

Kapitel 2

Optik an Grenzflächen

2.1 Anschlussbedingungen

Aus den Maxwell-Gleichungen selbst ... Oberflächen-Ladungen und Ströme.

Zum Beispiel eine der Gleichungen für das Magnetfeld, $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$. Das Argument mit der 'Pillendose' = Satz von Gauss anwenden mit Normalenvektor \mathbf{n} auf der Grenzfläche (zeigt von Medium 1 nach 2)

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{B}_1 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{B}_2 \quad (2.1)$$

in Worten: die Normalkomponente von \mathbf{B} ist stetig. Mit dem 'Magnetfeld' \mathbf{H} also: die Normalkomponente des Produkts $\mu\mathbf{H}$ ist stetig.

Genauso liefert das Coulomb-Gesetz $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$ für die dielektrische Verschiebung:

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) = \rho_s \quad (2.2)$$

wobei ρ_s die (Flächen)Dichte der Oberflächenladung ist. (Auf das Vorzeichen der Differenz achten: im Medium 2 zeigt \mathbf{n} von der Grenzfläche weg – dieser Term taucht mit + auf.) Im einfachsten Fall einer 'passiven Oberfläche' gibt es keine 'makroskopische Oberflächenladung', so dass

$$\text{'passive O'fl': } \mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} \text{ stetig} \quad (2.3)$$

Der Sprung im elektrischen Feld, $\Delta E_n = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1)$ ist proportional zu $(1/\varepsilon_2 - 1/\varepsilon_1)$: diese Differenz gibt die Größe der Polarisationsladung an der Oberfläche an. In der Tat: das Polarisationsfeld springt an der Grenzfläche um einen Wert

$$\Delta P_n = (\varepsilon_2 - 1)E_{n2} - (\varepsilon_1 - 1)E_{n1} = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right) D_n \quad (2.4)$$

und dies führt in der Polarisations-Ladung $\rho_{\text{pol}} = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ zu einem Beitrag, der auf der Oberfläche lokalisiert ist.¹

Bei dieser Abschätzung haben wir offenbar angenommen, dass die dielektrische Antwort der Medien bis an die Grenzfläche durch die ‘Volumen’-Parameter $\varepsilon_{1,2}$ gegeben ist. Das ist eine Näherung, die man manchmal aufgeben muss – dann gibt es die Möglichkeit, eine Antwortfunktion der Oberfläche einzuführen, die etwa die ‘makroskopische Oberflächenladung’ ρ_s mit dem Feld an der Oberfläche verknüpft. Für das Feld an der Oberfläche nimmt man das elektrische E_n oder die Verschiebung D_n oder einen geeigneten Mittelwert. Eine weitere Möglichkeit ist eine makroskopische ‘Oberflächenpolarisation’ \mathbf{P}_s , die vorliegt, wenn die Oberfläche mit einer Schicht von ‘eigenen’ Dipolen auf Felder antwortet. Wir untersuchen diesen Fall vielleicht noch später für Oberflächen-Plasmonen.

Weiter mit den anderen Maxwell-Gleichungen: auf die Gleichung $\nabla \times \mathbf{E} - i\omega \mathbf{B} = \mathbf{0}$ können wir den Satz von Stokes loslassen: über eine rechteckige Schleife integrieren, die in der Grenzfläche liegt. Wir nehmen an, dass das Magnetfeld ‘regulär’ ist: der Fluss durch die Schleife geht nach Null, wenn die Schleife auf zwei Striche oberhalb und unterhalb der Grenze zusammenschrumpft. Dann bleibt übrig:

$$\mathbf{t} \cdot \mathbf{E}_2 = \mathbf{t} \cdot \mathbf{E}_1 \quad (2.5)$$

Hier ist \mathbf{t} ein Tangential-Vektor der Grenzfläche, der die Schleife aufspannt. Also: die Tangential-Komponente des elektrischen Felds, E_t ist stetig. Weil die Richtung von \mathbf{t} in der Fläche beliebig ist, muss das für zwei Komponenten von \mathbf{E} gelten. Mit dem Normalenvektor \mathbf{n} von oben können wir also auch schreiben:

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E} \text{ stetig} \quad (2.6)$$

Schließlich die Ampère-Maxwell-Gleichung, $\nabla \times \mathbf{H} - i\omega \mathbf{D} = \mathbf{j}$. Wir nehmen wieder an, dass der Fluss der Verschiebung \mathbf{D} sich regulär verhält und bekommen eine Beziehung zwischen dem Sprung in \mathbf{H} und dem Oberflächenstrom:

$$\mathbf{t} \cdot (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = (\mathbf{n} \times \mathbf{t}) \cdot \mathbf{j}_s \quad (2.7)$$

Übung: der Vektor $\mathbf{n} \times \mathbf{t}$ gibt die Richtung der Flächen-Normalen, die von der Integrations-Schleife aufgespannt wird. Der Strom \mathbf{j}_s (in A/m) ist ein Strom pro Querschnittslinie in der Oberfläche (man denke an ein flaches Kabelbündel im Computer).

Übung: alternative Formulierung

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \mathbf{j}_{s,\parallel} \quad (2.8)$$

wobei das Vektorfeld $\mathbf{j}_{s,\parallel}$ tangential zur Grenzfläche ist.

