentiaal berekenen: de Ψ -component kan uit de Y -component berekend worden. Vermits we eisen dat de Coulomb-ijk voor zowel de externe velden als voor de totale velden is voldaan, moet de Coulomb-ijk ook voldaan zijn voor de geïnduceerde velden, en geldt vergelijking (2.24) voor de externe, geïnduceerde, en totale vectorpotentiaal.

2.2.2 Bepaling van de differentiaalvergelijkingen voor de componenten

Om vergelijkingen (2.14)-(2.15) te ontbinden in sferisch harmonische componenten, moeten we het effect van de relevante differentiaaloperatoren op de ontbonden velden berekenen. We kiezen dat de vectorpotentiaal aan de Coulomb-ijk voldoet, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, en we veronderstellen dat het ladingsprofiel sferisch symmetrisch is. Onder deze aannames kunnen vergelijkingen (2.14)-(2.15) als volgt geschreven worden:

$$[1 + \chi_L f(r)] \Delta \phi^{ind} + \chi_L \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial \phi}{\partial r} = -\chi_L f(r) \Delta \phi^{ext} + i\omega \chi_T \frac{\partial f}{\partial r} \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}_r, \quad (2.25)$$

$$\left(\Delta + \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi_T f(r)] \right) \mathbf{A}^{ind} + i \frac{\omega}{c^2} [1 + \chi_L f(r)] \nabla \phi^{ind} = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_T f(r) \mathbf{A}^{ext} - i \frac{\omega}{c^2} \chi_L f(r) \nabla \phi^{ext}. \quad (2.26)$$

De differentiaaloperatoren die in deze vergelijkingen voorkomen zijn de gradient, de Laplaciaan, en de vectorlaplaciaan. De eerste twee kunnen worden teruggevonden in tabel 2.1. Voor de vectorlaplaciaan geldt de volgende definitie:

$$\Delta \mathbf{A} = -\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}). \quad (2.27)$$

De laatste term verdwijnt omdat we eisen dat de vectorpotentiaal aan de Coulomb-ijk voldoet. De eerste term kan berekend worden door de formule voor de rotor uit tabel 2.1 tweemaal toe te passen. Combineren we dit met vergelijking (2.24), dan komt er de volgende uitdrukking voor de vectorlaplaciaan:

$$(\Delta \mathbf{A})_{l,m}^Y = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r^2 A_{l,m}^Y) - \frac{l(l+1)}{r^2} A_{l,m}^Y, \quad (2.28)$$

$$(\Delta \mathbf{A})_{l,m}^\Psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r A_{l,m}^\Psi) - \frac{l(l+1)}{r^2} A_{l,m}^\Psi + \frac{2}{r^2} A_{l,m}^Y, \quad (2.29)$$

$$(\Delta \mathbf{A})_{l,m}^\Phi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r A_{l,m}^\Phi) - \frac{l(l+1)}{r^2} A_{l,m}^\Phi. \quad (2.30)$$

Het is opmerkelijk dat de $\mathbf{Y}_{l,m}$ -component en de $\mathbf{\Phi}_{l,m}$ -component van de vectorlaplaciaan enkel afhangen van $A_{l,m}^Y$ and $A_{l,m}^\Phi$, respectievelijk. Dit is een zeer belangrijke eigenschap, omdat de vergelijkingen voor de Y -component en de Φ -component niet met elkaar gekoppeld zullen zijn. Verder zullen ook alle vergelijkingen met verschillende l, m van elkaar ontkoppeld zijn, zoals verwacht. We kunnen dit niet zeggen voor de Ψ -component: de vergelijking voor de Ψ -component zal koppelen aan de Y -component. We hebben deze vergelijking echter niet nodig, omdat we $A_{l,m}^\Psi$ rechtstreeks kunnen berekenen uit $A_{l,m}^Y$ via vergelijking (2.24).

Nu de differentiaaloperatoren in termen van de sferisch harmonische componenten zijn uitgeschreven, kunnen we de differentiaalvergelijkingen voor de componenten van ϕ en \mathbf{A} neerschrijven. Combineren we (2.25) voor ϕ met (2.22)-(2.23) en de scalaire Laplaciaan uit tabel 2.1, en eisen we dat deze vergelijking overal in de ruimte geldig is, dan komt er de volgende differentiaalvergelijking voor de componenten $\phi_{l,m}^{(ind)}$:

$$(1 + \chi_L f(r)) \left(\frac{\partial^2 \phi_{l,m}^{ind}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi_{l,m}^{ind}}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \phi_{l,m}^{ind} \right) + \chi_L \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial \phi_{l,m}^{ind}}{\partial r} \quad (2.31)$$

$$= -\chi_L f(r) \left(\frac{\partial^2 \phi_{l,m}^{ext}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi_{l,m}^{ext}}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \phi_{l,m}^{ext} \right) + \chi_L \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial \phi_{l,m}^{ext}}{\partial r} + i\omega \chi_T \frac{\partial f}{\partial r} (A_{l,m}^{Y,ind} + A_{l,m}^{Y,ext}).$$

Dit is een lineaire partiële differentiaalvergelijking van tweede orde, voor één variabele. Dit soort vergelijking komt vaak voor in bijna alle fysische domeinen: er bestaan dus zeer veel oplossingsmethoden voor dit soort vergelijkingen. Het grootste probleem is dat de vergelijking nog gekoppeld is aan $A_{l,m}^{Y,ind}$.

We kunnen dezelfde methode gebruiken om de vergelijkingen voor de componenten van de vectorpotentiaal te bepalen uit vergelijking (2.26). Vullen we de gradiënt en scalaire Laplaciaan uit tabel 2.1 in in vergelijking (2.26) dan krijgen we de volgende vergelijking voor de Y -componenten van de vectorpotentiaal $A_{l,m}^Y$:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 A_{l,m}^{Y,ind}}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial A_{l,m}^{Y,ind}}{\partial r} - \frac{(l-1)(l+2)}{r^2} A_{l,m}^{Y,ind} + \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi_T f(r)] A_{l,m}^{Y,ind} \\ = & -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_T f(r) A_{l,m}^{Y,ext} - i \frac{\omega}{c^2} [1 + \chi_L f(r)] \frac{\partial \phi_{l,m}^{ind}}{\partial r} - i \frac{\omega}{c^2} \chi_L f(r) \frac{\partial \phi_{l,m}^{ext}}{\partial r}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Deze vergelijking is gekoppeld aan ϕ en kan dus ook niet op zichzelf opgelost worden. Vergelijkingen (2.31)-(2.32) bevatten echter enkel $\phi_{l,m}^{ind}$ en $A_{l,m}^{Y,ind}$ als onbekende functies, en kunnen dus samen opgelost worden om $\phi_{l,m}^{ind}$ en $A_{l,m}^{Y,ind}$ te vinden: er is geen koppeling met $A_{l,m}^{\Phi,ind}$. Daarnaast kunnen we $A_{l,m}^{\Psi,ind}$ berekenen uit $A_{l,m}^{Y,ind}$ en vergelijking (2.24), zodat we voor de Ψ -componenten geen vergelijking hoeven op te stellen.

Het enige dat we nu nog hoeven te doen is een vergelijking vinden voor de Φ -component van de vectorpotentiaal: dit doen we door combinatie van vergelijkingen (2.26), (2.29) en de gradiënt uit tabel 2.1.

$$\frac{\partial^2 A_{l,m}^{\Phi,ind}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial A_{l,m}^{\Phi,ind}}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} A_{l,m}^{\Phi,ind} + \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi_T f(r)] A_{l,m}^{\Phi,ind} = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_T f(r) A_{l,m}^{\Phi,ext}. \quad (2.33)$$

Deze vergelijking is ontkoppeld van de andere vergelijkingen en kan dus op zichzelf opgelost worden. Zodra $\phi_{l,m}^{ind}$, $A_{l,m}^{Y,ind}$, $A_{l,m}^{\Psi,ind}$ en $A_{l,m}^{\Phi,ind}$ gevonden zijn kunnen we de volledige scalaire potentiaal en vectorpotentiaal berekenen via (2.22)-(2.23), wat ons toelaat om ook het elektrisch veld, het magnetisch veld, en alle andere elektrodynamische grootheden te berekenen.

Voor de rest van dit werk beperken we ons tot het geval waar de externe perturbatie een elektromagnetische vlakke golf is. Deze elektromagnetische golven zijn zuiver transversaal, en kunnen dus beschreven worden met enkel een vectorpotentiaal. Hierdoor kunnen we aannemen dat:

$$\phi_{l,m}^{ext} = 0, \quad (2.34)$$

$$\phi_{l,m}^{ind} := \phi_{l,m}. \quad (2.35)$$

Daarnaast zullen we voor de eenvoud geen onderscheid maken tussen longitudinale en transversale respons: we veronderstellen dus

$$\chi_L = \chi_T := \chi. \quad (2.36)$$

Passen we dit nog toe op vergelijkingen (2.31)-(2.33), dan krijgen we de vergelijkingen die centraal staan in dit werk:

$$(1 + \chi f(r)) \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \phi_{l,m}^{ind} + \chi \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial \phi_{l,m}^{ind}}{\partial r} = i\omega\chi \frac{\partial f}{\partial r} \left(A_{l,m}^{Y,ind} + A_{l,m}^{Y,ext} \right), \quad (2.37)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{(l-1)(l+2)}{r^2} + \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi f(r)] \right) A_{l,m}^{Y,ind} = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi f(r) A_{l,m}^{Y,ext} - i \frac{\omega}{c^2} [1 + \chi f(r)] \frac{\partial \phi_{l,m}^{ind}}{\partial r}, \quad (2.38)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi f(r)] \right) A_{l,m}^{\Phi,ind} = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi f(r) A_{l,m}^{\Phi,ext}, \quad (2.39)$$

$$A_{l,m}^{\Psi,ind} = \frac{1}{rl(l+1)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 A_{l,m}^{Y,ind} \right). \quad (2.40)$$

Samen met de definities voor de ontbinding van de potentialen (2.22)-(2.23) zeggen deze vergelijkingen ons alles wat we moeten weten over het systeem. Essentieel is het doel van de rest van dit werk om deze vergelijkingen op te lossen, zij het analytisch of numeriek. Al de vergelijkingen zijn lineaire, tweede orde differentiaalvergelijkingen van één enkele variabele, wat betekent dat we standaard technieken voor het oplossen van deze vergelijkingen kunnen gebruiken zodra een vorm voor $f(r)$ vastgelegd is. De vergelijkingen hebben geen expliciete afhankelijkheid van m , wat betekent dat eender welke m -afhankelijkheid uit het externe veld moet komen. Vergelijkingen (2.37)-(2.38) zijn gekoppeld en moeten samen opgelost worden; vergelijking (2.39) kan op zichzelf opgelost worden. Merk op dat wanneer $\frac{\partial f}{\partial r} = 0$ in een bepaalde regio, vergelijking (2.37) zich ontkoppelt van vergelijking (2.38). In dit geval kunnen de vergelijkingen analytisch opgelost worden door eerst vergelijking (2.37) op te lossen naar $\phi_{l,m}$, en dan met die oplossing vergelijking (2.38) op te lossen naar $A_{l,m}^{Y,ind}$. Dit zal de basis zijn van hoofdstuk 2.4, waar we de veldvergelijkingen analytisch zullen oplossen voor het geval van een sfeer met een harde wand. We merken tenslotte nog op dat voor een algemeen ladingsprofiel $f(r)$ de vergelijkingen te moeilijk zijn om analytisch op te lossen, en dus dat numerieke technieken moeten aangeroepen worden. Dit probleem wordt behandeld in hoofdstuk 3.

2.2.3 Randvoorwaarden

Als we enkel vergelijkingen (2.37)-(2.40) zouden beschouwen en niets anders, dan zouden we oneindig veel oplossingen vinden die afhangen van zes onafhankelijke integratieconstanten. Fysisch gezien verwachten we slechts één oplossing omdat de oplossing ook moet voldoen aan de randvoorwaarden van het probleem. Wegens fysische intuïtie kunnen we stellen dat geen enkele oplossing een divergentie mag hebben (wat leidt tot de randvoorwaarde in $r = 0$) en dat de geïnduceerde elektromagnetische velden enkel mag bestaan uit uitgaande golven voor $r \rightarrow +\infty$. Een andere voorwaarde is de continuïteitsvoorwaarde: de velden $\phi_{l,m}$, $A_{l,m}^{Y,ind}$, $A_{l,m}^{\Phi,ind}$ moeten continu zijn, en zolang $f(r)$ continu is moeten hun afgeleiden ook continu zijn. Hoewel dit in principe geen randvoorwaarde is, zullen we deze voorwaarde toch vaak gebruiken wanneer we ons systeem in verschillende domeinen opsplitsen. Beschouw bijvoorbeeld het geval van een sfeer met straal R met een harde wand, dan kunnen we de regio's $r < R$ en $r > R$ apart beschouwen, op voorwaarde dat we daarna de continuïteitsvoorwaarde gebruiken om de oplossingen in deze regio's met elkaar te vereenzelvigen.

2.3 Keuze van het externe veld

Voorlopig hebben we de externe vectorpotential \mathbf{A}^{ext} formeel wel opgeschreven, maar hebben we er nog geen specifieke vorm voor gegeven. In dit werk wordt steeds een vlakke golf als externe perturbatie gebruikt. We leggen de z-as langs de voortplantingsrichting en de x-as langs de polarisatie-richting van het elektrisch veld van deze vlakke golf, zodat de externe vectorpotential kan

geschreven worden als:

$$\mathbf{A}^{ext} = A_0 e^{ikz} \mathbf{e}_x \quad k := \frac{\omega}{c}. \quad (2.41)$$

Om deze externe vectorpotentiaal te kunnen gebruiken in vergelijkingen (2.37)-(2.40) moeten we dit nog ontbinden in sferisch harmonische componenten. Dit levert [22]:

$$A_{l,m}^{Y,ext} = i^{l+1} A_0 (\delta_{m,1} - \delta_{m,-1}) \sqrt{\pi l(l+1)(2l+1)} \frac{j_l(kr)}{kr}, \quad (2.42)$$

$$A_{l,m}^{\Phi,ext} = -i^{l+1} A_0 (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1}) \sqrt{\pi \frac{2l+1}{l(l+1)}} j_l(kr), \quad (2.43)$$

$$A_{l,m}^{\Psi,ext} = i^{l+1} A_0 (\delta_{m,1} - \delta_{m,-1}) \sqrt{\pi \frac{2l+1}{l(l+1)}} \left(\frac{j_l(kr)}{kr} + \frac{\partial j_l(x)}{\partial x} \Big|_{x=kr} \right), \quad (2.44)$$

waarbij $j_l(x)$ en $h_l(x)$ opnieuw de sferische Bessel- en Hankelfuncties zijn. De voorfactoren in vergelijkingen (2.42)-(2.44) komen vaak nog terug in andere delen van de berekeningen, zodat het nuttig is deze voorfactoren een naam te geven:

$$\beta_{l,m} = -i^{l+1} A_0 (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1}) \sqrt{\pi \frac{2l+1}{l(l+1)}}, \quad (2.45)$$

$$\gamma_{l,m} = i^{l+1} A_0 (\delta_{m,1} - \delta_{m,-1}) \sqrt{\pi l(l+1)(2l+1)}. \quad (2.46)$$

Hiermee kunnen de externe velden geschreven worden als:

$$A_{l,m}^{Y,ext} = \gamma_{l,m} \frac{j_l(kr)}{kr}, \quad (2.47)$$

$$A_{l,m}^{\Phi,ext} = \beta_{l,m} j_l(kr), \quad (2.48)$$

$$A_{l,m}^{\Psi,ext} = \frac{1}{rl(l+1)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 A_{l,m}^{Y,ext} \right). \quad (2.49)$$

Een laatste opmerking over dit extern veld is de volgende. Uit de centrale vergelijkingen (2.37)-(2.40) kan gezien worden dat als het externe veld geen l, m -component heeft, de enige oplossing die voldoet aan de randvoorwaarden de nuloplossing is:

$$\phi_{l,m} = A_{l,m}^{Y,ind} = A_{l,m}^{\Psi,ind} = A_{l,m}^{\Phi,ind} = 0. \quad (2.50)$$

Voor de vlakke golf worden enkel modes met $m = \pm 1$ geëxciteerd. Dit betekent twee dingen: voor $l = 0$ is er geen geïnduceerd (noch extern) veld, en voor alle andere waarden van l moeten we slechts twee componenten berekenen. We kunnen de berekeningen nog verder vereenvoudigen door gebruik te maken van het feit dat $A_{l,-1}^{Y,ext} = -A_{l,1}^{Y,ext}$ en $A_{l,-1}^{\Phi,ext} = A_{l,1}^{\Phi,ext}$. Omdat vergelijkingen (2.37)-(2.40) geen expliciete m -afhankelijkheid hebben, volgt er onmiddellijk dat:

$$\phi_{l,-1} = -\phi_{l,1}, \quad (2.51)$$

$$A_{l,-1}^{Y,ind} = -A_{l,1}^{Y,ind}, \quad (2.52)$$

$$A_{l,-1}^{\Phi,ind} = A_{l,1}^{\Phi,ind}. \quad (2.53)$$

Samengevat kunnen we dus zeggen dat we enkel de vergelijkingen voor $l \geq 1$ en $m = 1$ moeten oplossen: alle andere componenten zijn ofwel nul, of kunnen uit de oplossing met $m = 1$ gehaald worden. Om deze reden zal vaak de index m weggelaten worden en werken we enkel met de index l : in dat geval wordt impliciet aangenomen dat $m = 1$.

2.4 Toepassing op standaard Mie-theorie

Wanneer een nieuwe oplossingsmethode of veralgemeende theorie wordt voorgesteld, is het uiteraard belangrijk dat de resultaten van de oude theorie nog steeds uit deze veralgemeende theorie volgen. In ons geval moeten we dus controleren of de resultaten van Mie theorie, voor een sfeer met harde wand en constante susceptibiliteit χ , uit onze theorie voor een algemeen ladingsprofiel volgt. De originele afleiding [4], en andere afleidingen die in handboeken te vinden zijn [18, 23], werken rechtstreeks met de elektrische en magnetische velden. Er wordt dan gebruik gemaakt van de elektromagnetische randvoorwaarden aan het oppervlak van de bol om de oplossing overal in de ruimte te vinden. Met deze oplossing kan dan berekend worden hoeveel energie er werd verstrooid en hoeveel energie er werd geabsorbeerd, wat steeds beschreven wordt met de optische werkzame doorsnedes van de sfeer. In deze sectie zullen deze resultaten afgeleid worden met behulp van onze veralgemeende theorie. De eerste stap is om het ladingsprofiel te definiëren, en voor een bol met harde wand ziet dit er als volgt uit:

$$f(r) = \Theta(R - r) = \begin{cases} 1 & \text{als } r < R \\ 0 & \text{als } r > R \end{cases} . \quad (2.54)$$

Hierbij werd het symbool Θ voor de Heaviside functie gebruikt. We hebben ook de afgeleide van het ladingsprofiel nodig; echter, in $r = R$ is deze afgeleide strikt wiskundig gezien niet gedefiniëerd. Het is echter toch mogelijk om een interpretatie te geven aan de afgeleide van de Heaviside functie. Dit is namelijk de Dirac deltafunctie:

$$\frac{d\Theta(x)}{dx} := \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\Theta(x + \frac{\epsilon}{2}) - \Theta(x - \frac{\epsilon}{2})}{\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & \text{als } x < -\frac{\epsilon}{2} \\ \frac{1}{\epsilon} & \text{als } -\frac{\epsilon}{2} < x < \frac{\epsilon}{2} \\ 0 & \text{als } x > \frac{\epsilon}{2} \end{cases} := \delta(x). \quad (2.55)$$

De afgeleide van het ladingsprofiel wordt daarmee:

$$\frac{\partial f}{\partial r} = -\delta(r - R) \quad (2.56)$$

We moeten voorzichtig zijn met de Dirac delta als functie te gebruiken. In principe is dit immers een distributie, geen functie, en is de Dirac delta enkel wiskundig gedefiniëerd onder een integraal. Indien we formule (2.56) willen gebruiken, zullen we er dus op moeten letten dat we dit enkel doen onder een integraal. Dit zal verder in dit werk steeds het geval zijn. De belangrijkste conclusie om te trekken is dat de afgeleide van deze functie nul is zolang $r \neq R$, wat ook volgt uit de definitie (2.55). Er zijn dus twee regio's waarin de vergelijkingen (2.37)-(2.40) analytisch oplosbaar zijn. We zullen dan een equivalent van de elektromagnetische randvoorwaarden moeten gebruiken om de oplossingen uit deze twee regio's met elkaar te matchen: hiervoor gebruiken we dat de afgeleide op de rand als de deltafunctie kan geïnterpreteerd worden. Zodra de unieke oplossing van de elektromagnetische potentialen is gevonden, kan daarmee het elektromagnetisch veld gevonden worden, en kan dus dezelfde methode als in sectie 1.2 gebruikt worden om de optische werkzame doorsnedes te vinden.