¹Für Liebhaber von Distributionen: die Ableitung einer Stufenfunktion ist eine δ -Funktion.

Für eine ‘passive Oberfläche’ halten wir wieder fest: die tangentialen Komponenten von \mathbf{H} und von \mathbf{B}/μ sind stetig. Der Sprung in der Magnetisierung (Differenz von $1/\mu$) kann, wie im elektrischen Fall, als Oberflächendichte eines Magnetisierungsstroms interpretiert werden. Dies ist bei magnetisierbaren Körpern manchmal eine Abkürzung, um sich die erzeugten Magnetfelder zu veranschaulichen. Sind beide Medien nicht-magnetisch ($\mu = 1$), ist das Magnetfeld \mathbf{B} in *allen* Komponenten stetig.

Eine ausführliche Diskussion mit Hilfe von an der Oberfläche lokalisierten Feldern bei Bedeaux & Vlieger (2004).

Die ganze Analyse gilt nur für *lokale* Medien und ihre Grenzflächen, wo die Antwort der Materie (\mathbf{P} und \mathbf{M} oder ε und μ) nur von den Feldern am selben Punkt abhängt. Zum allgemeinen oder ‘nichtlokalen’ Fall gibt es in der Literatur eine lange Diskussion über sogenannte ‘zusätzliche Randbedingungen’ (*additional boundary conditions*, ABC), die über die Randbedingungen der Felder hinausgeht. Dabei vergisst man leicht, dass gerade in diesem Fall die Oberfläche selbst ihre ‘eigene Antwort’ beisteuert. Das Problem der ABC tritt nur auf, wenn man die Lösungen für Wellen im Volumen bis an die Oberfläche fortsetzt und dort stetig zusammenführen will. Als Einstieg in die Diskussion kann die Arbeit von Henneberger (1998) dienen.

2.2 Wellen an Grenzflächen

Die Diskussion bisher war ‘lokal’ in dem Sinne, dass die Felder an einem Punkt der Grenzfläche (‘drunter’ und ‘drüber’) betrachtet wurden. Nun zur Frage, wie eine ganze Welle sich verhält. Typischerweise hat man es mit einem Streu- oder Reflexions/Transmissions-Problem zu tun: eine einfallende Welle mit k -Vektor \mathbf{k} trifft aus einem homogenen Medium auf eine Grenzfläche und wird dort gebrochen, reflektiert, gestreut. Können wir den Wellenvektor zerlegen in eine tangential Komponente \mathbf{k}_{\parallel} , dann muss diese Komponente an einer ebenen Grenzfläche stetig sein. Um das zu sehen, nehmen wir eine Feldkomponente, etwa E_t , die selbst stetig ist und schreiben die Stetigkeit an der Grenzfläche in der Form

$$E_{t1} \exp(i\mathbf{k}_{1\parallel} \cdot \mathbf{x}_{\parallel}) = E_{t2} \exp(i\mathbf{k}_{2\parallel} \cdot \mathbf{x}_{\parallel}) \quad (2.9)$$

Damit diese Gleichung für alle Punkte \mathbf{x}_{\parallel} in der Oberfläche gilt, muss natürlich $E_{t1} = E_{t2}$ gelten. Aber auch der tangential Wellenvektor muss derselbe sein:

$$\text{glatte Grenzfläche:} \quad \mathbf{k}_{\parallel} \text{ und } \mathbf{n} \times \mathbf{k} \text{ stetig} \quad (2.10)$$

Im Grunde ist dies ein Symmetrie-Argument, angewandt auf Translation parallel zur Grenzfläche. So ein Argument kann man verallgemeinern auf andere Symmetrien, etwa eine rotations-symmetrische Grenzfläche: ein Feld mit einer azimuthalen Quantenzahl m (proportional zu $e^{im\varphi}$ in Kugel- oder Zylinder-Koordinaten) muss dieses Verhalten überall zeigen, etwa im Inneren und Äußeren einer Kugel.

Natürlich gilt das Symmetrie-Argument *nicht*, wenn die Translations-Invarianz durch die Geometrie (Topographie) gebrochen ist. Beispiele sind Oberflächen mit Gitterstrukturen (Beugung), mit Krümmung oder rauhe Oberflächen (Streuung). Wir werden im Abschnitt zur Nahfeldoptik sehen, dass eine nanostrukturierte Oberfläche ‘aus der Ferne’ immer noch spiegelnd glatt aussehen kann, während das Nahfeld eine beliebig hohe Anzahl von verschiedenen k -Vektoren \mathbf{k}'_{\parallel} enthalten kann. Dazu reicht es aus, dass $|\mathbf{k}'_{\parallel}| > 2\pi/\lambda$ ist, denn dann können die entsprechenden Wellen sich nicht im Medium (Wellenlänge λ) ausbreiten. Sie bleiben als *evaneszente Wellen* an der Grenzfläche lokalisiert.

2.3 Einfache Beispiele Elektrostatik

In der Näherung, dass die Wellenlänge “groß genug” ist, um nur mit dem elektrischen Potential ϕ zu rechnen. Ohne Oberflächenladungen bekommt man die Laplace-Gleichung in Materie

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \nabla \phi = -\rho_{\text{ext}} \quad (2.11)$$

bzw. die Randbedingung

$$\varepsilon_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial n} = \varepsilon_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial n} \quad (2.12)$$

wobei $\partial/\partial n = \mathbf{n} \cdot \nabla$ die Ableitung in Richtung der Normalen ist.

Ebene Oberfläche. (Skizze Spiegelladung)

Homogenes Medium ε_2 , Punktladung q_2 bei \mathbf{r}_2

$$\phi_2(\mathbf{r}) = \frac{q_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} \quad (2.13)$$

Allgemein bekannt ist für eine ebene Grenzfläche: addiere Lösung mit Spiegelladung

$$\phi_{21}(\mathbf{r}) = \frac{q_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} + \frac{q'_2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_2|} \quad (2.14)$$

deren Amplitude q'_2 und Position \mathbf{r}'_2 aus den Randbedingungen (2.12) folgen (Übung: dies überprüfen)

$$q'_2 = -q_2 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2 - 2\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_2) \quad (2.15)$$

Erinnerung: Normalenvektor \mathbf{n} hat Länge 1 und zeigt von Medium 1 nach Medium 2 (wo die Ladung q_2 sitzt). Hier: Grenzfläche hat die Gleichung $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 0$, der Ursprung liegt also in der Grenzfläche. Im allgemeinen kann es sogar mehr als eine Spiegelladung geben, die Symmetrie der ebenen Grenzfläche lässt nur eine zu.

Beobachtung: die Spiegelladung divergiert $q'_2 \rightarrow \infty$, wenn $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0$. Man spricht von einer *Resonanz*: ein infinitesimaler Stimulus (externe Ladung oder Feld) erzeugt eine sehr große Antwort. Offenbar braucht man dazu eine metallische Oberfläche (negatives ε_1). An der Grenzfläche Metall–Dielektrikum für das Plasma-Modell als dielektrische Funktion ergibt sich eine Resonanzfrequenz

$$\omega_{\text{sp}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + n_2^2}} \quad (2.16)$$

Dielektrische Kugel. Aus Jackson (1975).

(Skizze Kugel)

Kugel mit Radius a im Vakuum. Suche Lösung, die weit weg von der Kugel in ein homogenes Feld E_0 in Richtung der z -Achse übergeht. Das Feld außerhalb und innerhalb beschrieben durch das Potential

$$r \geq a : \quad \phi(\mathbf{r}) = -E_0 z + R \frac{E_0 z}{r^3} \quad (2.17)$$

$$r \leq a : \quad \phi(\mathbf{r}) = -T E_0 z \quad (2.18)$$

Ein Dipol-Feld kommt außen hinzu, im Inneren ist das Feld homogen. Die ‘Reflexions-’ und ‘Transmissions’-Koeffizienten (keine Standard-Notation!) sind

$$R = a^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \quad T = \frac{3}{\varepsilon + 2} \quad (2.19)$$

Für $\varepsilon > 1$ (dielektrisches Medium) ist das Feld im Inneren kleiner: Abschirmung durch Polarisationsladungen an der Oberfläche. Für metallische Medien: Resonanz bei $\varepsilon(\omega) + 2 = 0$, heißt *lokalisiertes Plasmon*. Liegt unterhalb der Plasma-Frequenz bei $\sim \omega_p / \sqrt{3}$. Ist in dieser Beschreibung *nicht* von der Größe der Kugel abhängig. Polarisierbarkeit der Kugel: beschreibt den Dipol μ_z , der in der Kugel induziert wird. Vergleich der Potentiale

$$R \frac{E_0 z}{r^2} \stackrel{!}{=} \frac{\mu_z z}{4\pi\varepsilon_0 r^3}, \quad \mu_z = \alpha E_0, \quad \alpha = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (2.20)$$

Wichtige Skalierung: Polarisierbarkeit α/ε_0 ist von der Größenordnung des Volumens des nano-Objekts. Gilt auch für Atome.

Übung: Resonanzbedingung auf höhere Multipole (jenseits des Dipolfelds) verallgemeinern. Diese Moden kann man natürlich nicht mit einem homogenen Feld anregen, funktioniert aber, wenn man die Wellenlänge berücksichtigt. Für metallische nano-Kugeln bietet sich eine ‘gemischte’ Beschreibung an: die Wellenlänge außerhalb ist ‘groß genug’ um weiterhin elektrostatisch zu rechnen, während im Inneren Retardierung mitgenommen werden muss.

2.4 Gekoppelte Resonanzen

Ansatz mit Hilfe von Bewegungsgleichungen. Aus der Polarisierbarkeit (= Antwort des Dipols auf ein externes Feld) können wir folgende Bewegungsgleichung extrahieren:

$$\frac{1}{\alpha(\omega)} \mathbf{d}_1 = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{x}_1) \quad (2.21)$$

In der Tat enthält die inverse Polarisierbarkeit für die einfachen Modelle (Clausius-Mossotti), die wir bisher betrachtet haben, einen Faktor $1/\alpha(\omega) \sim \omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega$, den wir als Bewegungsgleichung (im Fourier-Raum) eines gedämpften Oszillators wiedererkennen.