2.4.1 Berekening van de algemene oplossing voor de elektromagnetische potentialen

De eerste stap in de berekening is om een algemene oplossing voor vergelijkingen (2.37)-(2.40) te vinden onder de aanname dat $f(r) := f$ een constante functie is. Hiervoor introduceren we de volgende twee differentiaaloperatoren die vaak in de vergelijkingen voorkomen:

$$\hat{L}_l^\Phi [g(r)] = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r g(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} g(r) = \frac{\partial^2 g}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial g}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} g(r), \quad (2.57)$$

$$\hat{L}_l^Y [g(r)] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r^2 g(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} g(r) = \frac{\partial^2 g}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial g}{\partial r} - \frac{(l+2)(l-1)}{r^2} g(r). \quad (2.58)$$

We introduceren ook de notatie $\tilde{\kappa}$ voor het golfgetal in de regio waar $f(r)$ constant is:

$$\tilde{\kappa} = k \sqrt{1 + \chi f}. \quad (2.59)$$

Met deze notaties, en gebruik makende van vergelijkingen (2.47)-(2.48) voor de externe velden, kunnen we vergelijkingen (2.37)-(2.39) als volgt herschrijven:

$$\hat{L}_l^\Phi [\phi_{l,m}(r)] = 0, \quad (2.60)$$

$$\hat{L}_l^Y [A_{l,m}^{Y,ind}(r)] + \tilde{\kappa}^2 A_{l,m}^{Y,ind}(r) = -(\tilde{\kappa}^2 - k^2) \gamma_{l,m} \frac{j_l(kr)}{kr} - \frac{i}{\omega} \tilde{\kappa}^2 \frac{\partial \phi_{l,m}}{\partial r}, \quad (2.61)$$

$$\hat{L}_l^\Phi [A_{l,m}^{\Phi,ind}(r)] + \tilde{\kappa}^2 A_{l,m}^{\Phi,ind}(r) = -(\tilde{\kappa}^2 - k^2) \beta_{l,m} j_l(kr). \quad (2.62)$$

Om deze vergelijkingen op te lossen zijn de eigenfuncties van \hat{L}_l^Φ en \hat{L}_l^Y nodig. Deze eigenfuncties zijn als volgt [17]:

$$\hat{L}_l^\Phi [j_l(ar)] = -a^2 j_l(ar), \quad (2.63)$$

$$\hat{L}_l^\Phi [r^l] = 0, \quad (2.64)$$

$$\hat{L}_l^\Phi [r^{-(l+1)}] = 0, \quad (2.65)$$

$$\hat{L}_l^Y \left[\frac{j_l(ar)}{ar} \right] = -a^2 \frac{j_l(ar)}{ar}, \quad (2.66)$$

$$\hat{L}_l^Y [r^{l+1}] = 0, \quad (2.67)$$

$$\hat{L}_l^Y [r^{-(l+2)}] = 0, \quad (2.68)$$

waarin $a \in \mathbb{C}_0$. Dat deze functies eigenfuncties zijn kan eenvoudig geverifieerd worden met behulp van de eigenschappen in tabel 1.1. Merk ook op dat we j_l kunnen vervangen door de sferische Hankelfunctie h_l om een tweede, lineair onafhankelijke set eigenfuncties met dezelfde eigenwaarden te vinden.

Met deze eigenfuncties kunnen we terugkijken naar vergelijkingen (2.60)-(2.62) en kunnen we deze bijna onmiddellijk oplossen. Merk op hoe het rechterlid van de vergelijkingen voor de vectorpotentiaal altijd bestaan uit eigenfuncties van de differentiaaloperatoren. Dit geldt zelfs voor de afgeleide van $\phi_{l,m}$, vermits $\phi_{l,m}$ een lineaire combinatie van r^l en $r^{-(l+1)}$ moet zijn. Hiermee is het niet moeilijk om tot de volgende algemene oplossing van de vergelijkingen te komen:

$$\phi_{l,m}(r) = \phi_{l,m}^{(1)} r^l + \phi_{l,m}^{(2)} r^{-(l+1)}, \quad (2.69)$$

$$A_{l,m}^{Y,ind}(r) = A_{l,m}^{Y,(1)} \frac{j_l(\tilde{\kappa}r)}{\tilde{\kappa}r} + A_{l,m}^{Y,(2)} \frac{h_l(\tilde{\kappa}r)}{\tilde{\kappa}r} + \frac{l}{i\omega} \phi_{l,m}^{(1)} r^{l-1} - \frac{l+1}{i\omega} \phi_{l,m}^{(2)} r^{-(l+2)} - \gamma_{l,m} \frac{j_l(kr)}{kr} \quad (2.70)$$

$$A_{l,m}^{\Phi,ind}(r) = A_{l,m}^{\Phi,(1)} j_l(\tilde{\kappa}r) + A_{l,m}^{\Phi,(2)} h_l(\tilde{\kappa}r) - \beta_{l,m} j_l(kr). \quad (2.71)$$

Deze oplossing hangt af van zes integratieconstanten: $\phi_{l,m}^{(1)}, \phi_{l,m}^{(2)}, A_{l,m}^{Y,(1)}, A_{l,m}^{Y,(2)}, A_{l,m}^{\Phi,(1)}$ en $A_{l,m}^{\Phi,(2)}$. De randvoorwaarde voor $r = 0$ of voor $r \rightarrow +\infty$ laat ons meestal toe om drie van deze integratieconstanten gelijk te stellen aan 0. Deze oplossing van vergelijkingen (2.37)-(2.40) zijn zeer belangrijk; niet alleen omdat het de enige analytische oplossing van de vergelijkingen is, maar ook omdat de meeste fysische systemen onder beschouwing bestaan uit een of ander object omringd door vacuüm. In dit vacuüm geldt er dat $f = 0$ zodat we de bovenstaande oplossing kunnen gebruiken in de regio van het vacuüm. Vermits de berekening van de optische werkzame doorsnedes enkel de oplossing voor $r \rightarrow +\infty$ gebruikt, betekent dit dat de uitdrukkingen voor de optische werkzame doorsnedes die we berekenen ook in meer algemene situaties bruikbaar zijn. Het enige dat we dan nodig hebben is de oplossing (2.69)-(2.71) in de meest algemene vorm, en een manier om de integratieconstanten te bepalen.

Tenslotte vermelden we nog hoe we deze algemene oplossing kunnen vereenvoudigen in het specifieke geval van een bol met susceptibiliteit χ_{bulk} en een harde wand, beschreven door het ladingsprofiel gegeven door (2.54). We kunnen de oplossing opschrijven voor $r < R$ en $r > R$ afzonderlijk, en in elk van deze gebieden kunnen de randvoorwaarden beschreven in subsectie 2.2.3 gebruikt worden om onmiddellijk drie van deze integratieconstanten te elimineren. Beschouw eerst het gebied binnen de bol. Als $r \rightarrow 0$ zullen zowel de sferische Hankelfuncties h_l als $r^{-(l+1)}$ divergeren, waarmee we de volgende oplossing overhouden:

$$\phi_{l,m}(r < R) = \phi_{l,m}^< r^l, \quad (2.72)$$

$$A_{l,m}^{Y,ind}(r < R) = A_{l,m}^{Y,<} \frac{j_l(\kappa r)}{\kappa r} - \gamma_{l,m} \frac{j_l(\kappa r)}{\kappa r} + \frac{l}{i\omega} \phi_{l,m}^< r^{l-1}, \quad (2.73)$$

$$A_{l,m}^{\Phi,ind}(r < R) = A_{l,m}^{\Phi,<} j_l(\kappa r) - \beta_{l,m} j_l(\kappa r), \quad (2.74)$$

waarbij we κ invoeren zoals in vergelijking (2.59):

$$\kappa := k\sqrt{1 + \chi_{\text{bulk}}}. \quad (2.75)$$

Voor $r > R$ hebben we de randvoorwaarde nodig dat als $r \rightarrow +\infty$, enkel uitgaande golven toegestaan zijn in de geïnduceerde vectorpotentialen. Dit is de reden waarom we werken met de sferische Hankel-functies in plaats van de sferische Neumann-functies als tweede linear onafhankelijke oplossing van de sferische Besselvergelijking. Uit de asymptotische expansie gegeven in tabel (1.1) zien we dat de sferische Hankelfunctie van de eerste soort uitgaande golven beschrijft. Op een gelijkaardige manier beschrijft de sferische Hankelfunctie van de tweede soort inkomende golven. Wiskundig gezien kunnen we dus zeggen dat als we onze oplossingen schrijven in termen van de sferische Hankelfuncties van beide soorten, dat dan de coëfficiënt van de sferische Hankelfunctie van de tweede soort nul moet zijn. Vermits j_l componenten van beide sferische Hankelfuncties bevat moet zijn coëfficiënt ook nul zijn, waarmee we de volgende oplossing vinden voor buiten de bol:

$$\phi_{l,m}(r > R) = \phi_{l,m}^> r^{-(l+1)}, \quad (2.76)$$

$$A_{l,m}^{Y,ind}(r > R) = A_{l,m}^{Y,>} \frac{h_l(\kappa r)}{\kappa r} - \frac{l+1}{i\omega} \phi_{l,m}^> r^{-(l+2)}, \quad (2.77)$$

$$A_{l,m}^{\Phi,ind}(r > R) = A_{l,m}^{\Phi,>} h_l(\kappa r). \quad (2.78)$$

De zes integratieconstanten die in deze oplossingen overblijven kunnen gevonden worden door toepassing van de continuïteitsvoorwaarden aan het oppervlak $r = R$.

2.4.2 Continuïteitsvoorwaarden aan het oppervlak

Bij Mie-theorie kunnen aan het oppervlak van de bol de elektromagnetische randvoorwaarden voor \mathbf{E} en \mathbf{B} toegepast worden om de integratieconstanten te vinden. Aangezien wij met de elektromagnetische potentialen werken, is het nodig om de continuïteitsvergelijkingen voor deze potentialen aan een discontinue overgang op te stellen.

De eerste drie voorwaarden zijn eenvoudigweg dat $\phi_{l,m}$, $A_{l,m}^Y$ en $A_{l,m}^\Phi$ continu zijn. We kunnen echter niet onmiddellijk veronderstellen dat de afgeleiden continu zijn, vermits het ladingsprofiel $f(r)$ zelf niet continu is. We kunnen de randvoorwaarden voor de afgeleiden wel bepalen door vergelijkingen (2.37)-(2.39) te integreren rond het oppervlak $r = R$. Beschouw eerst vergelijking (2.37) voor $\phi_{l,m}$. Vermenigvuldigen we deze vergelijking met r en maken we gebruik van (2.56), dan komt er:

$$(1 + \chi\Theta(R - r))\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\phi_{l,m}) - \frac{l(l+1)}{r}\phi_{l,m} - \chi r\delta(r - R)\frac{\partial\phi_{l,m}}{\partial r} = -i\omega\chi r\delta(r - R)A_{l,m}^{Y,tot}. \quad (2.79)$$

Om een betekenis te geven aan de deltafuncties en de stapfuncties zullen we deze vergelijking integreren over het oppervlak. We kiezen het integratiedomein als $r \in [R - \epsilon, R + \epsilon]$ met $\epsilon \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} & \int_{R-\epsilon}^{R+\epsilon} (1 + \chi\Theta(R - r))\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\phi_{l,m}) dr - \int_{R-\epsilon}^{R+\epsilon} \frac{l(l+1)}{r}\phi_{l,m} dr - \int_{R-\epsilon}^{R+\epsilon} \chi r\delta(r - R)\frac{\partial\phi_{l,m}}{\partial r} \\ & = - \int_{R-\epsilon}^{R+\epsilon} i\omega\chi r\delta(r - R)A_{l,m}^{Y,tot} dr \end{aligned} \quad (2.80)$$

Na uitrekening van de integralen komt er de volgende continuïteitsvoorwaarde voor de afgeleide van de componenten van de scalaire potentiaal:

$$\left. \frac{\partial\phi_{l,m}}{\partial r} \right|_{R+\epsilon} - (1 + \chi) \left. \frac{\partial\phi_{l,m}}{\partial r} \right|_{R-\epsilon} = -i\chi\omega A_{l,m}^{Y,tot}(R). \quad (2.81)$$

Dit is de randvoorwaarde voor de afgeleide van de scalaire potentiaal waarmee we zullen werken. De scalaire potentiaal hoeft dus geen continue afgeleide te hebben. Een gelijkaardige berekening voor $A_{l,m}^Y$ en $A_{l,m}^\Phi$ leidt tot de voorwaarde dat hun afgeleiden wel degelijk continu zijn over het oppervlak:

$$\left. \frac{\partial A_{l,m}^{Y,ind}}{\partial r} \right|_{R+\epsilon} - \left. \frac{\partial A_{l,m}^{Y,ind}}{\partial r} \right|_{R-\epsilon} = 0, \quad (2.82)$$

$$\left. \frac{\partial A_{l,m}^{\Phi,ind}}{\partial r} \right|_{R+\epsilon} - \left. \frac{\partial A_{l,m}^{\Phi,ind}}{\partial r} \right|_{R-\epsilon} = 0. \quad (2.83)$$

De laatste van deze twee voorwaarden volgt ook onmiddellijk uit de elektromagnetische randvoorwaarden voor \mathbf{E} en \mathbf{B} , vermits de tangentiële component van \mathbf{B} continu moet zijn over het oppervlak en \mathbf{B} wordt gegeven door de rotor van \mathbf{A} . Als we deze randvoorwaarden opleggen samen met de voorwaarde dat $\phi_{l,m}$, $A_{l,m}^{Y,ind}$ en $A_{l,m}^{\Phi,ind}$ zelf continu zijn, stelt ons dat in staat om de zes integratieconstanten uniek te bepalen.

2.4.3 Berekening van de integratieconstanten

We zijn nu klaar om de integratieconstanten te bepalen. Zoals gewoonlijk is de Φ -component van de vectorpotential het gemakkelijkste om mee te werken, vermits deze component niet koppelt met de andere componenten. De volledige oplossing voor $A_{l,m}^{\Phi,ind}$ is gegeven door vergelijkingen (2.74) en (2.78):

$$A_{l,m}^{\Phi,ind}(r) \begin{cases} A_{l,m}^{\Phi,<} j_l(\kappa r) - \beta_{l,m} j_l(kr) & \text{als } r < R \\ A_{l,m}^{\Phi,>} h_l(kr) & \text{als } r > R \end{cases}. \quad (2.84)$$

Als we deze functie en zijn afgeleide evalueren in $r = R$ aan beide kanten leidt dit tot de volgende continuïteitsvoorwaarden:

$$\begin{cases} j_l(\kappa R) & A_{l,m}^{\Phi,<} & - & h_l(kR) & A_{l,m}^{\Phi,>} & = & \beta_{l,m} j_l(kR) \\ \kappa j_l'(\kappa R) & A_{l,m}^{\Phi,<} & - & k h_l'(kR) & A_{l,m}^{\Phi,>} & = & \beta_{l,m} \kappa j_l'(kR) \end{cases}. \quad (2.85)$$

waar het accent opnieuw slaat op de afgeleide naar het argument van de functie. Dit 2×2 -stelsel van vergelijkingen is eenvoudig op te lossen met de methode van Cramer. Dit geeft het volgende resultaat:

$$A_{l,m}^{\Phi,<} = \frac{\begin{vmatrix} \beta_{l,m} j_l(kR) & -h_l(kR) \\ \beta_{l,m} \kappa j_l'(kR) & -k h_l'(kR) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} j_l(\kappa R) & -h_l(kR) \\ \kappa j_l'(\kappa R) & -k h_l'(kR) \end{vmatrix}} = \beta_{l,m} \frac{\kappa j_l(kR) h_l'(kR) - \kappa j_l'(kR) h_l(kR)}{\kappa j_l(\kappa R) h_l'(kR) - \kappa j_l'(\kappa R) h_l(kR)}, \quad (2.86)$$

$$A_{l,m}^{\Phi,>} = \frac{\begin{vmatrix} j_l(\kappa R) & \beta_{l,m} j_l(kR) \\ \kappa j_l'(\kappa R) & \beta_{l,m} \kappa j_l'(kR) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} j_l(\kappa R) & -h_l(kR) \\ \kappa j_l'(\kappa R) & -k h_l'(kR) \end{vmatrix}} = -\beta_{l,m} \frac{\kappa j_l(\kappa R) j_l'(kR) - \kappa j_l'(\kappa R) j_l(kR)}{\kappa j_l(\kappa R) h_l'(kR) - \kappa j_l'(\kappa R) h_l(kR)}. \quad (2.87)$$

Deze uitdrukkingen zijn zeer gelijkaardig aan de uitdrukkingen voor de coëfficiënten a_l , b_l uit standaard Mie theorie, gegeven door vergelijkingen (1.34) en (1.35). Deze coëfficiënten zijn echter gerelateerd aan de amplitudes van het elektrisch en magnetisch veld, terwijl hier de amplitude van de vectorpotential werd berekend. Als we (2.87) vergelijken met (1.35), dan vinden we onmiddellijk de volgende relatie:

$$A_{l,m}^{\Phi,>} = -\beta_{l,m} b_l. \quad (2.88)$$

We zullen later nog op deze relatie terugkomen, wanneer we de optische werkzame doorsnedes in het meest algemene geval proberen te berekenen.

Voor de scalaire potential en de Y -component van de vectorpotential is meer rekenwerk vereist. De continuïteitsvoorwaarden zijn hier gekoppeld, gelijkaardig aan de vergelijkingen zelf: de afgeleide van $\phi_{l,m}$ is discontinu, en de grootte van de discontinuïteit is evenredig met de waarde van $A_{l,m}^Y$ aan het oppervlak. We richten onze aandacht eerst op $\phi_{l,m}$, en schrijven de integratieconstanten als functie van de onbekende variabele $A_{l,m}^Y(R)$. Toepassing van de continuïteitsvergelijking voor $\phi_{l,m}$ en de afgeleide van $\phi_{l,m}$ (2.81) op de oplossing gegeven door (2.72) en (2.76) geeft:

$$\phi_{l,m}(r) = \begin{cases} \frac{i\chi\omega R}{l\chi+2l+1} A_{l,m}^{Y,tot}(R) \left(\frac{r}{R}\right)^l & \text{als } r < R \\ \frac{i\chi\omega R}{l\chi+2l+1} A_{l,m}^{Y,tot}(R) \left(\frac{r}{R}\right)^{-(l+1)} & \text{als } r > R \end{cases}, \quad (2.89)$$

en met de scalaire potentiaal gekend kunnen vergelijkingen (2.73) en (2.77) gebruikt worden om een gesloten uitdrukking voor $A_{l,m}^{Y,ind}$ te vinden:

$$A_{l,m}^{Y,ind}(r) = \begin{cases} A_{l,m}^{Y,<} \frac{j_l(\kappa r)}{\kappa r} - \gamma_{l,m} \frac{j_l(\kappa r)}{\kappa r} + \frac{\chi^l}{\chi^{l+2l+1}} A_{l,m}^{Y,tot}(R) \left(\frac{r}{R}\right)^{l-1} & \text{als } r < R \\ A_{l,m}^{Y,>} \frac{h_l(\kappa r)}{\kappa r} - \frac{\chi^{l+1}}{\chi^{l+2l+1}} A_{l,m}^{Y,tot}(R) \left(\frac{r}{R}\right)^{-(l+2)} & \text{als } r > R \end{cases}. \quad (2.90)$$

De parameter $A_{l,m}^{Y,tot}(R)$ die in deze uitdrukkingen voorkomt kan geëlimineerd worden door de eerste uitdrukking van (2.90) te evalueren in $r = R$, wat aanleiding geeft tot:

$$A_{l,m}^{Y,tot}(R) = \left(1 + \frac{\chi^l}{2l+1}\right) \frac{j_l(\kappa R)}{\kappa R} A_{l,m}^{Y,<}. \quad (2.91)$$

Tenslotte kunnen de continuïteitsvergelijkingen voor $A_{l,m}^{Y,ind}$ en zijn afgeleide (2.82) gebruikt worden om de parameters $A_{l,m}^{Y,<}$ en $A_{l,m}^{Y,>}$ te berekenen. De uitwerking is rechtlijnig en geeft als eindresultaat:

$$A_{l,m}^{Y,<} = \gamma_{l,m} \frac{\kappa \xi_l(\kappa R) \psi_l'(\kappa R) - \kappa \xi_l'(\kappa R) \psi_l(\kappa R)}{k \xi_l(\kappa R) \psi_l'(\kappa R) - \kappa \xi_l'(\kappa R) \psi_l(\kappa R)}, \quad (2.92)$$

$$A_{l,m}^{Y,>} = -\gamma_{l,m} \frac{\kappa \psi_l(\kappa R) \psi_l'(\kappa R) - k \psi_l'(\kappa R) \psi_l(\kappa R)}{\kappa \psi_l(\kappa R) \xi_l'(\kappa R) - k \psi_l'(\kappa R) \xi_l(\kappa R)}. \quad (2.93)$$

Hierin komen de Ricatti-Bessel functies voor, die als volgt gedefiniëerd zijn:

$$\psi_l(x) = x j_l(x), \quad (\text{Ricatti-Bessel functie van de eerste soort}) \quad (2.94)$$

$$\xi_l(x) = x h_l(x). \quad (\text{Ricatti-Hankel functie van de eerste soort}) \quad (2.95)$$

De uitdrukking (2.92) kan ook gebruikt worden om $A_{l,m}^{Y,tot}(R)$ te berekenen uit vergelijking (2.91), wat ons toelaat om de volledige oplossingen voor $A_{l,m}^{Y,ind}$ en $\phi_{l,m}$ te bepalen. Opnieuw is er een link met de coëfficiënten uit de standaard Mie theorie, ditmaal met de a_l -coëfficiënt:

$$A_{l,m}^{Y,>} = -\gamma_{l,m} a_l. \quad (2.96)$$

Het feit dat deze resultaten en de resultaten uit Mie-theorie zo mooi overeenkomen is redelijk verwonderlijk als we bedenken dat we twee totaal verschillende dingen aan het berekenen zijn. In ons geval wordt de vectorpotentiaal berekend, terwijl men in standaard Mie-theorie rechtstreeks met de elektrische en magnetische velden werkt. Daarnaast gebruikt men typisch niet de \mathbf{Y} , $\mathbf{\Psi}$, $\mathbf{\Phi}$ -vectorbolfuncties (2.19)-(2.21) om deze velden te ontbinden, maar gebruikt men de \mathbf{L} , \mathbf{M} , \mathbf{N} -vectorbolfuncties [18] of werkt men rechtstreeks met de θ - and ϕ - componenten van deze velden [23]. Ondanks dit alles komen de coëfficiënten a_l and b_l , respectievelijk gegeven door vergelijkingen (1.34) en (1.35), voor in al deze berekeningen om een soort van amplitude van de velden buiten de verstrooier aan te geven. Dit geeft ons niet alleen meer vertrouwen dat de resultaten die we bekomen juist zijn, maar suggereert ook dat het verdere verloop van de afleiding redelijk gelijkaardig zal verlopen als de afleiding van sectie 1.2.

2.4.4 Resultaten voor de optische werkzame doorsnedes

Net als bij de oplossing voor Mie-theorie is het nu nog de bedoeling dat de optische werkzame doorsnedes berekend worden. De methode is vrij analoog aan de methode in sectie 1.2.5, maar er is nog een extra stap: we moeten nog het elektrisch en magnetisch veld berekenen uit de elektromagnetische potentialen. Dit kunnen we doen met de combinatie van formules (2.3)-(2.4) voor de definitie van de elektromagnetische potentialen, en formules (2.22)-(2.23) voor de ontbinding van scalaire velden en vectorvelden. Formeel levert dit de volgende componenten voor het elektrisch veld:

$$E_{l,m}^Y(r) = -\frac{\partial\phi_{l,m}}{\partial r} - i\omega A_{l,m}^Y(r), \quad (2.97)$$

$$E_{l,m}^\Psi(r) = -\frac{\phi_{l,m}(r)}{r} - i\omega A_{l,m}^\Psi(r), \quad (2.98)$$

$$E_{l,m}^\Phi(r) = -i\omega A_{l,m}^\Phi(r). \quad (2.99)$$

en voor het magnetisch veld:

$$B_{l,m}^Y(r) = -\frac{l(l+1)}{r} A_{l,m}^\Phi(r), \quad (2.100)$$

$$B_{l,m}^\Psi(r) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_{l,m}^\Phi(r)), \quad (2.101)$$

$$B_{l,m}^\Phi(r) = -\frac{1}{r} A_{l,m}^Y(r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_{l,m}^\Psi(r)). \quad (2.102)$$

Met de kennis van de potentialen uit de vorige secties, de definitie van de Poynting-vector (1.36), en de definities van de (ongenormaliseerde) werkzame doorsnedes (1.37), (1.39) en (1.40), kunnen we de werkzame doorsnedes berekenen. De afleiding is vrij lang, en steunt zeer sterk op de orthogonaliteit (in de zin van de Hilbert-ruimte) van de bolfuncties \mathbf{Y} , $\mathbf{\Psi}$, $\mathbf{\Phi}$ uit tabel 2.1. Uiteindelijk is het resultaat in de limiet $r \rightarrow +\infty$ exact wat we zouden verwachten, namelijk formules (1.46)-(1.48):

$$Q_{tot} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{+\infty} (2l+1) (\text{Re}(a_l) + \text{Re}(b_l)), \quad (2.103)$$

$$Q_{scat} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{+\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (2.104)$$

$$Q_{abs} = Q_{tot} - Q_{scat}. \quad (2.105)$$

waarbij:

$$a_l = -\frac{A_{l,1}^{Y,>}}{\gamma_{l,1}}, \quad (2.106)$$

$$b_l = -\frac{A_{l,1}^{\Phi,>}}{\beta_{l,1}}. \quad (2.107)$$

en waarbij $A_{l,m}^{Y,>}$ en $A_{l,m}^{\Phi,>}$ respectievelijk gedefinieerd worden in (2.93) en (2.87). We kunnen dit resultaat verwachten omdat we de coëfficiënten a_l en b_l reeds waren uitgekomen bij de bespreking

van Mie-theorie in sectie 1.2, en omdat l voor beide conventies van de vectorbolfuncties dezelfde fysische interpretatie heeft, namelijk de angulaire impuls van de component. Dit doet vermoeden dat voor elke l apart de termen in de verschillende sommen hetzelfde moeten zijn. De volledige afleiding zou niet veel bijdragen aan dit werk, vandaar dat deze weggelaten wordt. Een groot deel van de afleiding wordt vermeld in [17], maar het uiteindelijke resultaat wordt in een andere vorm geschreven die voor ons minder nuttig is.

Er zijn nog een aantal belangrijke opmerkingen die bij deze resultaten gemaakt moeten worden. Ten eerste is dit resultaat een belangrijk bewijs dat onze theorie op basis van de vectorpotentialen en een ladingsprofiel $f(r)$ inderdaad in staat is om de resultaten van Mie-theorie te reproduceren. Bij Mie-theorie wordt gebruik gemaakt van een heel andere randvoorwaarde, namelijk de elektromagnetische randvoorwaarden voor \mathbf{E} en \mathbf{B} op de rand van de bol. Wij hebben echter formeel gebruik gemaakt van een ladingsprofiel dat we oorspronkelijk continu veronderstelden, en hebben dan de limiet van zo'n ladingsprofiel naar een Heaviside-functie genomen. Het feit dat we in de limiet van een scherpe rand de gekende en vertrouwde Mie resultaten terugvinden is een strenge test voor de nieuwe algemenere theorie.

Ten tweede komen we terug op iets dat we al vaker aangehaald hebben, namelijk dat de uitdrukkingen (2.103)-(2.105) algemener geldig zijn. Voor elke sferisch symmetrische verstrooier die in vacuüm geplaatst wordt zijn de oplossingen voor de elektromagnetische potentialen nog steeds in het meest algemene geval gegeven door (2.76)-(2.78), ongeacht de complexiteit van de verstrooier. Het is deze oplossing die werd gebruikt om uitdrukkingen (2.103)-(2.105) te berekenen. Zolang we dus een manier vinden om de integratieconstanten $A_{l,1}^{Y,>}$ en $A_{l,1}^{\Phi,>}$ te berekenen, op welke manier dan ook, kunnen we vergelijkingen (2.103)-(2.107) gebruiken om de optische werkzame doorsnedes te berekenen. Voor een bol met harde wand hebben we de integratieconstanten analytisch bepaald ((2.93), (2.87)) en vonden we dus analytische uitdrukkingen voor de werkzame doorsnedes. Ook voor een nanosfeer met eender welke hoeveelheid coatings kan er in principe een analytische oplossing gevonden worden, zolang de overgangen harde wanden zijn. Voor dit geval is het dus ook eenvoudig om de optische werkzame doorsnedes te berekenen. Zodra een van de overgangen geen harde wand meer is maar een glooiend ladingsprofiel $f(r)$ heeft, bestaat er geen analytische oplossing meer en moeten de integratieconstanten gevonden worden door vergelijkingen (2.37)-(2.40) numeriek op te lossen. Dit is het onderwerp van het volgende hoofdstuk.

Hoofdstuk 3

Numerieke oplossing van de veldvergelijkingen

In de vorige hoofdstukken hebben we de nadruk gelegd op de herberekening van oude resultaten, namelijk de optische werkzame doorsnedes voor het geval van een bol met een harde wand. We zullen nu overgaan naar de numerieke oplossing van de veldvergelijkingen (2.37)-(2.40), gegeven een bepaalde vorm voor het ladingsprofiel $f(r)$. Vermits het gaat over lineaire tweede orde differentiaalvergelijkingen zijn er veel verschillende methodes mogelijk om deze vergelijkingen op te lossen. Alle numerieke methodes zijn op de een of andere manier gebaseerd op de discretisatie van deze vergelijkingen op een rooster: dit rooster is gelukkig eendimensionaal vanwege de sferische symmetrie. Er werden een aantal verschillende methodes geprobeerd, met gemengd succes.

De eerste methode was een soort van shooting-methode, waarbij de hele ruimte $r \in [0, +\infty]$ werd gediscretiseerd. De waarden van de velden $\phi_{l,m}$, $A_{l,m}^{Y,ind}$, $A_{l,m}^{Y\Phi,ind}$ werden in $r = 0$ en het eerstvolgende roosterpunt vastgelegd, zo dat aan de randvoorwaarden in de oorsprong was voldaan. Dit laat voor elk veld nog één vrije parameter over. Dan werd met behulp van de gediscretiseerde veldvergelijkingen de oplossing berekend tot een gebied $r \gg R$. De randvoorwaarde in dat gebied is dat de oplossing enkel kan bestaan uit uitgaande golven $h_l(kr)$. De waarden van de velden in $r = 0$ en het eerstvolgende roosterpunt werden dus gevarieerd tot aan deze randvoorwaarde voldaan was. Deze methode werkte goed zolang $f(r)$ geen scherpe overgangen had, maar in de limiet van een harde wand werd de methode onbetrouwbaar.

Een andere methode was de iteratie-methode. Hier werden benaderende oplossingen $\phi_{l,m}^{(0)}$, $A_{l,m}^{Y,ind,(0)}$, $A_{l,m}^{\Phi,ind,(0)}$ voorgesteld; dit kunnen bijvoorbeeld de Mie-oplossingen zijn. Deze oplossingen werden ingevuld in vergelijkingen (2.37)-(2.40) om eenvoudig tot de volgende oplossingen $\phi_{l,m}^{(1)}$, $A_{l,m}^{Y,ind,(1)}$, $A_{l,m}^{\Phi,ind,(1)}$ te komen. Deze oplossingen zouden een betere benadering moeten zijn dan de vorige set. De oplossingen konden opnieuw ingevuld worden om nog een beter benadering te vinden, en dit proces wordt geïtereerd tot de oplossingen geconvergeerd zijn. De methode stootte op hetzelfde probleem als de eerste methode: hoe steiler de afgeleide van $f(r)$, hoe slechter de resultaten werden.

Tenslotte is er nog een laatste methode: de vergelijkingen (2.37)-(2.40) worden gediscretiseerd op een rooster om een stelsel te bekomen, en dit stelsel wordt rechtstreeks opgelost om de oplossingen te bekomen. Dit is de basis van de methode die in dit werk wordt voorgesteld. We zullen echter ook gebruik maken van het feit dat we de oplossingen kennen in gebieden waar $f(r)$ constant is, om de berekeningen veel nauwkeuriger en sneller te maken. Deze methode legt vooral de focus op

het vinden van de optische werkzame doorsnedes, maar er is geen probleem om ook de volledige scalaire- en vectorpotentiaal te vinden.

3.1 Wiskundige definiëring van het probleem

3.1.1 Herschaling van de vergelijkingen

Vooraleer we beginnen met de echte oplossing van het probleem, maken we eerst de vergelijkingen klaar voor de computer. Om een probleem numeriek op te lossen is het immers handig om met dimensieloze grootheden te werken, of toch tenminste met grootheden die allemaal dezelfde eenheid hebben. Daarom herschalen we de vergelijkingen (2.37)-(2.40) zo dat heel wat constanten zullen wegvallen. Ten eerste definiëren we een herschaalde scalaire potentiaal, die dezelfde eenheid heeft als de componenten van de vectorpotentiaal:

$$\Phi := \frac{\phi}{c}. \quad (3.1)$$

Daarnaast definiëren we ook de volgende dimensieloze radiële coördinaat, die vaak in de oplossingen voorkomt:

$$\mathbf{x} = k\mathbf{r} = \frac{\omega}{c}\mathbf{r}, \quad (3.2)$$

en tenslotte geven we ook nog een naam aan de combinatie $\chi f(r)$:

$$\chi f(r) := \chi(r). \quad (3.3)$$

We zullen later in de tekst verwijzen naar $\chi(r)$ als het susceptibiliteitsprofiel. We maken hier expliciet gebruik van de aanname dat $\chi_L = \chi_T$: als dit niet het geval is kan de notatie $\chi_L(r)$ en $\chi_T(r)$ gebruikt worden. Naast numerieke stabiliteit zullen deze definities de vergelijkingen (2.37)-(2.40) lichtelijk vereenvoudigen. Als we de definities invullen, en de relatie $\omega = ck$ gebruiken, dan vinden we de volgende dimensieloze vorm van de veldvergelijkingen:

$$(1 + \chi(r)) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) \Phi_{l,m}^{ind} + \frac{\partial \chi}{\partial x} \frac{\partial \Phi_{l,m}^{ind}}{\partial x} = i \frac{\partial \chi}{\partial x} \left(A_{l,m}^{Y,ind} + A_{l,m}^{Y,ext} \right), \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{4}{x} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{(l-1)(l+2)}{x^2} + [1 + \chi(r)] \right) A_{l,m}^{Y,ind} = -\chi(r) A_{l,m}^{Y,ext} - i[1 + \chi(r)] \frac{\partial \Phi_{l,m}^{ind}}{\partial x}, \quad (3.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{l(l+1)}{x^2} + [1 + \chi(r)] \right) A_{l,m}^{\Phi,ind} = -\chi(r) A_{l,m}^{\Phi,ext}, \quad (3.6)$$

$$A_{l,m}^{\Psi,ind} = \frac{1}{xl(l+1)} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 A_{l,m}^{Y,ind} \right). \quad (3.7)$$

Er is nog een laatste probleem dat we in rekening willen brengen. We zullen later deze vergelijkingen discretiseren met behulp van tweede orde benaderingen voor de eerste en tweede afgeleide. Daarnaast zal in de oorsprong de afgeleide van het ladingsprofiel 0 zijn. Dit moet vanwege de sferische symmetrie van het probleem: als $f'(r=0) \neq 0$, dan zal $f(\mathbf{r})$ niet afleidbaar zijn in de oorsprong.

Rond de oorsprong hebben we dus het gedrag van de Mie-oplossingen (2.72)-(2.74):

$$\lim_{x \rightarrow 0} \Phi_{l,m}(x) \sim x^l, \quad (3.8)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} A_{l,m}^{Y,ind}(x) \sim \lim_{x \rightarrow 0} \frac{j_l \left(x \sqrt{1 + \chi(0)} \right)}{x} \sim x^{l-1}, \quad (3.9)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} A_{l,m}^{\Phi,ind}(x) \sim \lim_{x \rightarrow 0} j_l \left(x \sqrt{1 + \chi(0)} \right) \sim x^l, \quad (3.10)$$

waarbij we gebruik hebben gemaakt van de eigenschappen in tabel 1.1 om het limietgedrag te bepalen. Als we deze functies proberen te discretiseren met behulp van tweede orde methodes, dan zal dit vanaf $l \geq 3$ discretisatiefouten opleveren. Dit is op zich geen probleem, zolang de discretisatiefout klein blijft. Echter, bij discretisatie van de functie x^l rond de oorsprong is de relatieve fout constant, ongeacht de grootte van de roosterstap. Het is dus niet mogelijk om het probleem met arbitraire nauwkeurigheid te beschrijven. We kunnen dit oplossen door nog een herschaling uit te voeren. We zullen vergelijkingen opstellen voor de functies $\varphi_{l,m}(x)$, $\alpha_{l,m}^{Y,ind}$ en $\alpha_{l,m}^{\Phi,ind}$, die gedefinieerd zijn door:

$$\Phi_{l,m}(x) = \varphi_{l,m}(x)x^l, \quad (3.11)$$

$$A_{l,m}^{Y,ind}(x) = \alpha_{l,m}^{Y,ind}(x)x^{l-1}, \quad (3.12)$$

$$A_{l,m}^{\Phi,ind}(x) = \alpha_{l,m}^{\Phi,ind}(x)x^l. \quad (3.13)$$

De componenten van de externe en de totale vectorpotentiaal kunnen op dezelfde manier gereduceerd worden. We willen nu de definities (3.11)-(3.13) invullen in de vergelijkingen (3.4)-(3.6). Hiervoor kunnen we gebruik maken van de volgende relaties:

$$\frac{\partial}{\partial x} (f(x)x^n) = x^{n-1} \left(n f(x) + x \frac{\partial f}{\partial x} \right), \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (f(x)x^n) = x^{n-2} \left(n(n-1)f(x) + 2nx \frac{\partial f}{\partial x} + x^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right). \quad (3.15)$$

We vinden dan uiteindelijk als vergelijkingen:

$$[1 + \chi(r)] \left(\frac{\partial^2 \varphi_{l,m}}{\partial x^2} + \frac{2(l+1)}{x} \frac{\partial \varphi_{l,m}}{\partial x} \right) + \frac{\partial \chi}{\partial x} \left(\frac{\partial \varphi_{l,m}}{\partial x} + \frac{l}{x} \varphi_{l,m}(x) \right) = \frac{i}{x} \frac{\partial \chi}{\partial x} \left(\alpha_{l,m}^{Y,ind}(x) + \alpha_{l,m}^{Y,ext}(x) \right), \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial^2 \alpha_{l,m}^{Y,ind}}{\partial x^2} + \frac{2(l+1)}{x} \frac{\partial \alpha_{l,m}^{Y,ind}}{\partial x} + [1 + \chi(r)] \alpha_{l,m}^{Y,ind} = -\chi(r) \alpha_{l,m}^{Y,ext} - i[1 + \chi(r)] \left(l \varphi_{l,m}(x) + x \frac{\partial \varphi_{l,m}}{\partial x} \right), \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial^2 \alpha_{l,m}^{\Phi,ind}}{\partial x^2} + \frac{2(l+1)}{x} \frac{\partial \alpha_{l,m}^{\Phi,ind}}{\partial x} + [1 + \chi(r)] \alpha_{l,m}^{\Phi,ind} = -\chi(r) \alpha_{l,m}^{\Phi,ext}. \quad (3.18)$$

Het zijn deze vergelijkingen die we numeriek zullen oplossen. Zodra we de oplossingen $\varphi_{l,m}(x)$, $\alpha_{l,m}^{Y,ind}(x)$ en $\alpha_{l,m}^{\Phi,ind}$ gevonden hebben, kunnen de componenten van de scalaire en vectorpotentiaal gevonden worden door de substituties (3.1) en (3.11)-(3.13) terug in omgekeerde volgorde uit te

voeren. Het resultaat is:

$$\phi_{l,m}(r) = c(kr)^l \varphi_{l,m}(kr), \quad (3.19)$$

$$A_{l,m}^{Y,ind}(r) = (kr)^{l-1} \alpha_{l,m}^{Y,ind}(kr), \quad (3.20)$$

$$A_{l,m}^{\Phi,ind}(r) = (kr)^l \alpha_{l,m}^{\Phi,ind}(kr). \quad (3.21)$$

Voor de berekening van de werkzame doorsnedes hebben we echter alleen de integratieconstanten nodig, en hebben we deze substituties dus in principe niet nodig.

3.1.2 Susceptibiliteitsprofiel

Nu we deze vergelijkingen hebben is het tijd om de vorm van $\chi(r)$ te specificeren. We zullen ons toelleggen op de oplossing van het simpelste systeem: een solide bol met een glooiende overgang naar vacuüm. Deze verstrooier kunnen we modelleren met een Fermi-Dirac profiel:

$$\chi(r) = \chi_{\text{bulk}} \frac{C}{\exp\left(\frac{2(r-R)}{\Delta}\right) + 1} = \chi_{\text{bulk}} \frac{C}{\exp\left(\frac{2(x-X)}{\delta}\right) + 1} \quad \text{met} \quad C = \frac{\frac{R^3}{3}}{\int_0^{+\infty} \frac{r^2}{e^{\frac{2(r-R)}{\Delta}} + 1} dr}. \quad (3.22)$$

Dit susceptibiliteitsprofiel werd ook getoond in figuur 3.1. Deze vergelijkingen definiëren de “straal” R en de “spill-out lengte” Δ van het deeltje; beiden zijn positieve getallen. We komen deze grootheden ook dimensieloos tegen, als $X := kR$ en $\delta := k\Delta$. We gebruiken een normalisatieconstante C omdat we willen dat het totale aantal ladingsdragers constant blijft als we Δ aanpassen. In de limiet van $\Delta \rightarrow 0$ wordt deze normalisatieconstante 1, zoals we verwachten, en verkrijgen we terug de bol met harde wand:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \chi(r) = \chi_{\text{bulk}} \Theta(r - R). \quad (3.23)$$

Tenslotte nemen we nog aan dat χ_{bulk} kan afhangen van de frequentie van het invallende licht. Vermits we de aanname van monochromatisch licht maken in onze afleidingen kan eender welke functie $\chi_{\text{bulk}}(\omega)$ in rekening gebracht worden. We zullen in sectie 3.1.3 terugkomen op de keuze van deze functie.