Sind weitere Dipole vorhanden, tragen diese auch mit ihrem Feld zum treibenden elektrischen Feld bei

$$\frac{1}{\alpha(\omega)} \mathbf{d}_1 = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{x}_1) + \mathbf{E}(1 \leftarrow 2) \quad (2.22)$$

Das Feld $\mathbf{E}(1 \leftarrow 2)$ ist linear in der Quelle (dem zweiten Dipol \mathbf{d}_2) und hängt von den Positionen \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 ab. Es ist gerade durch die Green'sche Funktion gegeben:

$$\mathbf{E}(1 \leftarrow 2) = \mathbf{G}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \cdot \mathbf{d}_2 \quad (2.23)$$

Vernachlässigen wir Retardierung (Abstand $r = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ kleiner als die Wellenlänge), so können wir elektrostatisch rechnen und erhalten (siehe Gl.(??))

$$\mathbf{E}(1 \leftarrow 2) = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\mathbf{d}_2 - 3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{d}_2)) \quad (2.24)$$

wobei $\hat{\mathbf{r}}$ der Einheitsvektor ist, der von \mathbf{x}_2 nach \mathbf{x}_1 zeigt. Fassen wir die Bewegungsgleichungen von zwei Dipolen in einer Matrix zusammen

$$\begin{pmatrix} 1/\alpha_1 & -\mathbf{G}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ -\mathbf{G}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) & 1/\alpha_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{d}_1 \\ \mathbf{d}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{x}_1) \\ \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{x}_2) \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

wobei die diagonalen Elemente als 3×3 -Matrizen proportional zur Einheitsmatrix zu lesen sind.

Die Eigenfrequenzen der gekoppelten Dipole erhalten wir aus der Bedingung, dass die Determinante der Matrix = 0 ist (denn eine Eigenschwingung existiert auch ohne treibendes Feld). Dazu gehören "Normalschwingungen", also Eigenvektoren, die die Schwingungsrichtung der beiden Dipole relativ zueinander angeben.

Die 3×3 -Matrizen $\mathbf{G}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ haben einen Eigenvektor $\hat{\mathbf{r}}$ mit Eigenwert $g_p = 2/(4\pi\epsilon_0 r^3)$ und zwei Eigenvektoren senkrecht zu $\hat{\mathbf{r}}$ mit Eigenwert $g_s = -1/(4\pi\epsilon_0 r^3)$,

wie man aus Gl.(2.24) leicht verifiziert. Wenn wir ein Koordinatensystem mit der z -Achse entlang \hat{r} einführen, zerfällt die Matrix-Gleichung (2.25) in folgende Systeme

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_1} d_{1s} - g_s d_{2s} &= E_{\text{ext}s}(\mathbf{x}_1) \\ -g_s d_{1s} + \frac{1}{\alpha_2} d_{2s} &= E_{\text{ext}s}(\mathbf{x}_2), \quad s = x, y \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_1} d_{1z} - g_p d_{2z} &= E_{\text{ext}z}(\mathbf{x}_1) \\ -g_p d_{1z} + \frac{1}{\alpha_2} d_{2z} &= E_{\text{ext}z}(\mathbf{x}_2) \end{aligned} \quad (2.27)$$

dessen Lösung eine elementare Übung ist:

$$\begin{pmatrix} d_{1s} \\ d_{2s} \end{pmatrix} = \frac{1}{D_{12s}(\omega)} \begin{pmatrix} 1/\alpha_2 & g_s \\ g_s & 1/\alpha_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\text{ext}s}(\mathbf{x}_1) \\ E_{\text{ext}s}(\mathbf{x}_2) \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Hier ist $D_{12s}(\omega)$ die Determinante der ‘‘Hyperpolarisierbarkeit’’

$$D_{12s}(\omega) = \frac{1}{\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)} - g_s^2 \quad (2.29)$$

Ihre Nullstellen bestimmen die Normalschwingungen der gekoppelten Dipole. Sind die beiden identisch ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$), so kann man zwei Moden (symmetrisch und anti-symmetrisch) einfach bestimmen aus

$$\frac{1}{\alpha(\omega)} \pm g_s = 0 \quad (2.30)$$

Setzen wir einmal eine Polarisierbarkeit in Oszillator-Form ein, $\alpha(\omega) = f/(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)$, dann ergibt sich (in der Tat hat die ‘Oszillatorstärke’ f die Einheit $\epsilon_0 \times \text{Volumen} \times \text{Frequenz}^2$)

$$-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2 \mp \frac{f}{4\pi\epsilon_0 r^3} = 0 \quad (2.31)$$

Hier kann man die Verschiebung relativ zur Oszillatorfrequenz ω_0 direkt ablesen: je nach Symmetrie (in Phase oder gegenphasig), wird eine Mode rot-, die andere blauverschoben. Außerdem sehen wir aus den entgegengesetzten Vorzeichen von g_p und g_s , dass bei der anderen Polarisation die Richtung der Verschiebung gerade andersherum ist. (Und im Betrag größer.)