In de vergelijkingen komt ook de afgeleide van het susceptibiliteitsprofiel voor, dus kunnen we deze best ook al berekenen:

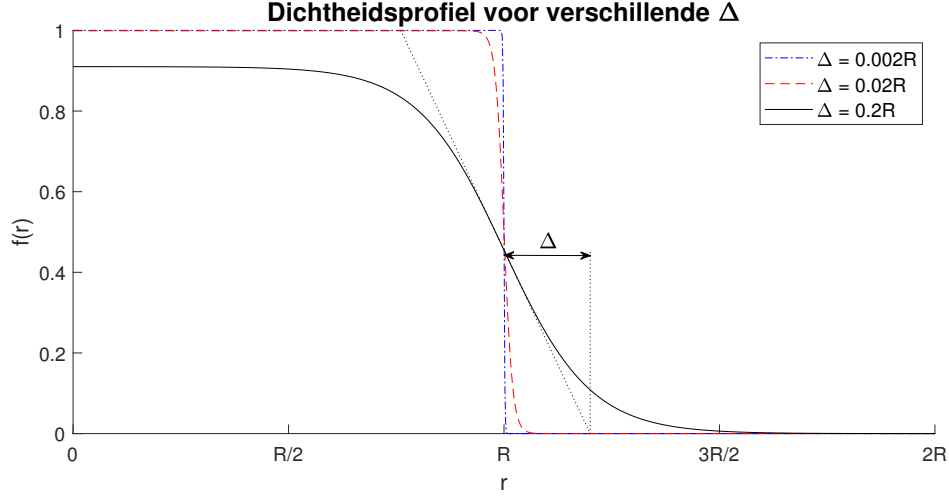
$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi}{\partial x} &= \frac{C \exp\left(\frac{2(x-X)}{\delta}\right) \frac{-2}{\delta}}{\left(\exp\left(\frac{2(x-X)}{\delta}\right) + 1\right)^2}, \\ &= -\frac{C}{2\delta \cosh^2\left(\frac{x-X}{\delta}\right)}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Deze afgeleide is altijd negatief. Met deze afgeleide kunnen we verder nog twee dingen doen. Ten eerste kunnen we de opmerken dat (in absolute waarde) de hoogste afgeleide wordt bereikt als $x = X$, waar:

$$\left| \frac{\partial \chi}{\partial x} \right|_{\text{max}} = \left. \frac{\partial \chi}{\partial x} \right|_{x=X} = -\frac{C}{2\delta}. \quad (3.25)$$

Dit levert onmiddellijk ook een meer intuïtieve definitie voor de spill-out lengte:

$$\Delta = -\frac{f(R)}{f'(R)} \quad (3.26)$$



Figuur 3.1: Model van het ladingsprofiel $f(r) = \chi(r)/\chi_{\text{bulk}}$ zoals gedefiniëerd in (3.22), voor verschillende waarden van de spill-out lengte Δ . De zwarte stippellijnen geven aan hoe Δ grafisch bepaald kan worden: de raaklijn aan het ladingsprofiel in $r = R$ snijdt de x-as in $r = R + \Delta$.

Deze vergelijking zegt essentieel dat we Δ kunnen interpreteren als een attentuatielengte, d.w.z. de typische lengte waarover het exponentiële verval van de susceptibiliteit optreedt. Dit laat ook toe om Δ grafisch te bepalen, zoals in figuur 3.1 getoond werd. Daarnaast is dit ook de reden waarom er in de definitie (3.22) gebruik wordt gemaakt van $\Delta/2$ en niet gewoon Δ .

Ten tweede kunnen we analytisch bepalen in welk gebied de afgeleide klein genoeg is om te verwaarlozen. We gebruiken hiervoor het criterium dat de afgeleide verwaarloosbaar klein is als hij in absolute waarde een factor 10^{-n} kleiner is dan de maximale waarde van de afgeleide, gegeven door (3.25). Wiskundig uitgedrukt:

$$\cosh^2\left(\frac{x - X}{\delta}\right) > 10^n, \quad (3.27)$$

en na inversie van deze vergelijking komen de volgende voorwaarden op x te voorschijn:

$$x < X - \delta\left(\ln(2) + \frac{n}{2}\ln(10)\right) \quad \vee \quad x > X + \delta\left(\ln(2) + \frac{n}{2}\ln(10)\right). \quad (3.28)$$

Er kan aangetoond worden dat als aan (3.28) voldaan is, dat dan ook aan de voorwaarde (3.27) voldaan is; het omgekeerde is niet per se waar, maar die situatie is hier niet relevant. Er zijn twee grenswaarden, die we respectievelijk met x_{\min} en x_{\max} zullen aanduiden. We kiezen de waarde $n = 10$ voor het criterium. Hiermee worden de uitdrukkingen voor x_{\min} en x_{\max} gegeven door:

$$x_{\min} := X - \delta(\ln(2) + 5 \ln(10)), \quad (3.29)$$

$$x_{\max} := X + \delta(\ln(2) + 5 \ln(10)). \quad (3.30)$$

Er geldt dan dat we enkel rekening moeten houden met de afgeleide van $\chi(r)$ als $x \in [x_{\min}, x_{\max}]$. Buiten dit interval kunnen we veronderstellen dat $\chi(r)$ constant is, en dus dat de vergelijkingen een analytische oplossing hebben gegeven door (2.72)-(2.74) en (2.76)-(2.78). De breedte van het interval, $x_{\max} - x_{\min}$, is gegeven door:

$$x_{\max} - x_{\min} = \delta(2 \ln(2) + 10 \ln(10)) \approx 24.4\delta. \quad (3.31)$$

Een laatste opmerking die we moeten maken is dat $x > 0$, terwijl x_{\min} dit niet noodzakelijk hoeft te zijn. Dit maakt onze methode een stuk moeilijker, omdat we dan moeten rekening houden met randvoorwaarden in de oorsprong en dergelijke. Deze situatie komt in fysische problemen echter amper voor. We verwachten uit sferische symmetrie immers dat de radiële afgeleide van het susceptibiliteitsprofiel in de oorsprong 0 moet zijn, want zoals eerder vermeld is $\chi(\mathbf{r})$ anders ofwel niet afleidbaar in de oorsprong, ofwel niet sferisch symmetrisch. Daarom zullen we steeds $R \gg \Delta$ (of $X \gg \delta$) veronderstellen, zodat deze situatie zich niet kan voordoen.

3.1.3 Bulksusceptibiliteit

We hebben nu de vorm van het susceptibiliteitsprofiel vastgelegd, maar nog geen expliciete keuze gemaakt van de bulksusceptibiliteit $\chi_{\text{bulk}}(\omega)$. In deze thesis zullen we onze aandacht beperken tot metalen, waarvoor we dus als eerste benadering het Drude model kunnen gebruiken:

$$\chi_{\text{bulk}}(\omega) = -\frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right)}. \quad (3.32)$$

In deze uitdrukking is ω_{pl} de plasmafrequentie en τ de relaxatietijd. Het Drude-model is gebaseerd op een klassieke redenering, en is kwantitatief geldig voor frequenties lager dan het optische gebied. Voor hogere frequenties moet de respons van het elektronengas in principe kwantummechanisch beschouwd worden. Het voornaamste effect dat hierbij kan optreden is dat de elektronen onder invloed van het invallende licht naar hoger gelegen energiebanden kunnen overgaan. Voor een kwantitatieve analyse van de werkzame doorsnedes voor frequenties in het UV-gebied of hoger moet dus de experimenteel gemeten susceptibiliteit gebruikt worden [24]. We zullen dit doen om de resultaten voor zeer kleine nanosferen semi-kwantitatief te vergelijken met het LRA-model van Toscano et al. [13], maar om de invloed van Δ en R te bekijken zullen we simpelweg gebruik maken van het eenvoudige Drude model.

Indien we werken met slechte metalen, is de uitbreiding van Smith [25] ook mogelijk. Deze uitbreiding is ook gebaseerd op een klassieke redenering, waarbij de elektronen niet meer volledig vrij zijn maar kunnen botsen met de ionen. Er wordt verondersteld dat de gemiddelde tijd tussen botsingen de relaxatietijd τ is, en dat het aantal botsingen dat een elektron ondergaat in een tijdsinterval $[0, t]$ beschreven wordt door de Poisson-kansverdeling. De snelheid van de elektronen verandert bij elke botsing: na n botsingen zal het elektron een factor c_n van zijn originele snelheid overhouden. Deze factor kan negatief zijn: als het elektron een frontale botsing met een ion ondergaat, zal het elektron achterwaarts verstrooien zodat de snelheid na de botsing tegengesteld is aan de snelheid voor de botsing. Vaak wordt er gebruik gemaakt van een eerste orde benadering, die veronderstelt dat de kans op twee of meer botsingen verwaarloosbaar is. Dit kan gemodelleerd worden door te stellen dat $c_n = 0$ voor $n \geq 2$, waardoor enkel c_1 overblijft. We zullen deze parameter de Smith-Drude parameter noemen, en verder in dit werk aanduiden met c_{SD} . Hiermee komt er uiteindelijk de volgende uitbreiding van het Smith-Drude model voor de susceptibiliteit:

$$\chi_{\text{bulk}}(\omega) = -\frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right)} \left(1 + \frac{c_{SD}}{1 - i\omega\tau} \right). \quad (3.33)$$

Experimenteel is gebleken dat deze susceptibiliteit een goede beschrijving geeft van slechte metalen en vloeibare metalen, indien de Smith-Drude parameter negatief wordt gekozen. Fysisch verwachten we dat de snelheid van het elektron niet kan vergroten na een botsing, waaruit volgt dat $|c_{SD}| < 1$.

Verder in dit hoofdstuk zullen we de invloed van de Smith-Drude parameter bekijken voor typische waarden van een slecht metaal, door deze te variëren tussen $-1 < c_{SD} < 0$.

3.2 Numerieke oplossingsmethode

3.2.1 Oplossing in gebieden met constante susceptibiliteit

In deze sectie zullen we een methode voorstellen om vergelijkingen (3.16)-(3.18) op te lossen. Hiervoor starten we van wat we al langer weten: als de susceptibiliteit een constante waarde χ aanneemt, en als de externe perturbatie een vlakke golf is, dan kunnen deze vergelijkingen opgelost worden. De algemene oplossing moet gegeven zijn door (2.69)-(2.71), maar dan na de herschaling beschreven in sectie 3.1.1. Het resultaat is:

$$\varphi_{l,m}^{(Mie)}(x) = \Phi_{l,m}^{(1)} + \Phi_{l,m}^{(2)} x^{-(2l+1)}, \quad (3.34)$$

$$\alpha_{l,m}^{Y,ind,(Mie)}(x) = -\gamma_{l,m} \frac{j_l(x)}{x^l} + A_{l,m}^{Y,(1)} \frac{j_l(k'x)}{k'x^l} + A_{l,m}^{Y,(2)} \frac{h_l(k'x)}{k'x^l} + \frac{l}{i} \Phi_{l,m}^{(1)} - \frac{l+1}{i} \Phi_{l,m}^{(2)} x^{-(2l+1)}, \quad (3.35)$$

$$\alpha_{l,m}^{\Phi,ind,(Mie)}(x) = -\beta_{l,m} \frac{j_l(x)}{x^l} + A_{l,m}^{\Phi,(1)} \frac{j_l(k'x)}{x^l} + A_{l,m}^{\Phi,(2)} \frac{h_l(k'x)}{x^l}, \quad (3.36)$$

waarbij $k' := \sqrt{1 + \chi}$ geen golfgetal, maar een dimensieloos getal is. We kunnen deze oplossing in twee gebieden gebruiken: in $x < x_{\min}$ waar $\chi = \chi_{\text{bulk}}$, en in $x > x_{\max}$ waar $\chi = 0$. We hebben in deze gebieden ook dezelfde randvoorwaarden als in sectie 2.2.3: in de oorsprong mag er geen enkele oplossing divergeren, terwijl voor $x \rightarrow +\infty$ de oplossing enkel uit uitgaande golven mag bestaan. Dit geeft aanleiding tot de volgende oplossingen binnen de bol (met $k' := \sqrt{1 + \chi_{\text{bulk}}}$):

$$\varphi_{l,m}(x < x_{\min}) = \Phi_{l,m}^{<}, \quad (3.37)$$

$$\alpha_{l,m}^{Y,ind}(x < x_{\min}) = -\gamma_{l,m} \frac{j_l(x)}{x^l} + A_{l,m}^{Y,<} \frac{j_l(k'x)}{k'x^l} + \frac{l}{i} \Phi_{l,m}^{<}, \quad (3.38)$$

$$\alpha_{l,m}^{\Phi,ind}(x < x_{\min}) = -\beta_{l,m} \frac{j_l(x)}{x^l} + A_{l,m}^{\Phi,<} \frac{j_l(k'x)}{x^l}, \quad (3.39)$$

en buiten de bol:

$$\varphi_{l,m}(x > x_{\max}) = \Phi_{l,m}^{>} x^{-(2l+1)}, \quad (3.40)$$

$$\alpha_{l,m}^{Y,ind}(x > x_{\max}) = A_{l,m}^{Y,>} \frac{h_l(x)}{x^l} - \frac{l+1}{i} \Phi_{l,m}^{>} x^{-(2l+1)}, \quad (3.41)$$

$$\alpha_{l,m}^{\Phi,ind}(x > x_{\max}) = A_{l,m}^{\Phi,>} \frac{h_l(x)}{x^l}. \quad (3.42)$$

In deze oplossingen zijn enkel de zes integratieconstanten $\Phi_{l,m}^{<}$, $\Phi_{l,m}^{>}$, $A_{l,m}^{Y,<}$, $A_{l,m}^{Y,>}$, $A_{l,m}^{\Phi,<}$ en $A_{l,m}^{\Phi,>}$ onbekend. Merk trouwens ook op dat de herschaling geen enkel effect heeft op de integratieconstanten van de vectorpotentiaal: $A_{l,m}^{Y,<}$, $A_{l,m}^{Y,>}$, $A_{l,m}^{\Phi,<}$ en $A_{l,m}^{\Phi,>}$ zijn exact dezelfde zoals we deze zijn tegengekomen in hoofdstuk 2.4. Dit is de reden waarom we de oplossingen niet terug moeten herschalen als we enkel geïnteresseerd zijn in de optische werkzame doorsnedes, vermits we voor deze werkzame doorsnedes alleen deze integratieconstanten nodig hebben.

3.2.2 Discretisatie van de vergelijkingen

Voor de oplossing in de overblijvende regio, de 'rand' van het deeltje ($x_{min} \leq x \leq x_{max}$), moeten de vergelijkingen (3.16)-(3.18) numeriek opgelost worden door de afgeleiden te discretiseren op een rooster. Om dit eenvoudiger te maken voeren we eerst een aantal differentiaaloperatoren in, die vaak voorkomen in vergelijkingen (3.16)-(3.18):

$$\hat{D}^{(2)} := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2(l+1)}{x} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{D}^{(1)} := x \frac{\partial}{\partial x} + l, \quad (3.43)$$

$$\hat{F}^{(0)} := \chi(x), \quad \hat{F}^{(1)} := \frac{\partial \chi}{\partial x}, \quad \hat{X} := x. \quad (3.44)$$

Deze operatoren zullen na discretisatie matrices worden. De operatoren gedefinieerd door (3.43) respectievelijk een soort van tweede afgeleide en een soort van eerste afgeleide, en zullen dus aanleiding geven tot tridiagonale matrices. De operatoren (3.44) stellen gewoon vermenigvuldiging met een functie voor en zullen dus gewoon diagonale matrices worden. Met deze operatoren kunnen we de veldvergelijkingen (3.16)-(3.18) als volgt herschrijven:

$$\left[\hat{X} \left(\hat{1} + \hat{F}^{(0)} \right) \hat{D}^{(2)} + \hat{F}^{(1)} \hat{D}^{(1)} \right] \varphi_{l,m} - i \hat{F}^{(1)} \alpha_{l,m}^{Y,ind}(x) = i \hat{F}^{(1)} \gamma_{l,m} \frac{j_l(x)}{x^l}, \quad (3.45)$$

$$i \left(\hat{1} + \hat{F}^{(0)} \right) \hat{D}^{(1)} \varphi_{l,m} + \left(\hat{D}^{(2)} + \hat{1} + \hat{F}^{(0)} \right) \alpha_{l,m}^{Y,ind} = -\hat{F}^{(0)} \gamma_{l,m} \frac{j_l(x)}{x^l}, \quad (3.46)$$

$$\left(\hat{D}^{(2)} + \hat{1} + \hat{F}^{(0)} \right) \alpha_{l,m}^{\Phi,ind} = -\hat{F}^{(0)} \beta_{l,m} \frac{j_l(x)}{x^l}. \quad (3.47)$$

Voor de discretisatie hebben we een rooster nodig. We noemen het aantal roosterpunten N . Het is niet nodig om een rooster te leggen op de plaatsen waar we de oplossing al kennen, dus we kunnen gebruik maken van een rooster met $x_1 := x_{min}$ and $x_N := x_{max}$. Dit rooster bedekt enkel de rand van het deeltje, en hoeft niet uniform te zijn: we zullen later iets meer uitwijden over de keuze van het rooster. De oplossingen $\varphi_{l,m}(x)$, $\alpha_{l,m}^{Y,ind}(x)$ en $\alpha_{l,m}^{\Phi,ind}(x)$ moeten ook gediscetiseerd worden op het rooster, wat aanleiding geeft tot een set van N getallen voor elke oplossing. We noteren deze getallen als volgt:

$$\varphi_{l,m}(x_j) := \varphi_{j;l,m}, \quad (3.48)$$

$$\alpha_{l,m}^{Y,ind}(x_j) := \alpha_{j;l,m}^{Y,ind}, \quad (3.49)$$

$$\alpha_{l,m}^{\Phi,ind}(x_j) := \alpha_{j;l,m}^{\Phi,ind}. \quad (3.50)$$

De notatie is redelijk zwaar, maar het valt mee als we in het achterhoofd houden dat de index j voor de puntkomma slaat op de labeling van de elementen van een vector $\bar{\varphi}_{l,m}$, die de discretisatie van een oplossing $\varphi_{l,m}(x)$ beschrijft. We zullen de notatie voor de vectoren $\bar{\varphi}_{l,m}$, $\bar{\alpha}_{l,m}^Y$ en $\bar{\alpha}_{l,m}^\Phi$ later nog gebruiken: deze vectoren beschrijven dan de verzameling van alle waarden van de oplossingen op de gediscetiseerde roosterpunten.

We zullen de afgeleiden benaderen met een tweede orde centrale discretisatieformule. Op een niet-uniform rooster zijn deze gegeven door de volgende uitdrukkingen:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_n} \approx \frac{x_n - x_{n-1}}{x_{n+1} - x_{n-1}} \left(\frac{f_{n+1} - f_n}{x_{n+1} - x_n} \right) + \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1} - x_{n-1}} \left(\frac{f_n - f_{n-1}}{x_n - x_{n-1}} \right), \quad (3.51)$$

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_n} \approx \frac{2}{x_{n+1} - x_{n-1}} \left(\frac{f_{n+1} - f_n}{x_{n+1} - x_n} - \frac{f_n - f_{n-1}}{x_n - x_{n-1}} \right), \quad (3.52)$$

die gedefiniëerd zijn op alle roosterpunten, behalve $i = 1$ of $i = N$; in deze roosterpunten hebben we immers geen roosterpunt links (resp. rechts). Het is eenvoudig te verifiëren dat deze formules zich reduceren tot de welgekende formules op een uniform rooster als $x_n - x_{n-1} = x_{n+1} - x_n$. Met deze uitdrukkingen kunnen we de operatoren \tilde{D}_1 en \tilde{D}_2 , gedefiniëerd in (3.43), discretiseren tot $N \times N$ matrices. Deze matrices nemen de volgende vorm aan:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{n,j}^{(2)} &= \frac{2x_j - 2(l+1)(x_{j+1} - x_j)}{x_j(x_j - x_{j-1})(x_{j+1} - x_{j-1})} \delta_{n,j-1} + \frac{-2x_j + 2(l+1)(x_{j+1} + x_{j-1} - 2x_j)}{x_j(x_j - x_{j-1})(x_{j+1} - x_{j-1})} \delta_{n,j} \\ &+ \frac{2x_j + 2(l+1)(x_j - x_{j-1})}{x_j(x_j - x_{j-1})(x_{j+1} - x_{j-1})} \delta_{n,j+1}, \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{n,j}^{(1)} &= -\frac{(x_{j+1} - x_j)x_j}{(x_j - x_{j-1})(x_{j+1} - x_{j-1})} \delta_{n,j-1} + \frac{((1+l)(x_{j+1} + x_{j-1}) - (2+l)x_j) - lx_{j-1}x_{j+1}}{(x_j - x_{j-1})(x_{j+1} - x_{j-1})} \delta_{n,j} \\ &+ \frac{(x_j - x_{j-1})x_j}{(x_j - x_{j-1})(x_{j+1} - x_{j-1})} \delta_{n,j+1}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

De discretisatie van de andere operatoren, gedefiniëerd door (3.44), is veel eenvoudiger. Deze operatoren stellen gewoon 'vermenigvuldiging met een functie' voor, dus de matrices zijn diagonaal met als diagonaalelement j de functiewaarde in het roosterpunt x_j . Het resultaat is dus:

$$\mathbf{F}_{n,j}^{(0)} = \chi_{\text{bulk}} \frac{C}{\exp\left(\frac{x_j - X}{2\delta}\right) + 1} \delta_{n,j}, \quad (3.55)$$

$$\mathbf{F}_{n,j}^{(1)} = -\chi_{\text{bulk}} \frac{C\delta}{2 \cosh^2\left(\frac{x_j - X}{4\delta}\right)} \delta_{n,j}, \quad (3.56)$$

$$\mathbf{X}_{n,j} = x_j \delta_{n,j}. \quad (3.57)$$

Nu combineren we (3.53)-(3.57) met vergelijkingen (3.45)-(3.47), en evalueren we het resultaat voor eender welke $n \in \{2, \dots, N-1\}$. Het resultaat is een stelsel van $3N - 6$ vergelijkingen voor $3N$ variabelen, dat er als volgt uitziet:

$$\sum_{j=1}^N \left(\mathbf{X} \left(\mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)} \right) \mathbf{D}^{(2)} + \left(\mathbf{F}^{(1)} \mathbf{D}^{(1)} \right) \right)_{n,j} \varphi_{j;l,m} - i \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{n,j}^{(1)} \alpha_{j;l,m}^{Y,ind} = i\gamma_{l,m} \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{n,j}^{(1)} \frac{j_l(x_j)}{x_j^l}, \quad (3.58)$$

$$i \sum_{j=1}^N \left(\left(\mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)} \right) \mathbf{D}^{(1)} \right)_{n,j} \varphi_{j;l,m} + \sum_{j=1}^N \left(\mathbf{D}^{(2)} + \mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)} \right)_{n,j} \alpha_{j;l,m}^{Y,ind} = -\gamma_{l,m} \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{n,j}^{(0)} \frac{j_l(x_j)}{x_j^l}, \quad (3.59)$$

$$\sum_{j=1}^N \left(\mathbf{D}^{(2)} + \mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)} \right)_{n,j} \alpha_{j;l,m}^{\Phi,ind} = -\beta_{l,m} \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{n,j}^{(0)} \frac{j_l(x_j)}{x_j^l}. \quad (3.60)$$

Deze vergelijkingen zijn lineair zoals gewenst, en ze staan meteen in matrixvorm: dit maakt het makkelijk om deze vergelijkingen numeriek op te lossen. Het stelsel splitst zich op in een stelsel van $2N - 4$ vergelijkingen voor de $2N$ variabelen die $\varphi_{l,m}(x)$ en $A_{l,m}^{Y,ind}(x)$ beschrijven, en een stelsel van $N - 2$ vergelijkingen voor de N variabelen die $A_{l,m}^{\Phi,ind}(x)$ beschrijven. Deze ont koppeling is logisch vermits de vergelijkingen (3.16)-(3.18) op een gelijkaardige manier ont koppeld zijn. Het feit dat we de vergelijkingen niet mogen evalueren in $n = 1$ en $n = N$ maakt dat we de van resulterende matrices in de vergelijkingen (na het nemen van de matrixproducten) eigenlijk de bovenste en onderste rij mogen weglaten. De vergelijkingen geassocieerd met deze rijen zullen worden vervangen door de continuïteitsvergelijkingen.

3.2.3 Continuïteitsvoorwaarden

Het probleem bij dit stelsel is dat we zes vergelijkingen te kort komen voor een unieke oplossing. We moeten immers nog de voorwaarde opleggen dat de oplossingen overal continu afleidbaar zijn. In tegenstelling tot de bol met harde wand zal ook de afgeleide van de scalaire potentiaal hier continu zijn, vermits het susceptibiliteitsprofiel $\chi(r)$ hier geen discontinuïteit vertoont. We willen dat de oplossingen binnen en buiten de bol, gegeven door (3.37)-(3.42), continu afleidbaar aansluiten op onze oplossingen in de punten x_1 en x_N . Deze oplossingen hangen zelf nog af van 6 onbekende integratieconstanten, maar vermits we 12 continuïteitsvoorwaarden zullen krijgen hebben we in totaal $3N + 6$ vergelijkingen voor $3N + 6$ variabelen. Beter gezegd hebben we een lineair $(2N + 4) \times (2N + 4)$ stelsel, en een lineair $(N + 2) \times (N + 2)$ stelsel. Deze stelsels kunnen we numeriek oplossen, wat ons de volledige oplossing geeft.

Om de continuïteitsvergelijkingen wiskundig te berekenen moeten we twee ‘spookpunten’ x_0 en x_{N+1} invoeren. Deze spookpunten zijn nodig om de eerste afgeleide van de oplossingen in de randpunten x_1 en x_N te berekenen met formule (3.51). We kiezen deze spookpunten als volgt:

$$x_0 := x_1 - (x_2 - x_1) = 2x_1 - x_2, \quad (3.61)$$

$$x_{N+1} := x_N + (x_{N+1} - x_N) = 2x_N - x_{N-1}. \quad (3.62)$$

We hebben ook nog de waarden van de oplossingen in deze spookpunten nodig. Deze definiëren we als de Mie-oplossingen (3.34)-(3.36) in deze punten, en zijn dus nog afhankelijk van de onbekende integratieconstanten:

$$\begin{aligned} \varphi_{0;l,m} &:= \varphi_{l,m}^{(Mie)}(x_0), & \varphi_{N+1;l,m} &:= \varphi_{l,m}^{(Mie)}(x_{N+1}), \\ A_{0;l,m}^{Y,ind} &:= A_{l,m}^{Y,ind,(Mie)}(x_0), & A_{N+1;l,m}^{Y,ind} &:= A_{l,m}^{Y,ind,(Mie)}(x_{N+1}), \\ A_{0;l,m}^{\Phi,ind} &:= A_{l,m}^{\Phi,ind,(Mie)}(x_0), & A_{N+1;l,m}^{\Phi,ind} &:= A_{l,m}^{\Phi,ind,(Mie)}(x_{N+1}). \end{aligned} \quad (3.63)$$

Nu is het formeel mogelijk om de numerieke oplossingen te evalueren in de randpunten x_1 en x_N , en gelijk te stellen aan de Mie-oplossingen (3.34)-(3.36) in deze randpunten. Dit levert zes continuïteitsvergelijkingen. Daarnaast kunnen we de afgeleide van de Mie-oplossingen analytisch berekenen in de randpunten, en deze gelijk stellen aan de afgeleide van de numerieke afgeleide berekend met (3.51) en (3.63). Dit geeft nogmaals zes vergelijkingen. De afleiding van deze vergelijkingen is rechtlijnig, maar niet voldoende nuttig noch elegant om hier op te schrijven. Daarom geven we hier enkel het resultaat.

De continuïteit van $\varphi_{l,m}$ en zijn afgeleide in x_1 geeft de volgende twee vergelijkingen, die $\Phi_{l,m}^<$ linken met de numerieke scalaire potentiaal:

$$\varphi_{1;l,m} = \Phi_{l,m}^<, \quad (3.64)$$

$$\varphi_{2;l,m} = \Phi_{l,m}^<. \quad (3.65)$$

Dezelfde voorwaarden in x_N leidt tot twee vergelijkingen voor $\Phi_{l,m}^>$ en de numerieke scalaire potentiaal:

$$\varphi_{N-1;l,m} = \Phi_{l,m}^> \left(x_{N+1}^{-(2l+1)} + 2(x_N - x_{N-1})(2l+1)x_N^{-(2l+2)} \right), \quad (3.66)$$

$$\varphi_{N;l,m} = \Phi_{l,m}^> x_N^{-(2l+1)}. \quad (3.67)$$

De continuïteitsvergelijkingen voor $\alpha_{l,m}^{Y,ind}$ zijn iets ingewikkelder, en uiteraard ook gekoppeld met de scalaire potentiaal. De continuïteitsvoorwaarden in x_1 leiden tot:

$$\alpha_{1;l,m}^{Y,ind} = -\gamma_{l,m} \frac{j_l(x_1)}{x_1^l} + A_{l,m}^{Y,<} \frac{j_l(k'x_1)}{k'x_1^l} + \frac{l}{i} \Phi_{l,m}^<, \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{2;l,m}^{Y,ind} &= -A_{l,m}^{Y,<} \left(2(x_2 - x_1) \frac{j_{l+1}(k'x_1)}{x_1^l} - \frac{1}{k'} \frac{j_l(k'x_0)}{x_0^l} \right) + \frac{l}{i} \Phi_{l,m}^< \\ &+ \gamma_{l,m} \left(2(x_2 - x_1) \frac{j_{l+1}(x_1)}{x_1^l} - \frac{j_l(x_0)}{x_0^l} \right), \end{aligned} \quad (3.69)$$

en in x_N krijgen we:

$$\begin{aligned} \alpha_{N-1;l,m}^{Y,ind} &= A_{l,m}^{Y,>} \left(\frac{h_l(x_{N+1})}{x_{N+1}^l} - 2(x_N - x_{N-1}) \frac{h_{l+1}(x_N)}{x_N^l} \right) \\ &- \Phi_{l,m}^> \frac{l+1}{i} \left(x_{N+1}^{-(2l+1)} + (2l+1)x_N^{-(2l+2)} \right), \end{aligned} \quad (3.70)$$

$$\alpha_{N;l,m}^{Y,ind} = A_{l,m}^{Y,>} x_N^{-(l-1)} \frac{h_l(x_N)}{x_N} - \frac{l+1}{i} \Phi_{l,m}^> x_N^{-(2l+1)}. \quad (3.71)$$

Tenslotte hebben we nog de vergelijkingen voor $\alpha_{l,m}^{\Phi,ind}$. In x_1 komen er de volgende twee vergelijkingen:

$$\alpha_{1;l,m}^{\Phi,ind} = A_{l,m}^{\Phi,<} \frac{j_l(k'x_1)}{x_1^l} - \beta_{l,m} \frac{j_l(x_1)}{x_1^l}, \quad (3.72)$$

$$\alpha_{2;l,m}^{\Phi,ind} = A_{l,m}^{\Phi,<} \left(\frac{j_l(k'x_0)}{x_0^l} - 2(x_2 - x_1) k' \frac{j_{l+1}(k'x_1)}{x_1^l} \right) - \beta_{l,m} \left(\frac{j_l(x_0)}{x_0^l} - 2(x_2 - x_1) \frac{j_{l+1}(x_1)}{x_1^l} \right) \quad (3.73)$$

en in x_N hebben we deze twee vergelijkingen:

$$\alpha_{N-1;l,m}^{\Phi,ind} = A_{l,m}^{\Phi,>} \left(\frac{h_l(x_{N+1})}{x_{N+1}^l} + 2(x_{N+1} - x_N) \frac{h_{l+1}(x_N)}{x_N^l} \right), \quad (3.74)$$

$$\alpha_{N;l,m}^{\Phi,ind} = A_{l,m}^{\Phi,>} \frac{h_l(x_N)}{x_N^l}. \quad (3.75)$$

Deze vergelijkingen zien er van vorm vrij ingewikkeld en zeer onelegant uit, maar het zijn nog steeds gewoon lineaire vergelijkingen voor de onbekenden van ons stelsel: $\Phi_{l,m}^<$, $\Phi_{l,m}^>$, $A_{l,m}^{Y,<}$, $A_{l,m}^{Y,>}$, $A_{l,m}^{\Phi,<}$, $A_{l,m}^{\Phi,>}$, $\varphi_{j;l,m}$, $\alpha_{j;l,m}^{Y,ind}$ en $\alpha_{j;l,m}^{\Phi,ind}$. De combinatie van vergelijkingen (3.58)-(3.60) en (3.64)-(3.75) levert een lineair stelsel van vergelijkingen met een unieke oplossing, die numeriek kan gevonden worden. We zullen zodadelijk de vorm van het stelsel verder bespreken, maar eerst wijden we verder uit over de keuze van het rooster.

3.2.4 Keuze van het rooster

Het stelsel van vergelijkingen werd opgesteld voor een algemeen, niet-uniform rooster: nu is het tijd om de keuze van het rooster te specificeren. Een van de grootste problemen met de vroege oplossingsmethodes, die beschreven werden in het begin van dit hoofdstuk, was dat op de rand

van de bol het susceptibiliteitsprofiel zeer steil verandert. Om het susceptibiliteitsprofiel dus juist in rekening te brengen moest het rooster in de omgeving van deze steile afgeleide zeer fijn zijn, met een roosterstap van de orde van $\sim \delta/10$. Anderzijds moest het rooster een zeer grote regio overspannen, met een grootte van $\sim 10X$. Vermits we veronderstellen dat $X \gg \delta$ betekent dit dat het aantal benodigde roosterpunten zeer sterk toeneemt, wat de rekentijd zeer hoog maakte. Men kan proberen dit probleem te omzeilen door een niet-uniform rooster in te voeren dat op de rand zeer fijn is en in de rest van de ruimte veel groffer is. Ook dit bood echter geen oplossing, waarschijnlijk omdat er problemen optraden in de roosterpunten waarbij de naburige punten op zeer verschillende afstanden lagen.

Bij de oplossingsmethode die we in dit hoofdstuk hebben voorgesteld is dit probleem niet meer aanwezig, omdat we alleen een rooster moeten leggen op de rand van de bol. De totale breedte van het rooster hebben we berekend in vergelijking (3.31), en is dus $\approx 25\delta$. We kunnen dus besluiten dat een bijna uniform rooster met $N \sim 250$ goede resultaten zou moeten opleveren. Lineaire, sparse stelsels met een grootte van $\sim 1000 \times 1000$ zijn nog zeer snel numeriek op te lossen.

Toch is dit besluit niet helemaal correct: er is nog een kleine subtiliteit die in deze redenering over het hoofd is gezien. Kijken we naar vergelijking (2.37) of (3.16), de veldvergelijking voor de scalaire potentiaal, dan zien we dat er problemen optreden als $1 + \chi(x) = 0$. In dit geval heeft men te maken met een plasmaresonantie: de lokale dielektrische functie is dan exact gelijk aan 0. In een gebied waarin $1 + \chi(x) \approx 0$ zien we dat het linkerlid met de afgeleides bijna 0 wordt, wat aangeeft dat de afgeleide van de scalaire potentiaal zeer groot zal worden. De scalaire potentiaal zal dus zeer sterk variëren in zo'n gebied, waardoor we meer roosterpunten nodig hebben om de oplossing juist te beschrijven. Een terechte vraag die men nog zou kunnen stellen is of deze situatie daadwerkelijk voorkomt, en het antwoord is ja voor metalen. Deze hebben immers een complexe bulksusceptibiliteit, waarbij het reëel deel typisch negatief is. Voor goud hebben we bijvoorbeeld bij $\omega = 2\text{eV}$ ($\lambda = 620\text{nm}$) een bulksusceptibiliteit van $\chi_{bulk} = -18.2741 + 0.1681i$, indien we gebruik maken van het Drude-model (3.32) met de plasmafrequentie en relaxatietijd gegeven in [20]. Het complex deel zal ervoor zorgen dat $|1 + \chi(x)|$ nooit exact nul wordt, wat goed is voor de stabilisatie, maar $|1 + \chi(x)|$ kan desondanks nog steeds zeer klein worden. Deze situatie zal zich zeker niet altijd voordoen, maar het kan gebeuren: we moeten er dus rekening mee houden.

Er werd gebruik gemaakt van de volgende methode om meer roosterpunten toe te voegen in de zones waarin $|1 + \chi(x)|$ klein is. Eerst maken we een uniform rooster met N_0 roosterpunten aan, gaande van $x_1 := x_{min}$ tot $x_{N_0} := x_{max}$. Dan definiëren we een bovengrens $g_{grens} := 0.9$. De betekenis van deze bovengrens is als volgt: in alle gebieden waar $|1 + \chi(x)| > g_{grens}$ nemen we genoegen met het uniforme rooster. Anders voegen we extra roosterpunten toe als volgt:

1. Bereken voor alle roosterpunten x_j de functie $g(x_j) = |1 + \chi(x_j)|$.
2. Voor elk koppel aangrenzende roosterpunten: als $\min(g(x_j), g(x_{j+1})) \leq g_{grens}$, voeg een roosterpunt toe op $\frac{x_j + x_{j+1}}{2}$.
3. Verlaag de bovengrens met een bepaalde factor, bijvoorbeeld $g_{grens} \rightarrow \frac{1}{2}g_{grens}$
4. Herhaal stappen 1 tot 3 tot de gewenste convergentie is bereikt, bijvoorbeeld 10 keer.

We hebben niet al te veel controle over hoeveel roosterpunten het uiteindelijke rooster zal hebben, maar met deze procedure zal het totale aantal roosterpunten meestal niet veel meer toenemen dan met een factor 2. Hiermee behouden we dus de eigenschap dat onze stelsels relatief klein blijven en dus snel numeriek opgelost kunnen worden.

3.2.5 Structuur van het stelsel

We sluiten de bespreking van de numerieke methode af met de structuur van het stelsel. Zoals eerder al vermeld ontkoppelt het stelsel in twee kleinere stelsels die we onafhankelijk van elkaar kunnen oplossen. Het eenvoudigste stelsel is het stelsel dat $\alpha_{l,m}^\Phi$ beschrijft. Dit is een stelsel van $(N + 2) \times (N + 2)$ vergelijkingen en ziet er symbolisch als volgt uit:

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & & & & \\ & \mathbf{D}^{(2)} + \mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)} & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \cdot & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{l,m}^{Y,<} \\ \bar{\alpha}_{l,m}^{\Phi,ind} \\ A_{l,m}^{Y,>} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ -\mathbf{F}^{(0)} \bar{\alpha}_{l,m}^{\Phi,ext} \end{pmatrix}, \quad (3.76)$$

waarbij we hebben verondersteld dat de eerste en de laatste rij van de matrix $\mathbf{D}^{(2)} + \mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)}$ in het linkerlid weggelaten werden. De eerste twee en laatste twee rijen stellen de continuïteitsvoorwaarden voor. We hebben de elementen in de matrix hier symbolisch vervangen door een punt; de echte elementen kunnen rechtstreeks uit vergelijkingen (3.72)-(3.75) gevonden worden. Ook hebben we opnieuw de notatie $\bar{\alpha}_{l,m}^{\Phi,ind}$ gebruikt voor een vector met als elementen $\alpha_{j;l,m}^{\Phi,ind}$.

De matrix in het stelsel (3.76) is sparse en tridiagonaal. Dit maakt het zeer eenvoudig om het stelsel numeriek op te lossen, bijvoorbeeld met de methode van LU-decompositie. De benodigde tijd om het stelsel op te lossen groeit in dit geval slechts als $O(N)$, en niet als $O(N^3)$ zoals voor een algemeen stelsel het geval is. Gebruik makende van het softwarepakket Matlab is de rekentijd om één van deze stelsels met $N \sim 2000$ op te lossen ongeveer $\sim 0.3\text{ms}$, op een Intel i7 core.

De vergelijkingen voor $\varphi_{l,m}$ en $\alpha_{l,m}^\Phi$ vormen ook een stelsel, ditmaal gekoppeld. Het stelsel heeft $2N + 4$ vergelijkingen en ziet er in dezelfde symbolische notatie als volgt uit:

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & & & & & \\ & \mathbf{X} (\mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)}) \mathbf{D}^{(2)} + \mathbf{F}^{(1)} \mathbf{D}^{(1)} & & & & \\ & & \cdot & & & \\ & & & \cdot & & \\ \hline \cdot & & & & & \\ \cdot & & & & & \\ & i (\mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)}) \mathbf{D}^{(1)} & & & & \\ & & \cdot & & & \\ & & & \mathbf{D}^{(2)} + \mathbf{1} + \mathbf{F}^{(0)} & & \\ & & & & \cdot & \\ & & & & & \cdot & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{l,m}^{<} \\ \bar{\varphi}_{l,m} \\ \Phi_{l,m}^{>} \\ A_{l,m}^{Y,<} \\ \bar{\alpha}_{l,m}^{Y,ind} \\ A_{l,m}^{Y,>} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i \mathbf{F}^{(1)} \bar{\alpha}_{l,m}^{Y,ext} \\ \cdot \\ \cdot \\ -\mathbf{F}^{(0)} \bar{\alpha}_{l,m}^{Y,ext} \end{pmatrix}. \quad (3.77)$$

We hebben dus een stelsel bestaande uit vier blokken, waarbij elk van de blokken sparse en tridiagonaal is. Er werd geen methode gevonden om dit soort stelsels sneller op te lossen dan met algemene methodes. Het is echter nog steeds een sparse stelsel, en vermits het aantal vergelijkingen in de meeste gevallen onder de 10000 blijft, valt de oplossingstijd van het stelsel nog goed mee: opnieuw gebruik makende van Matlab en op een Intel i7 core is de rekentijd voor een stelsel met $N \sim 2000$ ongeveer $\sim 9\text{ms}$.