Anwendung auf Nano-Teilchen (kleine Abstände): das von außen einfallende Feld hat praktisch denselben Wert $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{x}_1) = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{x}_2)$. Außerdem ist dann für die Abstrahlung die (‘kohärente’) Summe der beiden Dipole relevant, so dass wir für die elektrodynamische Antwort auf großen Skalen finden (hier sind die beiden Dipole nicht identisch)

$$d_{1s} + d_{2s} = \frac{1/\alpha_1 + 1/\alpha_2 + 2g_s}{D_{12s}(\omega)} E_{\text{ext}s} \quad (2.32)$$

verallgemeinerte Polarisierbarkeit ablesen (für die s-Polarisation)

$$\alpha_{12s}(\omega) = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_1\alpha_2g_s}{1 - \alpha_1\alpha_2g_s^2} \quad (2.33)$$

Hier sehen wir im Nenner wieder im Wesentlichen die Determinante $D_{12s}(\omega)$. Die Kopplung zwischen den Dipolen über g_s führt also zur Nicht-Additivität, so dass α_{12s} nicht einfach die Summe der beiden α 's ist. Identische Dipole: einen Faktor $1 + \alpha g_s$ kürzen. Nur die 'helle' Resonanz $1 - \alpha g_s = 0$ kann dann angeregt werden.

In der p-Polarisation (externes Feld zeigt von 1 nach 2) ergibt sich eine entsprechende Formel. Wir sehen also wie das Dipol-Paar (i) anisotrop polarisiert wird und (ii) die Normalschwingungen je nach der Symmetrie des treibenden Felds 'hell' (d.h. optisch angeregt werden können) oder 'dunkel' (d.h. im Spektrum nicht sichtbar) sind.

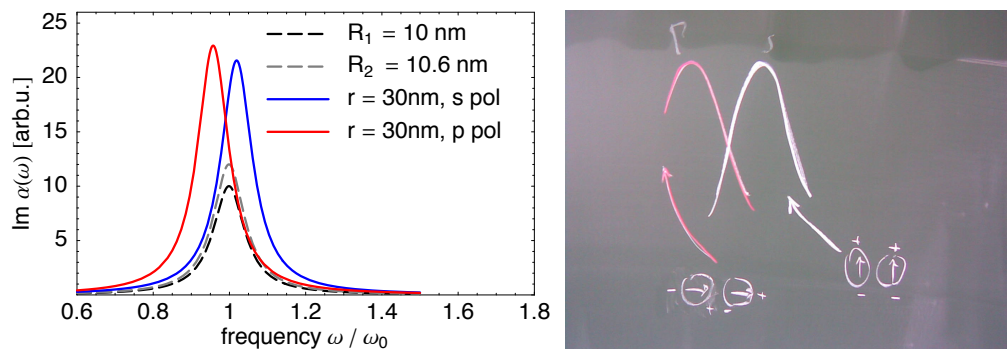


Abbildung 0.1: Imaginärteil der Polarisierbarkeit $\alpha_{12}(\omega)$ für zwei metallische Nanoteilchen. Parameter: identisches Metall (Drude-Modell), Verhältnis der Oszillatorstärken $f_2/f_1 = 1.2$. Teilchen 1 hat Radius 10 nm, der Abstand beträgt 30 nm. Gestrichelt: isolierte Teilchen. Rote Kurve: zwei Teilchen, Feld parallel zur Verbindungslinie (p Polarisation). Blaue Kurve: Feld senkrecht zur Verbindungslinie (s Polarisation). Die Skizze rechts veranschaulicht die Normalschwingungen der gekoppelten Dipole.

Vergleich mit Experiment der Gruppe Aussenegg (?): gibt qualitativ die Trends wieder. Dort haben die Nanoteilchen 150 nm Durchmesser, was im Grenzbereich der Anwendbarkeit der Elektrostatik liegen dürfte.

2.5 Weyl-Darstellung des Coulomb-Felds

Die oben angegebenen Formeln folgen auch aus einer Analyse im Fourier-Raum. Diese Technik wird in der Nahfeldoptik sehr oft verwendet, deswegen führen wir sie hier ein.

2.5.1 Homogenes Medium

Betrachte eine Punktladung an der Position \mathbf{r}_2 (im Vakuum). Das Feld unterhalb $z < z_2$ kann man Fourier analysieren mit

$$z < z_2 : \quad \phi(\mathbf{K}, z) = \frac{q_2}{4\pi\epsilon_0} \int d^2R \frac{e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} \quad (2.34)$$

wobei große Buchstaben für Vektoren in der xy -Ebene benutzt werden:

$$\int d^2R \frac{e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}}{[(\mathbf{R} - \mathbf{R}_2)^2 + (z_2 - z)^2]^{1/2}} \quad (2.35)$$

Überlasse dieses Integral als Übungsaufgabe. Schneller kommt man zum Ziel, indem man die Fourier-Rücktransformation nur zu einem Drittel ausführt. Bekanntlich ist im 3D-Fourierraum

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{q_2}{\epsilon_0} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}}{k^2} \quad (2.36)$$

und deswegen

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{q_2}{\epsilon_0} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)}}{k^2} = \frac{q_2}{\epsilon_0} \int \frac{d^2K dk_z}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}_2) + ik_z(z-z_2)}}{K^2 + k_z^2} \quad (2.37)$$

Wir sind fertig, wenn wir nur nur das k_z -Integral ausführen:

$$\phi(\mathbf{K}, z) = \frac{q_2}{\epsilon_0} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_2} \int \frac{dk_z}{2\pi} \frac{e^{ik_z(z-z_2)}}{K^2 + k_z^2} \quad (2.38)$$

Trick mit dem Weg-Integral über k_z in der komplexen Ebene: für $z < z_2$ wird der Integrationsweg geschlossen in der unteren Halbebene $\text{Im } k_z < 0$, der Halbkreis im Unendlichen trägt nicht bei. Ein Pol bei $k_z = -iK$ liegt im Inneren des Integrationswegs und liefert als Residuum:

$$\phi(\mathbf{K}, z) = \frac{q_2}{\epsilon_0} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_2} \frac{(-2\pi i)}{2\pi} \frac{e^{-K(z_2-z)}}{(-2iK)} \quad (2.39)$$

Für $z > z_2$ wird ähnlich argumentiert, und man findet am Ende

$$\phi(\mathbf{K}, z) = e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_2 - K|z-z_2|} \frac{q_2}{2\epsilon_0 K} \quad (2.40)$$

Ein interessantes Ergebnis, das als Weyl-Darstellung des Coulomb-Felds in der Literatur auftritt. Außerhalb der Ebene $z = z_2$, wo die Quelle (Ladung) sitzt, sieht das Feld aus wie eine ‘ebene Welle’ mit einem k -Vektor $\mathbf{k} = (\mathbf{K}, \pm iK)$, der die ‘Dispersionsrelation’ $k^2 = 0$ erfüllt.² Solche ‘Wellen’ sind in der Tat Lösungen der homogenen Laplace-Gleichung $\nabla^2\phi = 0$. Nur wegen des Knicks bei $z = z_2$ kann man durch solche Wellen auch Felder mit Quellen beschreiben. (Hinweis für die Theoretiker: wir haben gerade eine Green’sche Funktion des Laplace-Operators ausgerechnet.)

²Summe der Quadrate bilden, nicht komplex konjugieren.

So eine Analyse für eine Ladung, die an der Frequenz ω oszilliert (Vorsicht: Artefakt, das Ladungserhaltung verletzt): der Vektor \mathbf{K} bleibt stehen, ersetze $K \mapsto \kappa = \sqrt{k^2 - (\omega/c)^2}$. Das kann auch imaginär werden und sich ausbreitende Wellen beschreiben. Das richtige Vorzeichen ist dann $\kappa = -i \operatorname{sgn} \omega \sqrt{(\omega/c)^2 - k^2}$, so dass die Welle sich von der Quelle wegbewegt. Beachte das Vorzeichen der Frequenz, $\operatorname{sgn} \omega \dots$

2.5.2 Grenzfläche

Ladung bei $z_2 > 0$ oberhalb der Grenzfläche im Vakuum. $\mathbf{R}_2 = \mathbf{0}$ der Einfachheit halber. ‘Einfallende Wellen’ verhalten sich wie $\exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - K(z_2 - z)]$. Die reflektierte Welle muss denselben k -Vektor parallel zur Oberfläche haben und in die Richtung $z \rightarrow +\infty$ zerfallen:

$$z \geq 0: \quad \phi_2(\mathbf{K}, z) = \frac{q_2 e^{K(z-z_2)}}{2\varepsilon_0 K} + R \frac{q_2 e^{-K(z+z_2)}}{2\varepsilon_0 K} \quad (2.41)$$

Transmittiertes Feld: derselbe K -Vektor, Amplitude T , zerfällt für $z \rightarrow -\infty$

$$z \leq 0: \quad \phi_1(\mathbf{K}, z) = T \frac{q_2 e^{K(z-z_2)}}{2\varepsilon_0 K} \quad (2.42)$$

Randbedingungen: Stetigkeit $\phi_2(\mathbf{K}, 0) = \phi_1(\mathbf{K}, 0)$ und Sprung in der Normal-Ableitung in der Ebene $z = 0$ (ε im Medium $z \leq 0$):

$$1 - R = T, \quad K(1 + R) = \varepsilon K T \quad (2.43)$$

Interessant: der Wellenvektor K fällt raus. Umstellen liefert

$$R = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}, \quad T = \frac{2}{\varepsilon + 1} \quad (2.44)$$

Man genieße die Analogie zur dielektrischen Kugel (2.19). Resonanz bei $\varepsilon(\omega) + 1 = 0$ und $R, T \rightarrow \infty$: dann kann das Potential schwingen, obwohl die Amplitude der einfallenden Welle nach Null geht. Diese Eigenschwingung tritt an metallischen Oberflächen auf und heißt Oberflächen-Plasmon-Polariton oder kurz *Oberflächen-Plasmon*. Im Plasma-Modell bei $\omega_p/\sqrt{2}$ zwischen der Plasmon-Resonanz der nano-Kugel und im Volumen.

Dies alles nur im nicht-retardierten Limes – bedeutet in der Praxis, dass im Vergleich zu $2\pi/\lambda$ der Wellenvektor K ‘groß’ ist.

2.6 Retardiert und polarisiert

Weyl-Technik kann verallgemeinert werden: machen wir im Abschnitt zur Nahfeldoptik.

2.6.1 Geometrie

Einfallsebene, Polarisations-Vektoren, s- und p-Polarisation.

Indices $n_{1,2}$, Einfallsebene in der xz -Ebene. Brechungsgesetz folgt aus der Stetigkeit von k_x . Winkel θ_2 (Vakuum) und θ_1 (Medium) einführen:

$$k_{x2} = (\omega/c)n_2 \sin \theta_2, \quad k_{x1} = (\omega/c)n_1 \sin \theta_1 \quad (2.45)$$

Also das bekannte Brechungsgesetz: $n \sin \theta$ ist stetig.