Als we nu de optische werkzame doorsnedes willen berekenen, moeten we deze stelsels opstellen en oplossen voor $m = 1$ en voor elke waarde van $l \geq 1$. Dit levert ons alle waarden $A_{l,1}^{Y,>}$ en $A_{l,1}^{\Phi,>}$. De coëfficiënten a_l en b_l kunnen we dan vinden met behulp van vergelijkingen (2.106)-(2.107), waarmee we dan alle optische werkzame doorsnedes kunnen vinden met behulp van (2.103)-(2.105). Indien gewenst kan dan heel deze procedure ook nog eens herhaald worden voor verschillende golflengtes of frequenties van het invallende licht, waarmee een grafiek van de absorptiespectra of de verstrooiingsspectra kan gemaakt worden. In het volgende deel van dit hoofdstuk tonen we een aantal van zulke gegenereerde spectra, en bespreken we deze ook.

3.3 Resultaten voor de nanosfeer

Om de oplossingsmethode te testen werden een aantal spectra berekend. Met een spectrum bedoelen we in deze context een figuur van een van de optische werkzame doorsnedes Q_{tot} , Q_{scat} of Q_{abs} als functie van de ingezonden frequentie van het licht. Naast het feit dat deze spectra praktisch handig zijn, geven veel andere bronnen [13, 20, 26] hun uiteindelijke resultaten ook in deze vorm, wat vergelijking van de resultaten veel eenvoudiger maakt. We zullen eerst de invloed van de spill-out lengte Δ onderzoeken door de straal R van het deeltje vast te houden. Daarna zullen we twee verschillende waarden van de straal beschouwen om ook hiervan de invloed te bepalen. Vervolgens bekijken we de invloed van de Smith-Drude parameter c_{SD} op de absorptiespectra van een slecht metaal. Tenslotte zullen we onze resultaten vergelijken met die van een recent hydrodynamisch Drude model [13] dat het elektronengas kwantummechanisch beschouwt.

3.3.1 Definitie van de geïntegreerde werkzame doorsnede

Om een gevoel te geven van wat een continue verandering in de spill-out lengte teweegbrengt zullen ook geïntegreerde werkzame doorsnedes weergegeven worden. Deze zijn gedefiniëerd met behulp van formules (1.49)-(1.51). Gegeven een lichtbron met als energiefluxdichtheid $I(\omega)$ geven deze formules immers weer wat het verwijderde vermogen van deze lichtbundel is, hetzij aan verstrooiing (P_{scat}), aan absorptie (P_{abs}), of aan allebei deze processen (P_{tot}). Om een eenvoudig geval te beschouwen en geen oneindige integraal te moeten berekenen, werd gekozen om de energiefluxdichtheid te modelleren als een constante functie met een twee cut-offs:

$$I(\omega) = \begin{cases} I_0 & \text{als } \omega_{IR} \leq \omega \leq \omega_{UV} \\ 0 & \text{elders} \end{cases} . \quad (3.78)$$

Het vermogen dat dan wordt onttrokken aan deze lichtbundel is dan per proces gegeven door een eenvoudige integraal van de relevante werkzame doorsnede:

$$P_i = I_0 \int_{\omega_{IR}}^{\omega_{UV}} Q_i(\omega) d\omega. \quad (3.79)$$

We kunnen nu nog de afhankelijkheid van I_0 wegwerken door te normaliseren. Daarom definiëren we de geïntegreerde werkzame doorsnede $Q_i^{(int)}$ als de relatieve verandering van het vermogenverlies

ten opzichte van het vermogenverlies in het geval van Mie-theorie:

$$Q_{tot}^{(int)}(\Delta) = \frac{\int_{\omega_{IR}}^{\omega_{UV}} \left(Q_{tot}(\Delta, \omega) - Q_{tot}^{(Mie)}(\omega) \right) d\omega}{\int_{\omega_{IR}}^{\omega_{UV}} Q_{tot}^{(Mie)}(\omega) d\omega}, \quad (3.80)$$

$$Q_{scat}^{(int)}(\Delta) = \frac{\int_{\omega_{IR}}^{\omega_{UV}} \left(Q_{scat}(\Delta, \omega) - Q_{scat}^{(Mie)}(\omega) \right) d\omega}{\int_{\omega_{IR}}^{\omega_{UV}} Q_{scat}^{(Mie)}(\omega) d\omega}, \quad (3.81)$$

$$Q_{abs}^{(int)}(\Delta) = \frac{\int_{\omega_{IR}}^{\omega_{UV}} \left(Q_{abs}(\Delta, \omega) - Q_{abs}^{(Mie)}(\omega) \right) d\omega}{\int_{\omega_{IR}}^{\omega_{UV}} Q_{abs}^{(Mie)}(\omega) d\omega}. \quad (3.82)$$

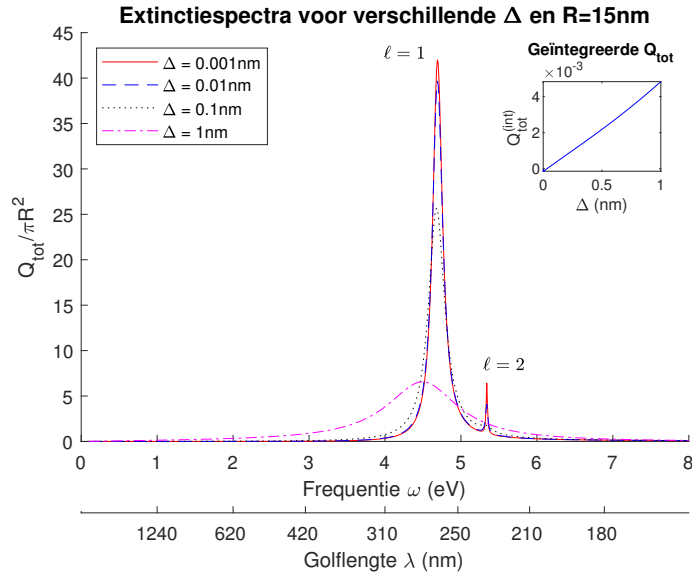
De geïntegreerde werkzame doorsnede is dus een dimensieloze grootheid, en is gelijk aan 0 in de limiet van $\Delta \rightarrow 0$ omdat we dan terug de resultaten van Mie-theorie terugkrijgen. Deze grootheid is nuttig bij het tonen van de resultaten omdat hij niet meer van de frequentie afhangt, maar voor praktische situaties moet een meer nauwkeurige vorm van $I(\omega)$ gebruikt worden.

3.3.2 Invloed van de spill-out lengte Δ

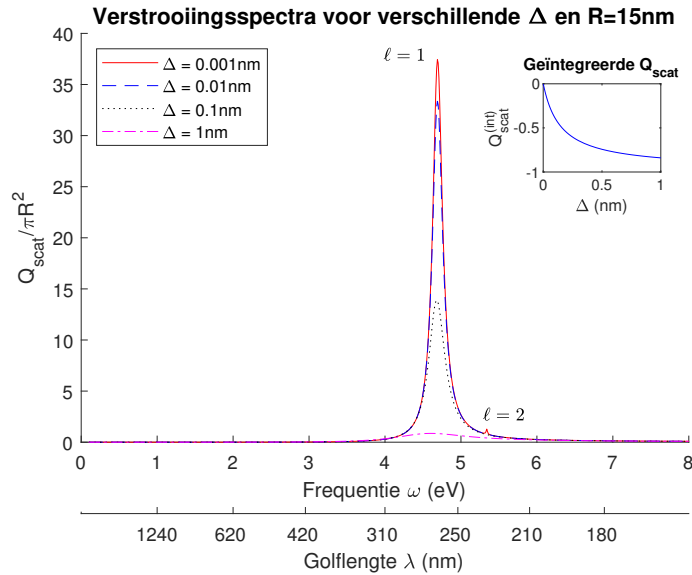
Om te beginnen werd een gouden nanosfeer beschouwd, met een vaste straal van $R = 15\text{nm}$ en een spill-out lengte Δ die werd gevarieerd. De kleinste waarde van de spill-out lengte is $\Delta = 0.001\text{nm}$, wat essentieel dezelfde resultaten geeft als Mie theorie ($\Delta \rightarrow 0$). De grootste waarde van de spill-out lengte is $\Delta = 1\text{nm}$, omdat voor grotere waarden de parameter x_{min} , berekend in sectie 3.1.2, negatief zou zijn. Voor de cut-off waarden van de geïntegreerde werkzame doorsnedes werd $\omega_{IR} = 0\text{eV}$ en $\omega_{UV} = 8\text{eV}$ gebruikt. Voor de bulksusceptibiliteit van goud werd de Drude-respons (3.32) gebruikt, met als plasmafrequentie $\omega_{pl} = 8.55\text{eV}$ en als inverse relaxatietijd $\frac{1}{\tau} = 0.0184\text{eV}$ [20].

Met deze susceptibiliteit werden dan het extinctiespectrum, het verstrooiingsspectrum en het absorptiespectrum van de nanosfeer berekend en geplot. Deze zijn respectievelijk getoond in figuren 3.2, 3.3 en 3.4. Er werd onderzocht wanneer Δ laag genoeg is om de resultaten van Mie theorie terug te vinden, en er werd gevonden dat dit tenminste voldaan is voor $\Delta \lesssim 0.001\text{nm}$. We bekijken eerst de extinctiespectra van figuur 3.2. Er zijn twee pieken te zien, die overeenkomen met $l = 1$ en $l = 2$: in principe geeft elke waarde van l een piek, maar die zijn niet meer te zien op de figuur. Zodra de waarde van Δ wordt verhoogd verlaagt de amplitude van de pieken, worden de pieken aanzienlijk breder, en verschuiven de pieken naar lagere frequenties. Daarnaast is voor $\Delta = 1\text{nm}$ de piek overeenkomstig met $l = 2$ niet meer te zien op de figuur. Dit is een observatie die nog vaker zal terugkomen bij de andere spectra, en voor andere pieken overeenkomstig met hogere waarden van l . De geïntegreerde werkzame doorsnede, gedefinieerd door (3.80), werd getoond in de inset van figuur 3.2. Hieruit valt op te maken dat, gemiddeld gezien, Q_{tot} ongeveer lineair toeneemt met toenemende Δ . De toename is echter opmerkelijk klein: zelfs als er een spill-out lengte van 1nm wordt ingevoerd is de relatieve verandering van de totale werkzame doorsnede minder dan 0.5%.

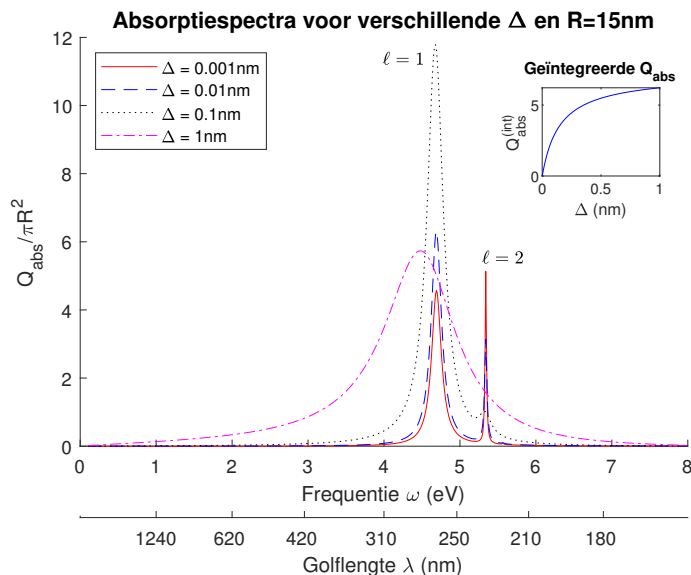
Vervolgens bekijken we de verstrooiingsspectra, die getoond werden in figuur 3.3. Dit spectrum wordt gedomineerd door de $l = 1$ piek, alhoewel de $l = 2$ piek voor kleine Δ nog net te zien is. De $l = 1$ piek is ongeveer even hoog als de $l = 1$ piek van de extinctiespectra, wat aangeeft dat de absorptie relatief klein zal zijn. Ook hier verdwijnt de $l = 2$ piek als Δ groot wordt: hier is de piek zelfs al verdwenen voor $\Delta = 0.1\text{nm}$. Daarnaast is het invoeren van de spill-out kwalitatief hetzelfde:



Figuur 3.2: Extinctiespectra (Q_{tot}) van een gouden nanosfeer met straal $R = 15\text{nm}$ en een variabele spill-out lengte Δ . Voor $\Delta = 0.001\text{nm}$ zijn de resultaten equivalent aan Mie-theorie. Een verhoging van de spill-out lengte leidt tot een verbreding en een roodverschuiving van de pieken, terwijl de amplitude van de pieken kleiner wordt. Voor frequenties $\omega \lesssim 4.5\text{eV}$ neemt de extinctie werkzame doorsnede toe naarmate Δ groter wordt. De $l = 2$ piek verdwijnt als Δ te hoog wordt. De inset toont de geïntegreerde werkzame doorsnede zoals gedefiniëerd door (3.80), geïntegreerd over $\omega \in [0\text{eV}, 8\text{eV}]$. Hieruit blijkt dat het totale verwijderde vermogen bijna onveranderd blijft, en ongeveer lineair groeit met Δ .



Figuur 3.3: Verstrooiingsspectra (Q_{scat}) van een gouden nanosfeer met straal $R = 15\text{nm}$ en een variabele spill-out lengte Δ . De spectra vertonen een zeer uitgesproken piek voor $l = 1$; de $l = 2$ -piek is nog net te zien voor lage Δ . De inset toont de geïntegreerde werkzame doorsnede (3.81) geïntegreerd over $\omega \in [0\text{eV}, 8\text{eV}]$. Beide resultaten tonen dat de verstrooiing zeer sterk afneemt naarmate Δ groter wordt.

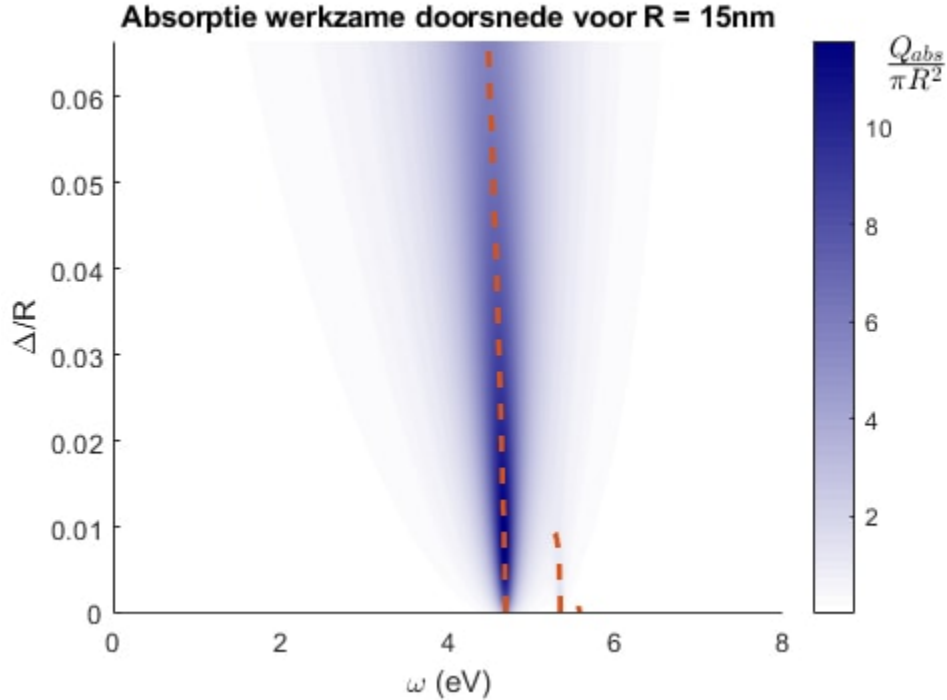


Figuur 3.4: Absorptiespectra (Q_{abs}) van een gouden nanosfeer met straal $R = 15\text{nm}$ en een variabele spill-out lengte Δ . Net zoals bij de extinctiespectra treedt er een roodverschuiving en verbreding van de pieken op, maar hier is ook te zien hoe de amplitude van de pieken eerst toeneemt en dan afneemt als we Δ verhogen. De inset toont dat het totale geabsorbeerde vermogen sterk toeneemt met Δ .

de pieken verbreden, schuiven op naar lagere frequenties, en worden lager. De verlaging van de amplitude is hier echter veel sterker, wat ook te zien is aan de geïntegreerde werkzame doorsnede: het totale verstrooide vermogen van een nanosfeer met $\Delta = 1\text{nm}$ is slechts 16% van het totale verstrooide vermogen van een nanosfeer met harde wand. Dit doet vermoeden dat de absorptie van de nanosfeer sterk zal toenemen, vermits $Q_{tot} = Q_{scat} + Q_{abs}$. Dit hoeft echter niet te gelden voor de geïntegreerde werkzame doorsnedes. Tenslotte vermelden we nog dat voor lage frequenties de verstrooiings-werkzame-doorsnede wel kan toenemen naarmate Δ groter wordt, maar dat deze toename zeer klein is.

Tenslotte worden de absorptiespectra getoond in figuur 3.4. Opnieuw is er voor toenemende Δ steeds een roodverschuiving en een aanzienlijke verbreding van de pieken. De amplitude van de pieken neemt nu niet altijd af: als we Δ verhogen zal de amplitude van de absorptiepiek van $l = 1$ eerst toenemen, een maximum bereiken, en daarna terug afnemen. Anderzijds neemt de amplitude van de $l = 2$ piek onmiddellijk af wanneer Δ groter wordt. We kunnen vermoeden dat de maximale absorptie werkzame doorsnede ongeveer bereikt zal worden voor $\Delta \sim 0.1\text{nm}$ en $\omega \sim 4.5\text{eV}$: hier komen we verder op terug. Wat verder nog interessant is, is dat voor kleine Δ de piek van $l = 2$ hoger is dan de piek van $l = 1$, maar dat toch de $l = 1$ piek de hoogste wordt als we spill-out invoeren. De geïntegreerde werkzame doorsnede hangt niet lineair af van Δ , maar neemt wel zeer sterk toe naarmate Δ toeneemt: voor $\Delta = 1\text{nm}$ is de geïntegreerde absorptie cross-sectie ongeveer 6 keer zo groot als voor een nanosfeer met een harde wand.

Een laatste opmerking die we bij al deze spectra kunnen maken is dat de pieken bij alle drie de spectra voor dezelfde frequenties voorkomen. Dit was al zo bij de resultaten van Mie-theorie (Figuur 1.1), maar blijft ook geldig na de roodverschuiving van de pieken ten gevolge van de spill-out. Voor het verdere verloop van de thesis zullen we onze aandacht enkel richten op de absorptie



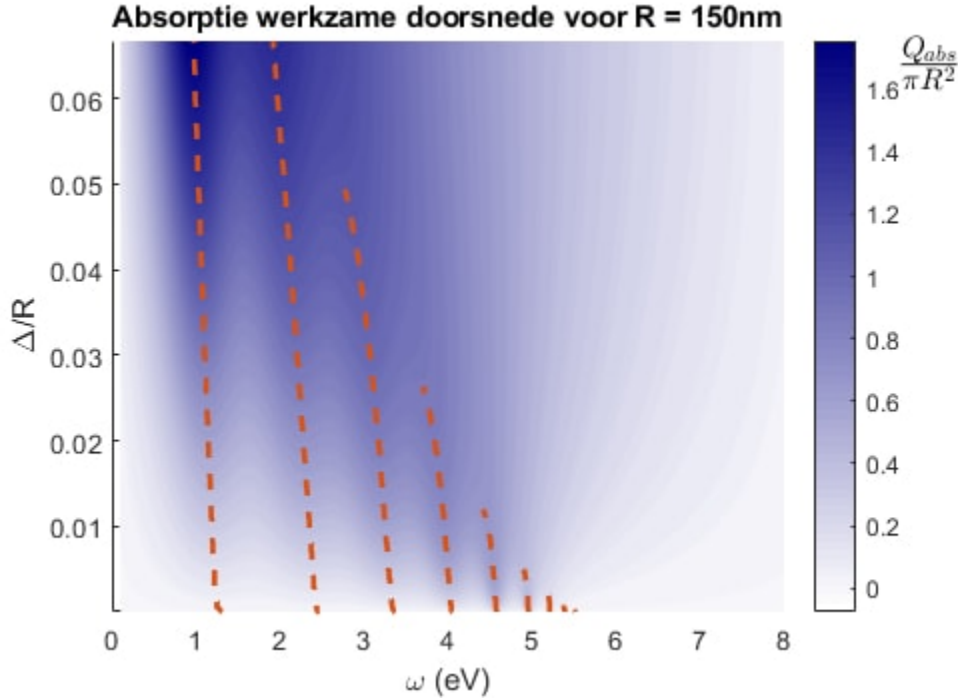
Figuur 3.5: Contourplot van de absorptie werkzame doorsnede van een gouden nanosfeer als functie van zowel de frequentie als de spill-out lengte Δ , voor een vaste straal $R = 15\text{nm}$. De stippellijnen geven de pieken van de absorptiespectra weer. De roodverschuiving van de $l = 1$ piek is bij benadering lineair als functie van Δ . De maximale waarde van Q_{abs} wordt bereikt voor $\Delta = 0.12\text{nm}$ en $\omega = 4.67\text{eV}$, wat correspondeert met een $l = 1$ mode.

werkzame doorsnedes. We kunnen door deze eigenschap echter alle informatie over de ligging van de pieken rechtstreeks overnemen naar de extinctie werkzame doorsnedes, en de verstrooiingswerkzame-doorsnedes.

3.3.3 Ligging van de pieken en invloed van de straal R

We hebben gezien dat de pieken van de verschillende spectra kunnen verschuiven als functie van Δ . Om dit effect verder te bestuderen, is het nuttig om Δ als een continue variabele te kunnen beschouwen. Om de resultaten grafisch voor te stellen hebben we dan een contourplot nodig. Daarnaast kunnen we de invloed van de straal van het nanodeeltje onderzoeken door een figuur te maken voor elke waarde van R . Er werd een grafiek gemaakt voor twee gouden nanosferen, een met $R = 15\text{nm}$ en een met $R = 150\text{nm}$. Figuur 3.5 toont de grafiek voor een gouden nanosfeer met $R = 15\text{nm}$. De spill-out lengte Δ genormaliseerd met de straal R : in de figuur is $0\text{nm} < \Delta < 1\text{nm}$. Daarnaast werd de locatie van de pieken als functie van Δ aangeduid met stippellijnen. De piek die bij de laagste frequenties voorkomt is de piek met $l = 1$. Voor lage waarden van Δ is de piek met $l = 2$ ook zichtbaar: deze piek verdwijnt wanneer $\Delta > 0.15\text{nm}$. Met “verdwijnen” wordt hier bedoeld dat er geen maximum meer aanwezig is in het absorptiespectrum, terwijl de term met $l = 2$ in de sommen (2.103)-(2.105) nog wel degelijk bijdraagt aan het resultaat.

Verder is er op de figuur nog te zien hoe de amplitude van de piek met $l = 1$ aanvankelijk



Figuur 3.6: Contourplot van de absorptie werkzame doorsnede (Q_{tot}) van een gouden nanosfeer als functie van zowel de frequentie als de spill-out lengte Δ , voor een vaste straal $R = 150\text{nm}$. De stippellijnen geven de locatie van de pieken weer. Voor een bol met harde wand zijn 9 pieken te onderscheiden, waarbij enkel de pieken met $l = 1$ en $l = 2$ overblijven als we de spill-out lengte opvoeren tot $\Delta = 7.5\text{nm}$. De roodverschuiving van de pieken is voor lage Δ bij benadering lineair als functie van Δ/R ; vlak voor de pieken verdwijnen gaat het lineaire karakter verloren. De maximale absorptie wordt bereikt voor $\omega = 0.97\text{eV}$ en $\Delta = 10\text{nm}$, wat aan de bovenrand van de figuur ligt.

klein is, dan toeneemt naarmate Δ groter wordt, en achteraf terug kleiner wordt. Tijdens deze toename van Δ wordt de piek steeds breder. De maximale waarde van de absorptie werkzame doorsnede wordt bereikt wanneer $\Delta = 0.12\text{nm}$: dan is $\frac{Q_{abs}}{\pi R^2} = 11.89$ voor $\omega = 4.67\text{eV}$. Indien men dus geïnteresseerd is in een zo hoog mogelijke absorptie werkzame doorsnede, dan kan een artificiële introductie van een spill-out in de elektronendichtheid de werkzame doorsnede verhogen. Tenslotte is er een roodverschuiving van de verschillende pieken te zien. Deze is het duidelijkst voor de $l = 1$ piek, en is voor deze piek nagenoeg lineair in Δ . De roodverschuiving is niet extreem groot: de piek verschuift van 4.7eV naar 4.5eV wanneer Δ toeneemt van 0nm tot 1nm . Het effect kan echter wel significant zijn omdat de pieken voor kleine Δ ongeveer even breed zijn als de grootte van deze roodverschuiving.

Om het effect van de straal te bestuderen werd een tweede grafiek gemaakt, ditmaal voor een straal $R = 150\text{nm}$. Figuur 3.6 toont deze grafiek. Een eerste contrast met figuur 3.5 is dat er veel meer pieken te zien zijn: voor $\Delta \rightarrow 0$ zijn alle pieken corresponderend met $l = 1$ tot en met $l = 9$ te zien. De maximale absorptie werkzame doorsnede in deze limiet is $\frac{Q_{abs}}{\pi R^2} = 0.38$ voor $\omega = 5.21\text{eV}$, wat op de piek geassocieerd met $l = 7$ ligt. Zodra Δ groter wordt zal deze piek snel in amplitude afnemen en zelfs verdwijnen, waardoor het maximum op een van de pieken met een lagere waarde van l komt te liggen. De frequentie waarbij de maximale absorptie werkzame doorsnede wordt

bereikt is dus sterk afhankelijk van Δ : naarmate Δ toeneemt zal deze frequentie immers discrete sprongen naar pieken met lagere frequenties maken. Als we Δ helemaal laten toenemen tot 10nm, dan zullen enkel de $l = 1$ en $l = 2$ pieken nog aanwezig zijn in het absorptiespectrum. Deze pieken blijven in amplitude toenemen: er wordt geen maximum bereikt voor $\Delta < 10\text{nm}$. Het is opmerkelijk dat voor $\Delta \rightarrow 0$ de pieken met $l = 1$ en $l = 2$ een relatief lage amplitude hebben vergeleken met de andere pieken, terwijl dit net de meest dominante pieken worden wanneer Δ zeer groot wordt. In dit opzicht heeft het invoeren van spill-out een groter effect op de nanosfeer met $R = 150\text{nm}$ dan op de nanosfeer met $R = 15\text{nm}$, waar de absorptie steeds gedomineerd wordt door de $l = 1$ piek.

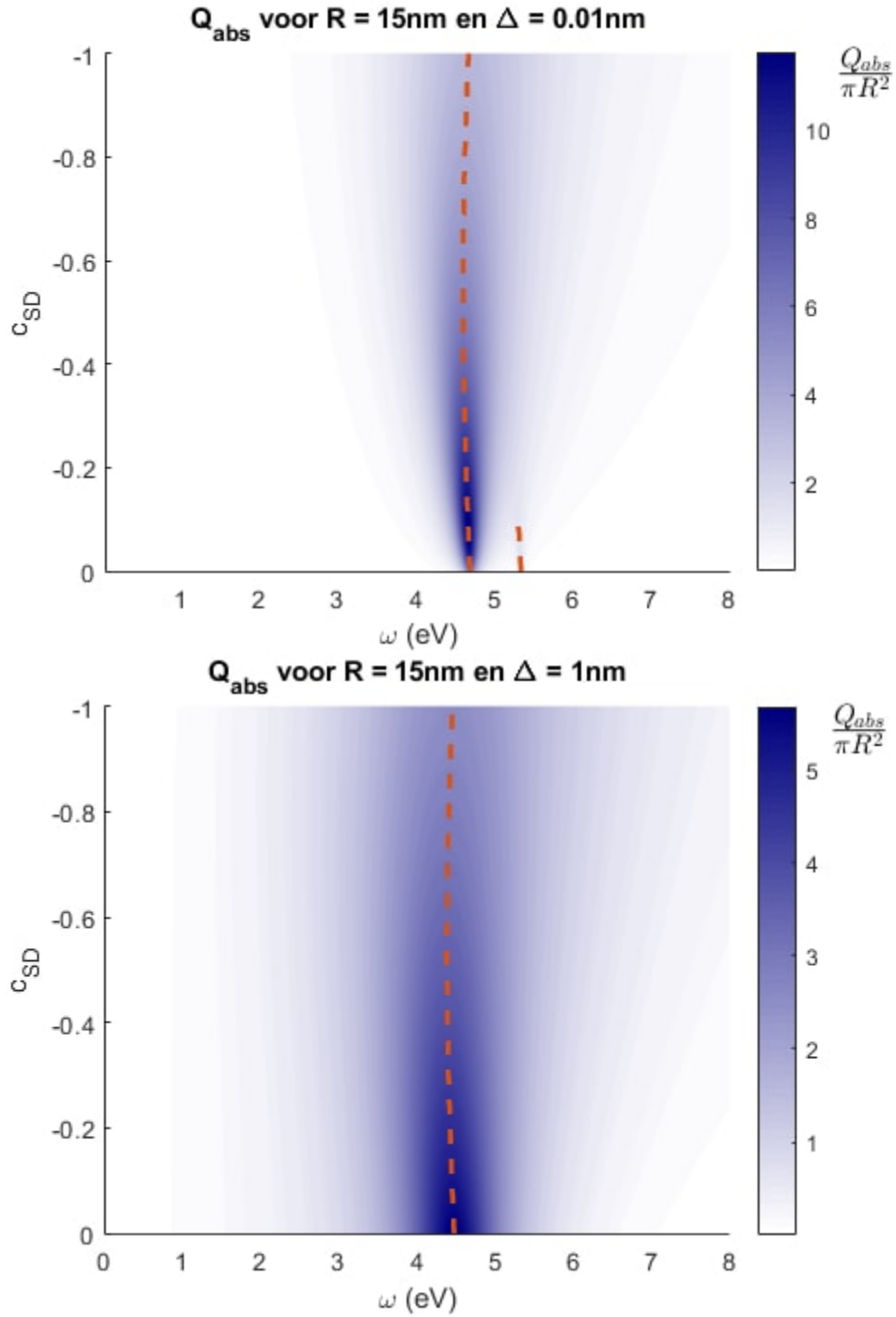
Naast de amplitudes van de pieken kunnen we ook nog hun roodverschuiving bestuderen als functie van de straal. Alle pieken ondergaan een roodverschuiving, maar de roodverschuiving van de $l = 1$ piek is minder groot als de roodverschuiving van de andere pieken. Daarnaast kunnen we niet meer voor alle pieken veronderstellen dat de roodverschuiving lineair is als functie van Δ : vlak voor de pieken verdwijnen is de roodverschuiving niet meer lineair. Tenslotte kunnen we nog de roodverschuivingen uit figuren 3.5 en 3.6 vergelijken. Voor de $l = 1$ piek zijn de roodverschuivingen in absolute grootte ongeveer hetzelfde als we de figuren maken als functie van Δ/R . Voor $R = 150\text{nm}$ verschuift de $l = 1$ piek van $\omega = 1.25\text{eV}$ naar $\omega = 1\text{eV}$ als de spill-out lengte toeneemt tot $\Delta = 10\text{nm}$; voor $R = 15\text{nm}$ verschuift deze piek van $\omega = 4.7\text{eV}$ naar $\omega = 4.5\text{eV}$ indien we Δ verhogen tot 1nm. Voor de $l = 2$ piek is het mogelijk om te zien dat voor de nanosfeer met $R = 150\text{nm}$ een grotere roodverschuiving aanwezig is als functie van Δ/R . Voor de andere pieken is een vergelijking onmogelijk omdat voor $R = 15\text{nm}$ deze pieken amper of helemaal niet zichtbaar zijn. We kunnen hieruit dus concluderen dat het effect van de elektron spill-out op de ligging van de pieken geen eenduidige lineaire functie is van Δ of van Δ/R , maar dat we kwalitatief wel kunnen zeggen dat de roodverschuivingen eerder een functie zijn van Δ/R dan van Δ op zich.

3.3.4 Effect van de Smith-Drude parameter

Tenslotte bekijken we nog de absorptiespectra van een nanosfeer gemaakt uit een materiaal dat bij lage frequenties niet meer beschreven door het Drude model, maar door het Smith-Drude model dat werd besproken in sectie 3.1.3. De susceptibiliteit van het Smith-Drude model is gegeven door vergelijking (3.33) en bevat een extra parameter c_{SD} . Deze parameter beschrijft de correlatie tussen de snelheid van een elektron in het elektronengas voor en na een botsing. Om een goede experimentele overeenkomst te hebben met slechte metalen of met vloeibare metalen nanodruppels moet c_{SD} negatief worden genomen [25], en kan deze niet kleiner worden dan -1 . We bekijken dus de situatie waarin de elektronen voornamelijk achterwaarts verstrooien na een botsing.

We zijn nu geïnteresseerd in de invloed van deze parameter c_{SD} op de absorptiespectra, en de relatie van deze invloed met de spill-out lengte Δ . Opnieuw zijn we voor medische toepassingen geïnteresseerd in een zo hoog mogelijke absorptie werkzame doorsnede. Als representatief materiaal nemen we een materiaal met dezelfde plasmafrequentie als goud ($\omega_{pl} = 8.55\text{eV}$), maar met een relaxatietijd die 100 keer kleiner is ($\frac{1}{\tau} = 1.84\text{eV}$). De reden hiervoor is dat het Smith-Drude model geen zichtbare invloed heeft wanneer $\omega\tau \gg 1$, wat in het zichtbare spectrum voor de normale waarde van de relaxatietijd het geval is. Als straal voor het deeltje nemen we opnieuw $R = 15\text{nm}$. De resultaten worden getoond in figuur 3.7, voor $\Delta = 0.01\text{nm}$ en $\Delta = 1\text{nm}$; de resultaten voor $\Delta = 0.1\text{nm}$ zijn kwalitatief hetzelfde als die voor $\Delta = 0.01\text{nm}$. Let op de y-as van deze figuur: de bovenkant van de figuur correspondeert met lagere waarden van de Smith-Drude parameter, terwijl de onderkant correspondeert met $c_{SD} = 0$.

Voor zowel $\Delta = 0.01\text{nm}$ als $\Delta = 1\text{nm}$ is het voornaamste effect van de Smith-Drude parameter



Figuur 3.7: Absorptie werkzame doorsnede voor een slecht metaal met een Smith-Drude dielektrische functie (3.33), als functie van de frequentie en negatieve waarden van de Smith-Drude parameter c_{SD} . Voor de nanosfeer werden als parameters $\omega_{pl} = 8.55\text{eV}$, $\frac{1}{\tau} = 1.84\text{eV}$ en $R = 15\text{nm}$ gekozen, samen met een spill-out lengte van $\Delta = 0.01\text{nm}$ (boven) of $\Delta = 1\text{nm}$ (onder). De locaties van de pieken werden aangegeven met streepjeslijnen. Het voornaamste effect is een sterke verbreding en verlaging van de absorptiepiek, maar er is ook een kleine verschuiving: eerst naar lagere frequenties, dan naar hogere frequenties.

een zeer sterke verbreding van de absorptiepiek corresponderend met $l = 1$. Het is ook interessant om te zien hoe bij $\Delta = 0.01\text{nm}$ de $l = 2$ piek zichtbaar is voor $c_{SD} > -0.11$, en dat deze voor lagere waarden verdwijnt. Dit is echter niet alleen een gevolg van de afnemende amplitude van deze piek, maar ook van de verbreding van de $l = 1$ piek. Over het algemeen neemt de amplitude van de $l = 1$ absorptiepiek af naarmate de Smith-Drude parameter afneemt. Voor $\Delta = 0.01\text{nm}$ wordt er een maximum bereikt voor $c_{SD} = -0.08$ en $\omega = 4.67\text{eV}$; voor $\Delta = 1\text{nm}$ ligt het maximum bij $c_{SD} = 0$ en $\omega = 4.48\text{eV}$. Over het algemeen willen we dus hoge waarden van de Smith-Drude parameter om een optimale absorptie werkzame doorsnede te bekomen. De locatie van de $l = 1$ piek varieert lichtelijk naarmate de Smith-Drude parameter kleiner wordt: voor $c_{SD} \gtrsim -0.5$ schuift de piek naar lagere frequenties, maar voor een nog lagere waarde van c_{SD} schuift de piek terug op naar hogere frequenties. Het effect van Δ op deze conclusies is minimaal: buiten het feit dat er voor $\Delta = 0.01\text{nm}$ een maximale absorptie wordt bereikt en voor $\Delta = 1\text{nm}$ niet, zijn de effecten van c_{SD} op de absorptie werkzame doorsnede exact dezelfde.

Tenslotte moeten er nog vermeld worden dat de waarde van c_{SD} moeilijk te veranderen is, vermits de parameter gerelateerd is aan de botsingshoek van de elektronen in het materiaal. Dit maakt het moeilijker om met behulp van de Smith-Drude parameter de absorptie werkzame doorsnede zo hoog mogelijk te krijgen. De ideale waarde voor c_{SD} is altijd hoog, zo niet zo hoog mogelijk. Dit maakt deze conclusies voor gewone geleiders vaak irrelevant, omdat deze kunnen gemodelleerd worden met $c_{SD} = 0$. Voor slechte metalen is de Smith-Drude parameter vaak veel lager, wat maakt dat deze materialen minder goed geschikt zijn om nanosferen met een maximale absorptie uit te maken.

3.4 Discussie van de resultaten

3.4.1 Vergelijking met een klassiek model

De eerste uitbreiding op Mie-theorie voor algemene sferisch symmetrische systemen werd gepubliceerd door Wyatt [14]. In zijn artikel wordt een sferisch symmetrische verstrooier beschouwd waarvan de brekingsindex $\tilde{N}(r)$ continu afhankelijk is van de afstand. Dit is essentieel ook wat onze theorie beschouwt, alleen werken wij met de susceptibiliteit χ die gerelateerd is aan de complexe brekingsindex via de volgende vergelijking:

$$\chi = \tilde{N}^2 - 1, \quad (3.83)$$

aangezien de diëlektrische functie gegeven is door $\epsilon(\omega) = \tilde{N}^2$. Verder werkt Wyatt [14] met het elektrisch en magnetisch veld, en maakt hij geen gebruik van vectorbolfuncties maar van scalaire functies om de θ - en φ -component van het elektrisch en magnetisch veld te berekenen. Het eindresultaat is een set ééndimensionale differentiaalvergelijkingen, afhankelijk van $\tilde{N}(r)$, voor een set functies $G_l(kr)$ en $W_l(kr)$ die de rol van de Ricatti-Besselfuncties $\psi_l(kr)$ en $\xi_l(kr)$ overnemen in de berekening van de a_l - en b_l -coëfficiënten.

Ruppin [26] heeft deze theorie gebruikt om optische werkzame doorsnedes van kalium nanosferen met een glooiende elektronendichtheid te berekenen. Hoewel de elektron spill-out door Ruppin [26] lineair wordt genomen, komen toch dezelfde kwalitatieve resultaten naar boven: de pieken in de extinctiespectra worden breder en worden verschoven naar lagere frequenties naarmate de spill-out lengte Δ groter wordt. Dit geeft ons vertrouwen dat binnen onze klassieke modellen de resultaten goed zijn, en dus dat de theorie die in deze thesis werd voorgesteld een nuttige uitbreiding is op de reeds bestaande theorieën.

Ook experimenteel gemeten absorptiespectra van kleine nanodeeltjes [27, 28, 29] vertonen pieken die naar lagere frequenties zijn verschoven, vergeleken met de pieken die met Mie theorie berekend worden. Het is onwaarschijnlijk dat deze roodverschuivingen volledig verklaard worden door elektron spill-out, maar het geeft toch weer dat ook experimentele resultaten afwijkingen van Mie-theorie zien die gelijkaardig zijn aan de resultaten die met de theorie van deze thesis werden berekend.

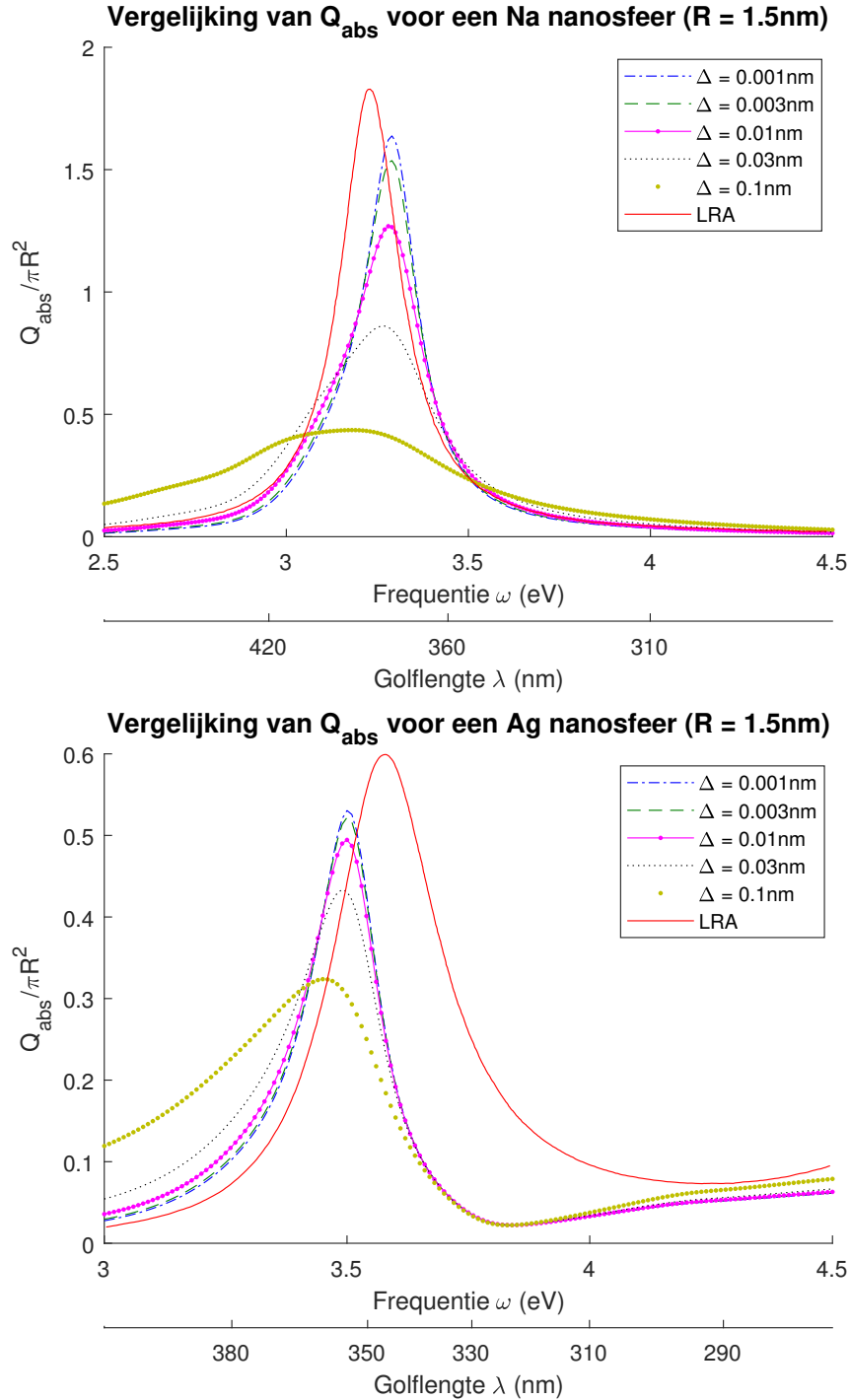
3.4.2 Vergelijking met een kwantummechanisch model

Als we onze klassieke oplossingsmethode toepassen op een sfeer met een grote straal, dan verwachten we nauwkeurige resultaten terug te vinden. Voor kleinere deeltjes is de klassieke theorie echter niet genoeg en moet in principe de respons van het elektronengas kwantummechanisch in rekening worden gebracht, zoals besproken in de inleiding. Om te testen of onze resultaten voor een straal van $R = 1.5\text{nm}$ nog accuraat zijn, en om een grootte-orde schatting te maken van de waarde van Δ , vergelijken we onze resultaten met die van Toscano et al. [13]. Zij stellen met behulp van een hydrodynamisch Drude model een methode voor om ook voor kleine nanosferen en nanodraden de elektronendichtheid en de absorptie-werkzame-doorsnede te vinden. Hun meest algemene model maakt geen veronderstelling van een lokale respons, maar ze vermelden wel resultaten in de lokale respons benadering (Local Response Approximation, LRA). Ook in deze benadering zal er elektron spill-out optreden [13]. We zullen in deze sectie resultaten uit onze methode daarom vergelijken met hun resultaten in de LRA. Het hydrodynamisch Drude model is, net als dichtheidsfunctionaaltheorie, gebaseerd op een energiefunctionaal die geminimaliseerd wordt om de grondtoestand van het systeem te vinden. Omdat er geen analytische vorm bestaat van deze energiefunctionaal (in het bijzonder de exchange-correlatie term), geven deze methodes regelmatig resultaten die kwalitatief juist zijn maar kwantitatief niet. Daarom zullen we enkel een kwalitatieve vergelijking maken, en in het bijzonder geen rekening houden met de absolute waarde van de werkzame doorsnedes: enkel de vorm en ligging van de pieken zullen in deze bespreking vergeleken worden.

De resultaten zijn te zien op figuur 3.8. Deze figuur toont de absorptiespectra van twee soorten nanosferen: een van natrium en een van zilver. De straal van de nanodeeltjes is telkens $R = 1.5\text{nm}$, en de spill-out lengte wordt gevarieerd om de beste fit met de resultaten uit [13] te vinden. Voor de susceptibiliteit van natrium en zilver werden experimenteel gemeten waarden van de complexe brekingsindex gebruikt [24], die werden omgezet naar de susceptibiliteit via vergelijking (3.83). Een snelle blik op de figuren toont dat de vorm van de absorptiespectra steeds hetzelfde is: er is steeds één piek, en bij de zilveren nanosfeer neemt de absorptie voor hogere frequenties nog toe terwijl dit bij de natrium nanosfeer niet het geval is.

We beschouwen eerst de natrium nanosfeer. Voor lage en hoge frequenties komen de resultaten kwalitatief zeer goed overeen met het LRA model van Toscano et al. [13]; voor $\Delta \lesssim 0.03\text{nm}$ hebben we zelfs kwantitatief dezelfde resultaten bij hoge en lage frequenties. De locatie van de piek in het LRA model komt overeen met ons klassiek model als we een spill-out lengte van ongeveer $\Delta \approx 0.03\text{nm}$ kiezen, terwijl de breedte ongeveer gelijk is als we $\Delta \approx 0.01\text{nm}$ kiezen. Beide waarden voor Δ zijn van dezelfde grootte-orde waardoor we dus kunnen concluderen dat een kwalitatieve vergelijking van de resultaten geslaagd is, en dat de natuurlijke spill-out lengte voor dit soort nanosferen waarschijnlijk van de orde $\Delta \sim 0.01\text{nm}$ is.

Voor de zilveren nanosfeer is de situatie iets anders. De vorm van het absorptiespectrum is steeds dezelfde: er is een absorptiepiek, gevolgd door een minimum bij hogere frequenties. Het absorptiespectrum in de lokale respons benadering is echter verschoven naar hogere frequenties



Figuur 3.8: Vergelijking van de absorptiespectra voor een kleine nanosfeer ($R = 1.5\text{nm}$) van natrium (boven) of zilver (onder), met de resultaten van een LRA model dat het elektronengas in de nanosfeer kwantummechanisch beschouwt [13]. Voor de natrium nanosfeer zijn de resultaten kwalitatief hetzelfde voor $0.03\text{nm} < \Delta < 0.01\text{nm}$. Voor de zilveren nanosfeer zijn de resultaten meer verschillend, maar nog steeds kwalitatief hetzelfde in de zin dat er één absorptiepiek en een minimum is.

vergeleken met het absorptiespectrum uit ons model voor $\Delta \rightarrow 0$. Dit betekent dat we de locatie van de absorptiepiek nooit kwalitatief juist kunnen krijgen, maar herinner dat we een kwalitatieve vergelijking proberen te maken. Voor de breedte kunnen we wel een kwantitatieve overeenkomst vinden voor $\Delta \sim 0.03\text{nm}$. Zuiver qua vorm passen de grafieken met $\Delta = 0.01\text{nm}$ en $\Delta = 0.03\text{nm}$ het best bij de resultaten uit [13]. We vinden dus opnieuw kwalitatief geldige resultaten voor $\Delta \sim 0.01\text{nm}$, maar de overeenkomst is minder overtuigend dan bij de natrium nanosfeer.

We kunnen dus besluiten dat ons klassiek model voor deze kleine nanosfeer kwalitatief goede resultaten geeft, en dat de natuurlijke elektron spill-out lengte ongeveer van de orde $\Delta \sim 0.01\text{nm}$ op. Het feit dat voor grotere nanosferen de resultaten van standaard Mie theorie een zeer goede benadering zijn is consistent met dit besluit, aangezien een spill-out lengte van $\Delta \sim 0.01\text{nm}$ in onze resultaten voor $R = 15\text{nm}$ quasi geen invloed heeft. Aangenomen dat de interatomaire afstand ongeveer $\sim 1\text{\AA}$ is, komt een sfeer met $R = 1.5\text{nm}$ overeen met slechts ~ 30 atomen langs de diameter. Dit is blijkbaar nog genoeg opdat twee aannames geldig zijn: dat de kwantummechanische aard van het elektronengas verwaarloosbaar is, en dat we onze sfeer als een continu medium kunnen beschouwen.

Hoofdstuk 4

Verdere stappen en conclusie

In deze thesis werden Mie theorie [4], en de uitbreidingen van Wyatt [14] en Ruppin [15, 16], gecombineerd tot een theorie die zowel glooiende elektronendichtheid als verschillende transversale en longitudinale optische respons kan meenemen. Deze theorie werd reeds voorgesteld door Van den Broeck [17]; het doel van deze thesis was deze theorie te gebruiken om het effect van elektron spill-out en glooiende elektronendichtheden numeriek te onderzoeken. We hebben ons hierbij gebaseerd op de elektromagnetische potentialen, en niet op de elektrische en magnetische velden. De elektrische en magnetische velden kunnen rechtstreeks uit de elektromagnetische potentialen berekend worden, maar het omgekeerde proces is vaak minder vanzelfsprekend. Daarom geeft deze theorie in principe meer informatie dan standaard Mie theorie, en kan dit nuttig blijken voor latere toepassingen als de elektromagnetische potentialen benodigd zijn. Voor huidige experimenten zijn enkel de Poynting vector en de optische werkzame doorsnedes belangrijk, dus is er nog geen reden om te kiezen voor eender welke van de twee methodes.

In hoofdstuk 2 werd de meest algemene vorm van de veldvergelijkingen voorgesteld, naar analogie met [17]. Daarnaast werden de randvoorwaarden van het probleem opgesteld. De veldvergelijkingen zijn een set van drie eendimensionale differentiaalvergelijkingen (2.37)-(2.39), waarvan er twee met elkaar gekoppeld zijn. Deze koppeling maakt analytische oplossingen moeilijk, zodat in algemene gevallen de vergelijkingen numeriek opgelost moeten worden. In gebieden waar de elektronendichtheid constant is, ontkoppelen de vergelijkingen echter en wordt het mogelijk om een analytische oplossing te vinden. Deze analytische oplossing werd ook berekend, en er werd aangetoond dat deze analytische oplossing toegepast kan worden op een nanosfeer met een harde wand om de resultaten van Mie-theorie terug te vinden.

Hoofdstuk 3 was het meest vernieuwende hoofdstuk van deze thesis. Hierin werd een nanosfeer zonder harde wand beschouwd, d.w.z. met een glooiende elektronendichtheid. Om de vergelijkingen op te lossen werden de vergelijkingen op een rooster gediscetiseerd tot lineaire stelsels van vergelijkingen, die numeriek opgelost kunnen worden. Deze methode, gebaseerd op brute kracht, is in principe vrij traag: daarom werd gebruik gemaakt van het feit dat we in gebieden met een constante elektronendichtheid de vorm van de oplossing kennen. Hierdoor kan in het geval van de nanosfeer de oplossing ver binnen de bol en ver buiten de bol al voorgesteld worden, en moeten enkel op de rand van de bol roosterpunten gelegd worden, wat de methode sterk versnelt en veel nauwkeuriger maakt.

Deze methode is in principe breder toepasbaar. Beschouw bijvoorbeeld een nanoschil: dit is essentieel zoals een nanosfeer (met buitenstraal b) maar dan met een sfeer van vacuüm of een ander

materiaal (met binnenstraal $a < b$) in deze nanosfeer. Deze nanoschillen worden vaker gebruikt dan nanosferen omdat de binnenstraal een extra aanpasbare parameter levert, die toelaat de optische parameters beter te kiezen. Als alle overgangen kunnen gemodelleerd worden met harde wanden kan Mie-theorie ook de optische werkzame doorsnedes van dit systeem berekenen. Zodra er echter elektron spill-out optreedt moet er terug beroep worden gedaan op de veldvergelijkingen (2.37)-(2.40). Nu zijn er echter drie gebieden waarbij de elektronendichtheid ongeveer constant is, en moeten we met twee verschillende roosters werken die elk een van de randen bedekken. We krijgen voor deze situatie dus andere, meer uitgebreide stelsels dan voor de volledig gevulde nanosfeer. Dit vereist dan ook een andere code. In principe zou een algemene code kunnen geschreven worden die, gegeven een elektronenprofiel $f(r)$ en zijn afgeleide $f'(r)$, de gebieden herkent waarvoor $|f'(r)| < \varepsilon$, in deze gebieden de oplossingen (2.69)-(2.71) voorstelt met onbekende integratieconstanten $\phi_{l,m}^{(1)}, \phi_{l,m}^{(2)}, A_{l,m}^{Y,(1)}, A_{l,m}^{Y,(2)}, A_{l,m}^{\Phi,(1)}$ en $A_{l,m}^{\Phi,(2)}$, in alle andere gebieden een rooster legt, en het stelsel van vergelijkingen geassocieerd met dit probleem oplost. Vermits er slechts ~ 1000 roosterpunten per gebied met $|f'(r)| < \varepsilon$ nodig zijn blijven deze stelsels klein genoeg om snel opgelost te worden. Deze code zou ook toelaten om de resultaten voor nanoschillen snel en eenvoudig te berekenen. In principe kunnen resultaten voor nanoschillen afgeleid worden uit het stelsel van vergelijkingen dat in hoofdstuk 3 voorgesteld werd, maar omdat er dan geen rekening wordt gehouden met de constante elektronendichtheid binnen in de nanosfeer zullen deze resultaten minder nauwkeurig zijn en zal het veel langer duren om deze resultaten te berekenen.

In hoofdstuk 3 werden tenslotte ook nog extinctie-, verstrooiings- en absorptiespectra berekend voor gouden nanosferen van verschillende grootte en met verschillende spill-out lengtes. Voor de susceptibiliteit van het elektronengas werd het zeer eenvoudige Drude-model gebruikt, zodat we de resultaten eerder kwalitatief in plaats van kwantitatief moeten beschouwen. Er treedt een zichtbare roodverschuiving op van de pieken in deze spectra als de elektron spill-out wordt geïntroduceerd. Deze roodverschuiving is bij benadering lineair evenredig met de spill-out lengte. De pieken worden ook breder naarmate de spill-out lengte groter wordt. Over het algemeen neemt de absorptie initieel sterk toe met de spill-out lengte; daarnaast bestaat er een optimale spill-out lengte waarbij de absorptie het hoogst is. Tenslotte zullen sommige pieken die in het Mie-spectrum aanwezig zijn niet meer voorkomen naarmate de spill-out lengte groter wordt: uiteindelijk blijven enkel de pieken overeenkomstig met $l = 1$ en soms $l = 2$ over. Tenslotte is het effect van het invoeren van een vaste spill-out lengte groter op een kleine nanosfeer dan op een grote nanosfeer. Deze resultaten zijn consistent met de uitbreiding van Wyatt [14, 26]. Als we de resultaten voor kleine nanosferen met een straal van $R = 1.5\text{nm}$ vergelijken met de resultaten van een hydrodynamisch Drude model in de LRA benadering, waarin het elektronengas kwantummechanisch in rekening wordt gebracht met behulp van een energiefunctionaal [13], dan tonen de resultaten een goede kwalitatieve overeenkomst voor natrium nanosferen, en een redelijke kwalitatieve overeenkomst voor zilveren nanosferen. Hieruit werd afgeleid dat de natuurlijke spill-out lengte van het elektronengas ongeveer $\Delta \sim 0.01\text{nm}$ bedraagt. Het is nuttig om op te merken dat voor deze waarde van Δ de resultaten voor de nanosfeer van $R = 15\text{nm}$ kwalitatief nog hetzelfde zijn als die van standaard Mie theorie. Daar er geen analytische vorm voor de energiefunctionaal bekend is, is een kwantitatieve vergelijking niet zinvol. Voor grote nanosferen zijn kwantummechanische methoden moeilijker toe te passen, wat ook weergeeft waarom de klassieke modellering van de elektron spill-out nuttig is; dit betekent echter dat geen vergelijking mogelijk is voor grotere sferen. We kunnen dus besluiten dat de theorie die door Van den Broeck [17] voorgesteld is, nuttig is om de natuurlijke elektron spill-out van kleine nanosferen in rekening te brengen. Zodra het mogelijk wordt om nanosferen

met een artificiële glooiende elektrondichtheid te maken, bijvoorbeeld door een coating met zeer veel lagen, kan met behulp van deze theorie ook de optimale spill-out lengte berekend worden die een maximale absorptie werkzame doorsnede van de nanosfeer toelaat.

Bibliografie

- [1] Lord Rayleigh F.R.S., On the light from the sky, its polarization and colour + On the scattering of light by small particles. *Phil. Mag.* **4** (41), 107-120, 274-279 + 447-454 (1871)
- [2] Lord Rayleigh F.R.S., On the electromagnetic theory of light. *Phil. Mag.* **5** (12), 81-101 (1881)
- [3] Lord Rayleigh F.R.S., On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. *Phil. Mag.* **5** (47), 375-394 (1899)
- [4] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **330** (3): 377-445. (1908)
- [5] C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West, en R. Drezek, Immunotargeted Nanoshells for Integrated Cancer Imaging and Therapy. *Nano Lett.* **5** (4), 709-711 (2005)
- [6] L.R. Hirsch, R.J. Stafford, J.A. Bankson, S.R. Sershen, B. Rivera, R.E. Price, J.D. Hazle, N.J. Halas, and J.L. West, Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 13549 (2003)
- [7] D. Pissuwan, S.M. Valenzuela, en M.B. Cortie, Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles. *Trends Biotechnol.* **24** (2), 62-67 (2006)
- [8] N. Engheta, Circuits with light at nanoscales: optical nanocircuits inspired by metamaterials. *Science* **317** (5845), 1698-1702 (2007)
- [9] M. Cortie, X. Xu, H. Chowdhury, H. Zareie, en G. Smith, Plasmonic heating of gold nanoparticles and its exploitation. *Proc. SPIE* **453** (7196), 757-760 (2008)
- [10] N. Van den Broeck, K. Putteneers, J. Tempere en I.F. Silvera, Nanoshells as a high-pressure gauge analyzed to 200 GPa. *J. App. Phys.* **110**, 114318 (2011)
- [11] R.P. Dias en I.F. Silvera, Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen. *Science* **355**, 715718 (2017)
- [12] S. Raza, G. Toscano, A.-P. Jauho, M. Wubs, en N.A. Mortensen, Unusual resonances in nanoplasmonic structures due to nonlocal response. *Phys. Rev. B* **84**, 121412 (R) (2011)
- [13] G. Toscano, J. Straubel, A. Kwiatkowski, C. Rockstuhl, F. Evers, H. Xu, N.A. Mortensen, en M. Wubs, Resonance shifts and spill-out effects in self-consistent hydrodynamic nanoplasmonics. *Nat. Commun.* **6**, 7132 (2015)

- [14] P.J. Wyatt, Scattering of Electromagnetic Plane Waves from Inhomogeneous Spherically Symmetric objects. *Phys. Rev. B* **127** (5): 1837-1843 (1962). Errata gegeven in *Phys. Rev. B* **134** (7): AB1 (1964)
- [15] R. Ruppin, Optical properties of a plasma sphere, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1434 (1973)
- [16] R. Ruppin, Optical properties of small metal spheres, *Phys. Rev. B* **11**, 2871 (1975)
- [17] N. Van den Broeck, Interactie van licht met metallische nanodeeltjes en nanofilms. Doctoraats-thesis Universiteit Antwerpen, departement TQC (2016).
- [18] J.A. Stratton, *Electromagnetic theory*. McGraw-Hill book company, New York and London (1941)
- [19] G.B. Arfken en H.J. Weber, *Mathematical methods for physicists*. Harcourt academic press, fifth edition, p. 726-727 (2001)
- [20] M.G. Blaber, M.D. Arnold, en M.J. Ford, Search for the Ideal Plasmonic Nanoshell: The Effects of Surface Scattering and Alternatives to Gold and Silver. *J. Phys. Chem. C* **113** (8), 3041-3045 (2009)
- [21] R.G. Barrera, G.A. Estevez, en J. Giraldo, Vector spherical harmonics and their application to magnetostatics. *Eur. J. Phys.* **6**, 287-294 (1985)
- [22] B. Carrascal, G.A. Estevez, P. Lees, en V. Lorenzo, Vector spherical harmonics and their application to classical electrodynamics. *Eur. J. Phys.* **12**, 184 (1991)
- [23] M. Kerker, *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. Academic Press, New York and London, p.39-54 (1969)
- [24] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st edition, p. 12-153 en 12-154 (2000-2001)
- [25] N.V. Smith, Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B* **64**, 155106 (2001)
- [26] R. Ruppin, Optical properties of a metal sphere with a diffuse surface. *J. Opt. Soc. Am.* **66** (5), 449-453 (1976)
- [27] M.A. Smithard, Size effect on the Mie optical absorption of small sodium particles in sodium azide NaN_3 . *Solid State Commun.* **14**, 407-410 (1974)
- [28] N.G. Khlebtsov, Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum Electron.* **38** (6), 504-529 (2008)
- [29] A. Tcherniak, J. W. Ha, S. Dominguez-Medina, L. S. Slaughter, en S. Link, Probing a Century Old Prediction One Plasmonic Particle at a Time. *Nano Lett.* **10**, 1398-1404 (2010)