Mit Absorption im Medium, wird der Index n_1 komplex, zum Beispiel. Lange Diskussion in der Literatur. Einfachste Antwort: $k_{x1} = k_{x2} = k_x$ ist immer noch reell. Die z -Komponente wird komplex, um die Dispersionsrelation zu erfüllen:

$$k_{z1} = \sqrt{(\omega/c)^2 n_1^2 - k_x^2} \quad (2.46)$$

Damit muss auch der Winkel θ_1 im Medium komplex sein.

2.6.2 Fresnel-Formeln

Gedankengang skizzieren: 'wie vorher'. Ergebnis (Übung) für eine ebene Grenzfläche zwischen Medien 2 (einfallender Strahl) und 1 mit Indices $n_{1,2}$ (n_1 kann komplex sein):

$$r_s = \frac{k_{z1} - k_{z2}}{k_{z1} + k_{z2}} \quad r_p = \frac{n_2^2 k_{z1} - n_1^2 k_{z2}}{n_2^2 k_{z1} + n_1^2 k_{z2}} \quad (2.47)$$

Verschiedene Vorzeichen-Konventionen möglich (warum?). Hier sind $k_{z1,2}$ Normal-komponenten der Wellenvektoren, die sich in den beiden Halbräumen ausbreiten, genau wie in Gl.(2.46) definiert. Es wird angenommen, dass beide Medien nicht magnetisch sind, $\mu_{1,2} = 1$.

Diskussion. Ganz viele Details: Betrag (Brewster-Winkel) und Phase der Reflexions-Koeffizienten (Ellipsometrie!). Verluste falls Medium 1 absorbiert. Schwierigkeit, auf zwei absorbierende Medien zu verallgemeinern (geht aber). Ausdrücken durch Oberflächen-Impedanz: eine Eigenschaft von Wellen im unteren Medium 1 und der Oberfläche, aber unabhängig davon, was das Medium 2 ist. Hintereinanderschalten von Grenzflächen (planare Schichtstrukturen), rekursive Rechnung oder Transfer-Matrix. Transmissions-Koeffizienten!

Verallgemeinerung auf magneto-dielektrische Medien

$$r_s = \frac{\mu_2 k_{z1} - \mu_1 k_{z2}}{\mu_2 k_{z1} + \mu_1 k_{z2}} \quad r_p = \frac{\varepsilon_2 k_{z1} - \varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z1} + \varepsilon_1 k_{z2}} \quad (2.48)$$

mit

$$k_{zm} = \sqrt{(\omega/c)^2 \varepsilon_m \mu_m - k_x^2}, \quad m = 1, 2 \quad (2.49)$$

2.6.3 Oberflächen-Plasmonen

Jetzt in voller Schönheit. Mit Gl.(2.48) starten und nach Polstellen suchen:

$$\text{s-Plasmon : } \mu_2 k_{z1} + \mu_1 k_{z2} = 0 \quad \text{p-Plasmon : } \varepsilon_2 k_{z1} + \varepsilon_1 k_{z2} = 0 \quad (2.50)$$

Suche nach Moden, die an der Oberfläche lokalisiert sind: beide $k_{z1,2}$ sind rein imaginär ('im Wesentlichen imaginär', falls Absorption vorhanden):

$$k_{zm} = i\kappa_m = i\sqrt{k_x^2 - (\omega/c)^2 \varepsilon_m \mu_m} \quad (2.51)$$

Am Vorzeichen von $\text{Im } k_{zm}$ kann man nicht drehen, denn das beschreibt das exponentielle Abklingen der Mode von der Grenzfläche weg. Also gibt die Resonanzbedingung (2.50) in s-Polarisation nur eine Lösung, falls μ_1 und μ_2 verschiedene Vorzeichen haben. Im Folgenden benutzen wir wieder nicht-magnetische Materialien $\mu_{1,2} = 1$, so dass dieser Fall nicht auftreten kann.

Also: *Oberflächen-Plasmonen treten nur in der p-Polarisation auf.* Und zwar in einem Frequenzbereich, in dem ε_1 und ε_2 verschiedene Vorzeichen haben. Nehmen wir einmal an, dass $\varepsilon_1 < 0$ ist, zum Beispiel in einem Metall unterhalb der Plasmafrequenz.

Mit ein bisschen Herumrechnen findet man folgende Dispersionsgleichung (noch nicht nach ω aufgelöst)

$$k_x^2 = (\omega/c)^2 \frac{-\varepsilon_1(\omega)\varepsilon_2(\omega)}{-\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2(\omega)} \quad (2.52)$$

Die kuriose Vorzeichenwahl versucht zu illustrieren, dass $k_x^2 > (\omega/c)^2$ ist: die Oberflächen-Mode liegt 'unterhalb des Lichtkegels'.

Damit Gl.(2.52) nicht negativ wird, müssen sowohl ε_1 als auch die Summe $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ negativ sein. Dies liefert die stärkere Bedingung $\varepsilon_1 < -\varepsilon_2 < 0$ und schiebt die Oberflächen-Plasmon-Resonanz nach unten im Frequenzraum, weiter weg von der Plasmafrequenz.

Übung: einfaches Metall und Vakuum: $\omega_{\text{sp}} < \omega_p/\sqrt{2}$. Der Grenzfall wird für $k_x \gg \omega/c$ erreicht – dann findet man die nicht-retardierte Rechnung wieder. Interessant, dass die p-Polarisation dann in ein 'longitudinales Feld' (aus einem Potential) übergeht. Als Funktion von k_x darstellen, auftragen.

Übung: Metall mit Hintergrund-Polarisation ε_b und Dielektrikum ε_2 . Eine Diskussion von Verlusten etc. findet man in dem Buch von Raether (1988). Aktuelle Entwicklungen in der 'Plasmonik' in den Büchern von Brongersma & Kik (2007); Bozhevolnyi (2009); Di Bartolo & Collins (2013); Maier (2007).

Experimentelle Bemerkungen

Oberflächen-Plasmon anregen: brauche 'großen k -Vektor' $k_x > \omega/c$ von der Vakuum-Seite. Möglich mit einem Medium mit Index $n > 1$: Total-Reflexion mit $k_x = nk \sin \theta$

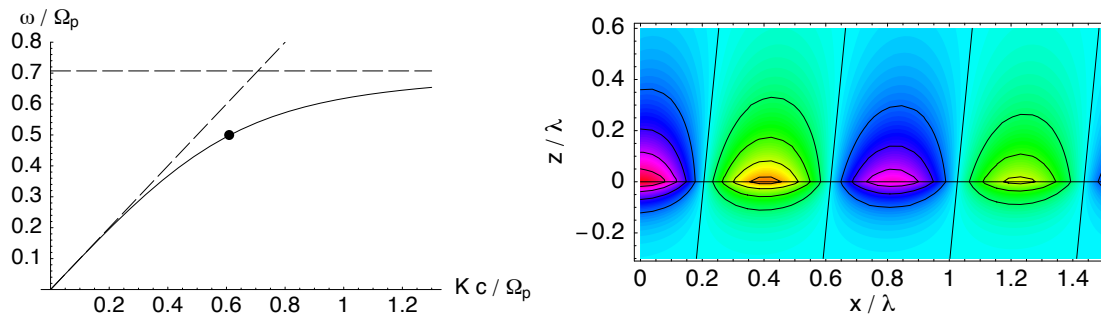


Abbildung 0.2: Illustration der Dispersionsrelation (*links*) und der Feldverteilung (*rechts*) eines Plasmons an einer metallischen Oberfläche. Parameter: $\varepsilon(\omega_{\text{sp}}) \approx -3.3 + 0.6i$ (Punkt in der Dispersionsrelation links).

(von hier an: $k = \omega/c$). Nehme dazu ein Prisma aus Glas.

Otto-Konfiguration: Prisma nähert sich der Metall-Oberfläche, dazwischen ist ein dünner Luftspalt (typisch 100 nm oder kleiner).

Kretschmann-Konfiguration: Prisma ist mit Metallfilm beschichtet. Eigentlich kann man hier von zwei Plasmonen reden, die auf den beiden Seiten des Films lokalisiert sind: Glas/Metall und Metall/Luft.

Beobachtet wird in beiden Fällen: die Total-Reflexion hat nicht mehr einen Reflexionskoeffizienten mit $|r| = 1$ (siehe Übung), sondern $|r|^2 < 1$. Die Energie der evaneszenten Welle wird in das Plasmon übertragen und im Metall absorbiert. Man spricht auch vom ‘Tunneln eines Photons’ (vor allem in der Otto-Konfiguration), weil das Feld wie im Elektron-Tunnelmikroskop exponentiell gedämpft ist.

Weiteres

Übung: Graphén.

Später ausführlich: Zurück zur Materie-Antwort: spezifische Beiträge z.B. an einer Oberfläche. Beispiel: Feibelman’s Dispersionsrelation für das Oberflächen-Plasmon (Feibelman, 1989).

Filme, Fasern, Kugel (*whispering gallery*). Oberfläche mit Rauigkeit: Formulierung als Streuproblem, Green’sche Funktionen.

Literaturverzeichnis

D. Bedeaux & J. Vlioger (2004). *Optical Properties of Surfaces*. World Scientific, Singapore.

S. I. Bozhevolnyi, editor (2009). *Plasmonic nanoguides and circuits*. Pan Stanford Publishing, Singapore.

- M. L. Brongersma & P. G. Kik, editors (2007). *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer Series in Optical Sciences. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- B. Di Bartolo & J. Collins, editors (2013). *Nano-Optics for Enhancing Light-Matter Interactions on a Molecular Scale – Plasmonics, Photonic Materials and Sub-Wavelength Resolution*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Heidelberg New York.
- P. J. Feibelman (1989). Interpretation of the linear coefficient of surface-plasmon dispersion, *Phys. Rev. B* **40** (5), 2752–56.
- K. Henneberger (1998). Additional Boundary Conditions: An Historical Mistake, *Phys. Rev. Lett.* **80** (13), 2889–92. Comment by D. F. Nelson and B. Chen, *Phys Rev Lett* 83 (1999) 1263; by R. Zeyher, *ibid.* p. 1264; reply p. 1265.
- J. D. Jackson (1975). *Classical Electrodynamics*. Wiley & Sons, New York, second edition.
- S. A. Maier (2007). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1st edition.
- H. Raether (1988). *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, volume 111 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg.