

金属内电子的电磁响应

范宁玥

张成言

October 2023

摘要

本文主要研究了金属内电子的电磁响应。首先，我们采用流体力学中的 Navier-Stokes 方程对金属内电子气整体进行建模，并结合零温费米气的物态方程与流守恒方程，得到了对电子气完整的动力学描述，并写出了对应的本构方程。在此基础上，通过采用微扰展开方法，求解了半无限大经典体系内的电荷分布情况，得到了金属表面附近的有效电荷厚度约为 10^{-10}m 。同时，我们发现，因为依赖于电子密度梯度的费米简并压的存在，在电磁波入射时金属内部会有类似于“声波”的纵波电磁波模式存在。通过本构关系可以分别写出横波与纵波模式下金属内电子气的等效介电常数，从而发现横波模式下电子的振荡对外场的响应是局域的，而纵波模式下电子的振荡对外场的响应是非局域的。特别地，我们结合 Mie theory，将一个特殊的有限大体系——无限长金属圆柱内外的入射场与散射场进行本征模式展开，解出了电磁波被其散射时的行为，并观察到局域响应造成的表面共振模式与非局域响应造成的柱体内部共振模式。最后，为了研究在金属表面附近电子的量子效应，我们半定量自洽求解了金属表面势阱处电子的单体薛定谔方程，发现了表面外部电子密度分布的指数衰减与表面内部金属密度的振荡。

1 引言

在电动力学的课堂学习中，我们已经简单研究了金属内电子的电磁响应行为。一方面，在静电场的情况下，为了满足静电平衡条件，金属作为理想导体内部电荷分布应当为零。但是，在更为实际的情形中，我们知道面电荷分布只能作为一种数学抽象，在静电平衡时电子必然在金属表面附近有限厚度内有一体分布；进一步，若我们考虑电子的量子性，它们还会在表面附近有隧穿行为，在表面外也有一定的概率分布。另一方面，在电磁波入射时，课内我们通过 Drude 模型描述了金属内部电子对振荡电场的响应，并且求解了等效介电常数。但 Drude 模型描述中，电子对外场的响应是局域的，即在当前所处位置的电场下做受迫振荡，且使用了长波近似，忽略电子尺度内场的变化。因此，该模型对实际的金属内电子的受力进行了一定的简化，更为一般的描述应当体现出金属内电子对场的空间与时间非局域响应。因此，本文希望回答的核心问题是：如何通过对金属内电子受力的重新建模，来更精确地描述无论是静电还是动电情况下金属内电子对外电场的响应？

2 流体力学微观模型及静场响应

2.1 理想费米气体流体力学模型

在经典的宏观电动力学中，我们认为在静电平衡时导体的内部不能有电荷分布，电荷全部分布在导体的表面，可以用无限薄的面电荷分布来对其进行建模。同时，金属内部的电场严格为 0，在金属表面附近的电场分布存在突变。然而，当我们考察的电动力学现象的尺度非常小时，这种图像不够准确。一方面，电荷应当分布在金属表面一有限厚度的薄层内，同时电场在表面附近也是连续分布；另一方面，当一个外加电场对金属上的电荷产生影响时，电荷在外加电场与其自身相互作用

的影响下达到最终的平衡构型，而不是简单地瞬移到金属表面。因此，我们试图通过研究金属内部自由电子对外加电场的响应与平衡过程，来推导出金属边缘处连续的边界条件。

要考察电子对外加电场的响应，最严格的方法就是求解所有电子共同的薛定谔方程。但是这非常困难，因此我们采取一种半经典的图像对问题进行建模，以期获得一个基本的物理图像，我们将在第 4 节中考虑量子力学波动性的影响。在文献中，常常用流体力学模型来对金属电子的电场响应进行建模 [1, 2, 3, 4]。在流体力学模型中，我们用电子密度场 $n(\mathbf{r}, t)$ 和速度场 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 来描述电子的运动，并且认为其运动方程类似于流体力学的 Navier-Stokes 方程：

$$n \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + n(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \gamma n \mathbf{v} = -\frac{ne}{m_e} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{e \nabla p}{m_e}. \quad (1)$$

这里取 $e > 0$ 。同时还有电荷守恒方程（即连续性方程），对电流 $\mathbf{J} \equiv -en\mathbf{v}$ 有：

$$-e \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (2)$$

方程中 γ 是阻尼因子； m_e 是电子质量； \mathbf{E} 与 \mathbf{B} 分别是电场强度和磁感应强度； p 是等效的压强。等式左边前两项是物质导数，代表流体中某个按速度场流动的小体积元的动量变化；等式左边第三项是阻力项，用以建模电子的碰撞耗散；等式右边第一项是电子流体受到的电磁力；等式右边最后一项用以建模电子之间的相互作用，理论上应当包含库伦作用以及量子力学效应（简并压）等。下面我们先将压强 p 用密度 n 表示，再处理运动方程。

首先考虑对压强 p 的建模， p 的不同建模将导致结果不同的精确程度。这里，我们用最简单的理想费米气体 [5] 来对压强进行建模。我们认为电子是处在零温下的理想费米气体，即完全忽略了电子间的库伦相互作用，并认为电子处在零温的基态。此时电子全部分布在费米能 ϵ_F 以下。费米能可以由态密度的积分确定：

$$2 \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = N,$$

其中 N 是总电子数，态密度为

$$D(\epsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2},$$

积分前的 2 因子是因为自旋的简并。由该积分可以用宏观变量表达出费米能为

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (3)$$

其中 $n = N/V$ 即为流体力学模型中的电子密度。从而可以计算出零温下的能量

$$E(N, V) = 2 \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon = \frac{3}{5} N \epsilon_F.$$

从而可以由 $p = -\partial E / \partial V$ 求得压强

$$p(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{5} n \epsilon_F = \xi n(\mathbf{r}, t)^{5/3}, \quad (4)$$

其中 $\xi = (3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 / (5m_e)$ 。另外，忽略电子间库伦相互作用的条件是电子平均动能远大于平均的库伦相互作用能，等价于 [5]：

$$n \gg \frac{1}{9\pi^4} \left(\frac{2me^2}{\hbar^2} \right)^3. \quad (5)$$

接下来再处理动力学方程 1。由于 $p \propto n^{5/3}$ ，该方程是非线性方程。我们用与文献中一样 [2]，采取微扰论求解。将 n 和 \mathbf{v} 物理量展开到一阶项：

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 \\ n(\mathbf{r}, t) &= n_0(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r}, t) + \cdots \\ \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) &= 0 + \mathbf{v}_1(\mathbf{r}, t) + \cdots \end{aligned} \quad (6)$$

其中零阶项 \mathbf{E}_0 是没有入射电场时的电场分布（包括正电荷背景和带负电的电子产生的电场）， n_0 代表没有入射电场时的电子密度分布；一阶项 \mathbf{E}_1 代表入射电场以及电荷分布被扰动产生的响应电场， n_1 和 \mathbf{v}_1 代表有电场入射后产生的扰动。

首先分析零阶项。它满足力平衡

$$-en_0\mathbf{E}_0 - \nabla p = 0.$$

在我们的费米气体模型下， $p \propto n^{5/3}$ 。这里，我们对正电荷采用胶体模型，即认为金属中的离子是均匀分布的正电荷背景。那么，电子也均匀分布时，正负电荷等量异号互相抵消，没有净电场；同时由于费米气体模型中 $p \propto n^{5/3}$ ，故电子均匀分布时，压强梯度也为 0。所以平衡方程的解即为电子在金属内部均匀分布 $n_0(\mathbf{r}) \equiv n_0$ （具体数值等于金属的正电荷密度），在金属外为 0。注意，当对压强的建模更为精细时，该结论不再成立 [4]。

再分析一阶项。对方程的处理我们采用与文献 [1] 类似的方法。将展开 6 代入运动方程并且只保留到一阶项。忽略入射场中的磁场，可得

$$n \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \gamma n \mathbf{v} = -\frac{n_0 e}{m_e} \mathbf{E}_1 - \frac{5}{3} \frac{e}{m_e} \xi n_0^{2/3} \nabla n_1. \quad (7)$$

其中左边前两项的 $n = n_0 + n_1$ 暂时保留，右边已经化为了一阶项。

按文献的惯例 [1]，记 $\omega_p = \sqrt{\frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m_e}}$ ， $\beta = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{n_0^{2/3}}{m_e}} \xi = v_F / \sqrt{3}$ 。再定义

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \mathbf{J} = -ne\mathbf{v}, \quad (8)$$

代入连续性方程 2 即为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \mathbf{P} - en) = 0$$

选取积分常数为

$$\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \equiv e[n(\mathbf{r}, t) - n_0] = en_1(\mathbf{r}, t). \quad (9)$$

即 \mathbf{P} 是一个一阶量。将方程 7 左边用 \mathbf{P} 表示，则得到一阶微扰的方程：

$$-\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P}) + \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \epsilon_0 \omega_p^2 \mathbf{E}. \quad (10)$$

由于零阶电场为 0，已经将 \mathbf{E}_1 写为 \mathbf{E} 。理论上，该方程与麦克斯韦方程耦合即可求解 \mathbf{P} ，再通过方程 9 即可求出电荷分布。这个方程可以看作是由流体力学微观模型的运动方程 1 导出的宏观本构关系，我们在后文会说明 \mathbf{P} 场的意义就是等效的极化强度。值得注意的是，我们的模型中所有量子效应都体现在参数 β 当中（只有参数 β 包含普朗克常数 \hbar ），当 $\beta = 0$ 时，我们将得到经典的情况。

2.2 静场下的屏蔽行为

假设如图有一块半无穷大的金属块，占满了 $z < 0$ 的半空间。该金属块可以看做是一根 z 方向长度远远大于 x, y 方向宽度的导线，并且我们感兴趣的区域只在这根导线右端面中心附近的一小块区域，从而我们可以认为金属在 $z < 0$ 和 x, y 方向都是无穷大的。假设存在沿 z 负方向的静电场 $\mathbf{E}_i = E_i \hat{\mathbf{z}}$ 为入射电场。在该电场的作用下，电子将向 z 正方向偏移，使得金属导线的右表面附近呈现负电荷。我们将尝试求出负电荷的分布。由于 x, y 方向的平移对称性，可以认为所有量都只和 z 有关。

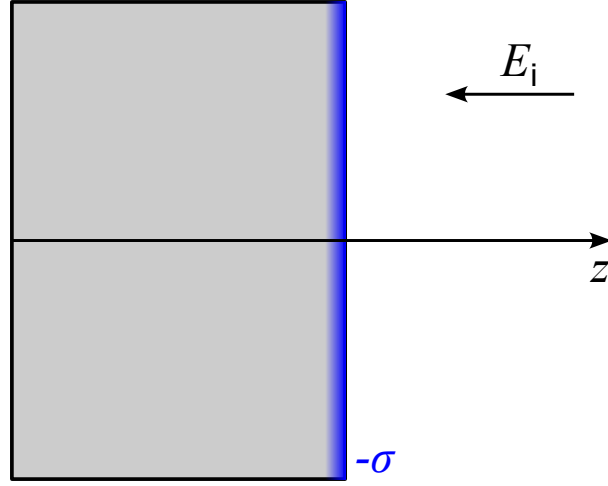


图 1: 电荷分布示意图

2.2.1 经典宏观电动力学的静电屏蔽

在宏观电动力学中，我们认为感应电荷是在表面的一层面密度，即

$$\rho(z) = -\sigma_0 \delta(z).$$

其产生的电场是

$$\mathbf{E}_r = -\frac{\sigma_0 \hat{z}}{2\epsilon_0} \text{sgn}(z).$$

由宏观的平衡条件

$$\mathbf{E}_r + \mathbf{E}_i = 0, \quad z < 0$$

可得 $\sigma_0 = 2\epsilon_0 E_i$ ，即

$$\rho(z) = -2\epsilon_0 E_i \delta(z). \quad (11)$$

总电场分布为

$$\mathbf{E} = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ 2\mathbf{E}_i, & z > 0 \end{cases} \quad (12)$$

2.2.2 流体力学模型的静电屏蔽求解

此时电荷的分布情况要由 10 决定。在静电条件下，该方程化为

$$-\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P}) = \epsilon_0 \omega_p^2 \mathbf{E}. \quad (13)$$

我们考察一阶微扰的电荷密度大小 $\rho_1 = en_1$ ，则由 9 式， $\nabla \cdot \mathbf{P} = \rho_1$ 。将电场分解为入射电场 \mathbf{E}_i 和响应电场 \mathbf{E}_r ，

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r$$

其满足

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_i = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{E}_r = -\rho_1 / \epsilon_0.$$

注意式中的负号是因为电子带负电，但我们定义 ρ_1 是电荷密度的绝对值。于是在方程 13 两边做梯度，就得到

$$\nabla^2 \rho_1 = \frac{\omega_p^2}{\beta^2} \rho_1. \quad (14)$$

这是亥姆霍兹方程。又由于几何沿 y, z 方向平移对称, 有 $\rho_1 = \rho_1(z)$, 亥姆霍兹方程化为简单的常微分方程:

$$\frac{d^2}{dz^2} \rho_1(z) = \frac{\omega_p^2}{\beta^2} \rho_1(z).$$

定义 $\delta = \beta/\omega_p$, 则

$$\rho_1(z) = Ae^{z/\delta} + Be^{-z/\delta}.$$

但我们知道, 宏观地来看, 在金属内部不能有电荷分布, 即 $\lim_{z \rightarrow -\infty} \rho_1(z) = 0$, 从而感应电荷的形式就是指数衰减:

$$\rho_1(z) = Ae^{z/\delta}. \quad (15)$$

从该感应电荷的分布形式可以求解出响应电场的形式。由于对称性, 可设 $\mathbf{E}_r = E_r(z)\hat{z}$ 。从而麦克斯韦方程即为

$$\begin{aligned} \frac{dE_r}{dz} &= -\rho_1(z)/\epsilon_0, \quad z < 0 \\ \frac{dE_r}{dz} &= 0, \quad z > 0. \end{aligned} \quad (16)$$

另外边界条件可由高斯定理得到。在 $z \rightarrow \pm\infty$ 时, 电场的分布和面电荷分布无异 (即过度到宏观情况)。由于等效电荷面密度为 $\sigma = \int_{-\infty}^0 \rho_1(z)dz = A\beta/\omega_p$, 可知 (负号同样是由于负电荷):

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow +\infty} E_1(z) &= -\frac{\sigma}{2\epsilon_0} = -\frac{A}{\beta/\omega_p} \\ \lim_{z \rightarrow -\infty} E_1(z) &= \frac{\sigma}{2\epsilon_0} = \frac{A}{\beta/\omega_p} \end{aligned} \quad (17)$$

于是求得响应电场形式

$$E_r(z) = \begin{cases} \frac{A\beta}{2\omega_p\epsilon_0}(1 - 2e^{z/\delta}), & z < 0 \\ -\frac{A\beta}{2\omega_p\epsilon_0}, & z > 0. \end{cases} \quad (18)$$

将响应电场 E_r 和入射电场 E_i 代入原始的平衡方程 13 即可求得系数 $A = 2\epsilon_0 E_i/\delta$ 。于是得感应电荷密度

$$\rho_1(z) = \begin{cases} 2\epsilon_0 E_i \frac{e^{z/\delta}}{\delta}, & z < 0 \\ 0, & z > 0 \end{cases} \quad (19)$$

总电场分布

$$\mathbf{E} = \begin{cases} 2\mathbf{E}_i e^{z/\delta}, & z < 0 \\ 2\mathbf{E}_i, & z \geq 0. \end{cases} \quad (20)$$

2.2.3 结果讨论

在微观情况下, 电荷不再是面分布, 而是有一定厚度, 并且电场在表面附近连续变化。取 $n_0 = 8 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3 \approx$ 铜的背景电荷密度, 根据 19 式画出的电荷分布如图 2 所示。

其中, 电荷层的厚度可以定义为

$$\delta = \frac{\beta}{\omega_p} = \frac{v_F}{\sqrt{3}\omega_p}, \quad (21)$$

它描述了表面处电荷密度随距离的指数衰减速度。

取入射电场大小 $E_{in} = 1000\text{V/m}$, 根据 20 式画出的电场随位置的变化如图 3 所示。

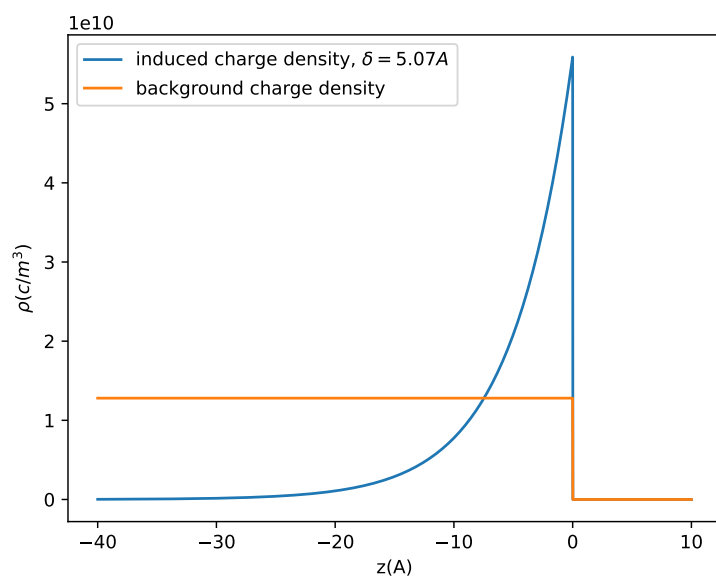


图 2: 求解得到的金属表面电荷分布

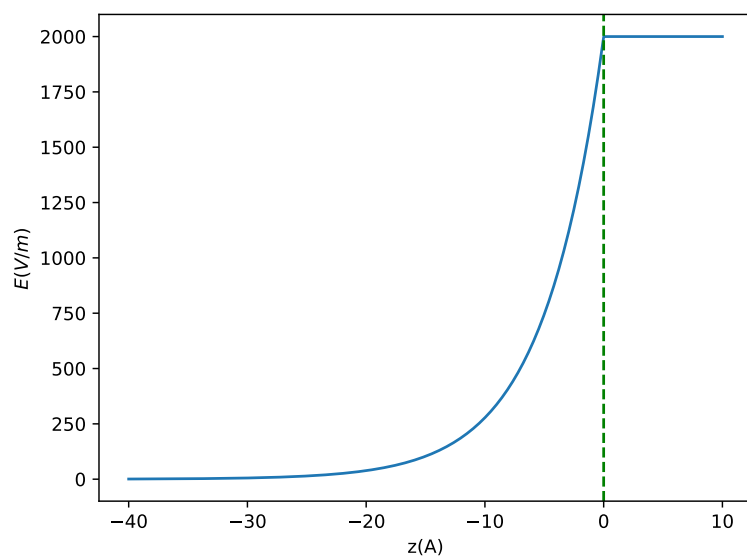


图 3: 求解得到的金属表面总电场大小分布

可以看到自由电荷密度分布和电场密度在进入金属内部后都以 e 指数衰减, 而不再突变。

我们可以对以上在微观情况下求解的结果做极限分析, 以对应到宏观情况, 检验其正确性。在 $z \rightarrow \pm\infty$ 时, 电荷分布和电场分布过渡到宏观的情况。另外, 如果完全忽略量子效应, 即令普朗克常数 $h \rightarrow 0$ 也即参数 $\beta \rightarrow 0$ 。此时运动方程中的 10 中第一项导数向完全消失, 平衡方程 13 化为金属内部 $\mathbf{E} = 0$, 这就是宏观的静电平衡方程。同时, $\delta \rightarrow 0$ 时, 电荷层的厚度也有 $\delta \rightarrow 0$, 于是电荷分布 19 式的分布越来越尖锐, 最后趋向于宏观情况的 delta 函数 11 式; 同理电场分布 20 式也趋向于宏观的突变行为 12 式。换句话说, 在理想费米气体的模型中, 如果完全忽略量子效应导致的简并压, 电荷分布将与宏观电动力学一样, 以面电荷形式分布在导体表面。经典地来看, 在外电场的作用下电子之间的费米排斥作用被完全忽略¹, 最终导致电荷都集中在表面。

同时, 完成了对电场分布与电荷分布的求解, 我们可以将结果带回检验, 一开始做的近似假设是否合理。忽略电子间库伦相互作用的前提是电荷数密度 n 满足 5 式, 即平均库伦相互作用能远小于平均动能。根据图 2 可以得到在 δ 内, 5 的左边约为右边的 10^{30} 倍, 确实很好地符合远大于的条件。因此我们可以反过来说, 忽略自由电子间库伦相互作用能的近似在这里是合理的。

进一步, 在这个静电问题中我们可以根据表面附近电荷密度与电场的变化求解其等效介电常数, 以表明因为这种微观的电荷体分布, 使得这块金属在表面附近多大程度上偏离一块理想导体。

对于有自由电荷存在的情况, 电场应满足高斯定理, 即

$$\nabla D = \nabla[-\epsilon(r)E] = \rho. \quad (22)$$

我们之前已经论述过, 由于体系的对称性该问题退化为 z 方向上的一维问题, 即

$$-\frac{d\epsilon(z)}{dz}E(z) - \epsilon(z)\frac{dE(z)}{dz} = \rho(z). \quad (23)$$

我们已经求解出 $E(z)$ 与 $\rho(z)$, 故只需数值求解该一阶微分方程, 即可得到金属表面附近的等效电荷分布, 如图 4 所示。

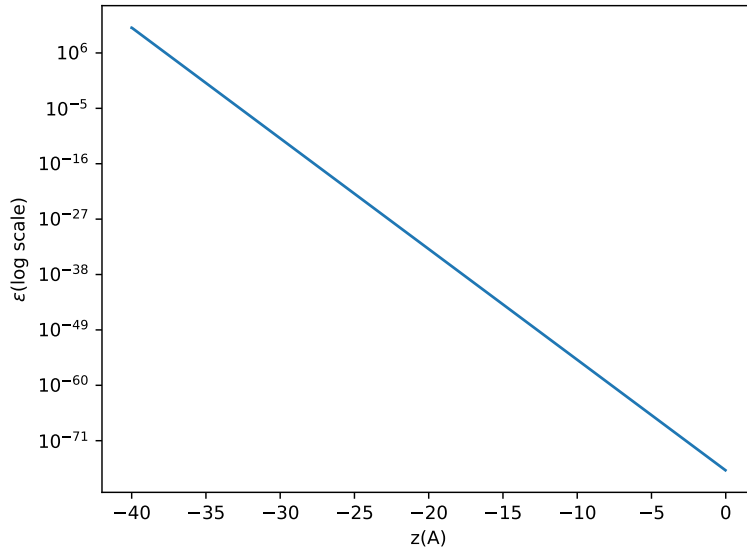


图 4: 表面附近的等效介电常数随 z 的变化

¹在流体力学模型下, 电场由总电荷密度算得, 故实际已经计入了电子间的库伦排斥。但是由于正电荷取了连续胶体模型, 这使得电场项的作用体现的是正电荷与负电荷之间的吸引, 而电子之间的排斥实际没有体现出来。更多讨论见附录 A。

在对 23 式的求解中，在边界条件的选取上我们假设了金属内部深处仍可以作为一个较为理想的导体（介电常数为无穷大），不会受到表面体电荷分布的影响，因此在内部边界选取了较大的 $\epsilon = 1 \cdot 10^{11}$ ，可以看到，介电常数在表面附近以 10 的指数次方迅速地衰减，在靠近表面处的行为是远远偏离理想导体的。

3 非局域电动力学

按照电动力学的一般步骤，我们将从本构关系导出等效介电常数，并进一步利用等效介电常数求解场。我们将看到，在理想费米气体的流体力学模型下，我们将得到非局域响应的介电常数。

3.1 非局域介电常数和体区域传播行为

我们将从微观流体力学模型 1 式及其对应的宏观本构关系 10 式两个角度说明，在上一节中引入的理想费米气体模型体现出了金属对外加电场响应的非局域性。

微观模型 1 中体现的非局域性可以和 Drude 模型对比说明。在 Drude 模型中，电子受到的力包括电场力和碰撞耗散等效的力。电子在 t 时刻 \mathbf{r} 位置受到的电场力依赖于该时刻、该位置的电场强度 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 。而对耗散力而言，我们将电子当作弹性粒子，通过与其他粒子的碰撞而损失机械动量，这种效应也是借助于在“某时、某地”的碰撞效应而完成。因此最终得到一个局域的等效介电常数。

而相比之下，在上面几个部分用流体模型对微观情况的建模中我们可以看到，引入了非经典的效应，即电子气由于泡利不相容而具有的费米简并压。我们知道，在量子力学中这种效应并不依赖于某两个粒子在“某时，某地”的具体的相互作用，而是由费米子反对称的波函数的叠加而得到的自然结果。并且，这种效应是依赖于费米气整体的密度分布的（4 式）。因此，相较于经典的 Drude 模型，具有费米简并压的电子气模型对于金属的等效介电常数的影响是非局域的，即等效介电常数会受到整个电子分布的密度场的影响。

对宏观本构关系而言，我们将说明由本构关系 10 得到的等效介电常数是而非局域的。这种非局域的响应事实上会对我们讨论在电场激发下的金属电子密度分布与边界条件引入非常有趣的新效应。我们知道，介电常数的时间非局域性在实空间体现为 ϵ 对时间差 $t - t'$ 的依赖，而在频域则体现为介电常数对频率的依赖 $\epsilon(\omega)$ 。类似地，介电常数的空间非局域性，在实空间体现为介电常数对空间中相对位置 $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ 的依赖，即一般地写为（注意下式已经在频域中）：

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \int \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d^3 \mathbf{r}'.$$

在该式中对 \mathbf{r} 做空间傅里叶变换（或者简单地说，考虑平面波解），并注意到等式右边就是函数 $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ 和函数 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ 的卷积，在傅里叶变换后变为简单的乘法：

$$\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k}, \omega) = \tilde{\epsilon}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (24)$$

也就是说，介电常数的空间非局域性在倒空间中体现为介电常数 ϵ 对波矢 \mathbf{k} 的依赖。我们将说明本构关系 10 得到的等效介电常数将依赖于波矢 \mathbf{k} 。

在本构关系 10 式

$$-\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P}) + \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \epsilon_0 \omega_p^2 \mathbf{E}$$

中，我们得到了量 \mathbf{P} 和电场强度 \mathbf{E} 的关系。而 \mathbf{P} 的定义为 8 式 $\partial_t \mathbf{P} = \mathbf{J}$ ，其中 \mathbf{J} 为电流密度；或者对其积分后的 9 式 $\nabla \cdot \mathbf{P} = en_1 = -\rho$ ， ρ 即为（一阶）净电荷密度。要将麦克斯韦方程

$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\epsilon_0$ 及 $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \epsilon_0 \partial_t \mathbf{E}$ (忽略了价电子对极化的贡献) 写为等效的 $\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}) = 0$ 及 $\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \epsilon_r \partial_t \mathbf{E}$, 容易看出等效介电常数满足:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}, \quad (25)$$

即 \mathbf{P} 可以视作等效极化强度。于是等效介电常数可以从本构关系 10 直接求出。

对本构关系 10 两边做时空傅里叶变换 [1], 得到

$$\beta^2 \mathbf{k} [\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{P}}(\omega, \mathbf{k})] - (\omega^2 + i\gamma\omega) \tilde{\mathbf{P}}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_0 \omega_p^2 \tilde{\mathbf{E}}(\omega, \mathbf{k}). \quad (26)$$

观察该方程左右两边的变量包含 $\omega, \mathbf{k}, \mathbf{P}, \mathbf{E}$, 即我们可以得出以 ω 和 \mathbf{k} 为变量的关于 \mathbf{P} 场与 \mathbf{E} 场的关系, 即求解等效介电常数。注意如果微观模型中的压强项取为 0, 则 $\beta = 0$, 从 26 直接得到空间局域的 Drude 模型。所以, 从宏观效应也可以看出, 空间非局域性直接来自微观模型中的压强项。

对于均匀线性介质, 我们可以通过麦克斯韦方程组的第一式与第三式得到其只有横波解的约束。但是, 当这里等效介电常数也和波矢 \mathbf{k} 相关, 则该结论不再简单地成立, 即纵波解在金属中也可能存在。通过式 26, 我们可以分别求解纵波与横波的等效介电常数应满足的关系。

对于时谐的电磁场, 若其为横波解, 则 $\mathbf{P} \perp \mathbf{k}$, 26 式左边第一项 (即非局域项) 为 0, 得到等效介电常数

$$\epsilon_T(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (27)$$

就是 Drude 模型。注意式中的 γ 为阻尼因子, 描述电子在运动过程中受到其他粒子阻碍的程度, 因此它应当与 Drude 模型中的弛豫时间 τ 成反比。即对于横波的情况, 我们可以得到费米简并压对金属的等效介电常数并无影响。

而对于纵波解, $\mathbf{P} \parallel \mathbf{k}$, 26 式左边第一项 (非局域项) $\beta^2 \mathbf{k} (\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{P}}) = k^2 \mathbf{P}$, 进而解得等效介电常数为

$$\epsilon_L(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega - \beta^2 k^2}. \quad (28)$$

可见, 对于在金属内传播的纵波, 其等效介电常数依赖于波矢 k 和与费米简并压相关的常数 β 。从物理图像上看, 这意味着费米气的非局域作用效果使得等效介电常数与纵波在金属中的传播相关。同时, 若做极限分析退回经典的情形: $\hbar = 0, \beta = 0$, 则非局域效应消失, 等效介电常数回到 Drude 模型给出的结果。

得到等效介电常数后, 我们可以立刻得到金属内部区域的色散关系。对于平面波 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{\mathbf{k}, \omega} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$, 从麦克斯韦方程不难导出波动方程为

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_{\mathbf{k}, \omega}) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}_{\mathbf{k}, \omega}. \quad (29)$$

对于横波我们得到寻常的 Drude 模型色散关系

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_T(\omega). \quad (30)$$

而对于纵波, 由于波动方程左边的叉乘项 $\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_{\mathbf{k}, \omega}) = 0$, 要使 $\mathbf{E}_{\mathbf{k}, \omega}$ 有非零解, 只能

$$\epsilon_L(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega - \beta^2 k^2} = 0. \quad (31)$$

这就是对纵波的色散关系。

从上面的讨论中我们得出, 在我们当前的模型下, 若电磁波从一种局域响应的介质传播到一种非局域响应的介质, 则会有新的模式——纵波模式被激发。这意味着在两种介质的交界面上, 我们必须引入针对与新的模式的边界条件, 才能得到此问题的完整的解。而关于在一般情况下这个边界该如何设定, 在 [6, 7] 给出了详尽的讨论。

3.2 非局域介质中横波与纵波的物理的进一步分析

在进一步计算某个有限的具有非局域介电常数的体系中电磁波的模式之前，我们可以先分析上一个部分中计算出的对横波与纵波不同的介电常数的物理，思考经典 Drude 模型与我们现在使用的模型的本质区别。

首先回顾在使用 Drude 模型中使用的几条近似：一，在单个电子的尺度下，电场的随位置的变化可忽略不计，即认为该处的电场为一个恒场；二，对单个电子受力的建模采取了迟逾时间近似，即上文中已经提到的，电子受到的是与其他粒子碰撞的“此时、此地”的力。而相比之下，在流体模型中我们将所有能在金属中自由运动的电子作为整体去考虑，事实上在进行这种建模之前，需要考虑该模型成立的条件——即是怎样的相互作用力将所有的自由电子黏连成一个整体？参考 [8] 中的等离子体理论，这种“协同作用”存在的两个主要条件有二：其一，电子的热运动动能超过原子核正离子对它的库仑引力，这样电子才能摆脱单个核的束缚而形成整体的振荡；其二，电子间的相互作用要足够大，有效的相互作用距离要远大于电子间的平均距离，这样局部的电子间才能在整个电子流体中形成有效的传播。

在我们的模型中，电子间主要的相互作用力主要由费米简并压造成（关于库伦排斥的讨论见附录 A）。流体中，压强差通过电子的密度差传播。注意到，之前的计算给出了，在纵波介电常数中使其不同于经典模型的关键因素是：非零的 $\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P})$ （由费米简并压，即密度梯度决定的项）。基于此，我们再重新与在 Drude 模型中引入的两条近似对比，会发现在流体模型中它们都得到了更为精确的考量：即电子间相互作用力通过费米简并压在电子间长程地产生影响，而这种力中必须考虑密度的梯度项，即不能再认为某处的场是仅由该点决定的恒场，而是需要考虑位置的一阶变化。

更近一步，我们可以考虑横波与纵波模式在非局域介质中产生的物理图像。通过上面的分析，可以看出非局域的影响通过电子的密度梯度，也即压强梯度在电磁波传播的方向产生与振荡。这样的模式让我们联想到声波，其在空气或者水等其他连续介质中的传播与这种图像非常类似，故而非常符合直觉的结果是，非局域介质中产生了与声波的传播类似的纵波²，并且对于一个封闭的体系，体系在波传播方向上的尺度会决定其能够产生多少个本征模式（形成驻波），更具体的讨论我们将在下一个部分中进行；另一方面，对于横波，我们看到其等效介电常数在非局域介质中的行为仍然和 Drude 模型得出的结果是一致的，这是因为电子密度，或者说压强的梯度并没有在垂直于电磁波的传播方向上传播，电子受到外电场而受迫振荡形成电流，从而得到了经典的介电常数。

3.3 非局域圆柱散射的 Mie 理论求解及讨论

为了进一步看电子的非局域相互作用以及相应的依赖于波矢 \mathbf{k} 的介电常数会如何影响电磁场在金属中的传播，我们将关注一个电磁波和金属内部的电子发生强烈相互作用的现象：散射。当电磁波入射一个尺度较小的金属微粒时，电磁波将驱动金属内部的自由电子振动。电子整体的振动模式也将向外辐射电磁波。宏观来看，电磁波的总体传播方向就发生了改变，这就是发生了散射现象。在一些特殊的频率，电磁波的频率和金属内部电子的某个本征频率相匹配，此时电磁波与自由电子发生共振，散射现象将非常显著。我们可以使用消光（extinction）的概念来刻画散射现象的强弱。如果观察者面向光源观测，金属微粒的存在将使得观察者接收到的电磁波能量减少：一部分电磁波的能量由于散射而射向了其它的方向，还有一部分能量在金属内部耗散掉了。当散射现象非常剧烈时，面向光源的观测者将看到显著的能量降低，也即很大的消光。接下来我们将仿照文献 [10, 11, 4] 的思路，定量地求解真空中非局域的金属圆柱对电磁波的散射。这里的几何如图 5a 所示。金属圆柱

²严格来说，电子气在电场驱动下将产生电荷密度的纵波，电荷密度波才是严格来自流体力学 NS 方程的声波。而电磁波的纵波模式，实际上来自不均匀的电荷密度：由于 $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho$ ，傅里叶变换后即 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = \rho$ ，当净电荷 $\rho \neq 0$ 时即有纵波模式 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} \neq 0$ 。所以这种模式实际上是电荷密度声波与电磁波相耦合的模式，更多讨论见文献 [9]。

的对称轴为 z 方向，可以认为是无限长。电磁波从 x 方向入射，而圆柱外则是真空。

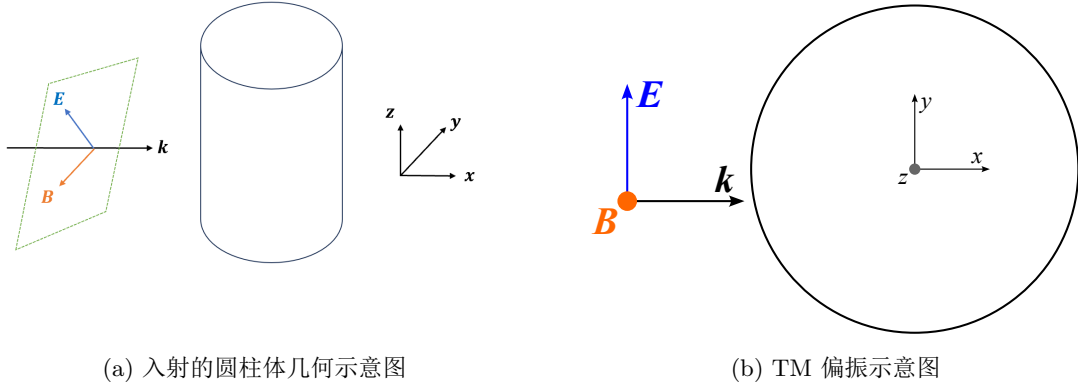


图 5: 圆柱体散射的几何构型

对于一个有限大的体系，一般来说，需要联立本构关系 10 和麦克斯韦方程组导出的波动方程 29 进行求解。但对于圆柱，文献 [12, 13] 中的理论指出，对于这样一个柱对称的体系，可以将其三个方向的本征态用以下形式的本征矢量展开：

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_n &= \nabla \times [\hat{\mathbf{a}}_z Z_n(kr) \exp(in\theta)], \\ \mathbf{N}_n &= (1/k) \nabla \times \mathbf{M}_n, \\ \mathbf{L}_n &= \nabla [Z_n(kr) \exp(in\theta)]. \end{aligned} \quad (32)$$

这一组函数中 \mathbf{M} 和 \mathbf{N} 对应的是横波模式，而 \mathbf{L} 对应的纵波模式。一种简单地理解方式是，傅里叶变换的倒空间与位置实空间的对应关系就是波矢和梯度算符的对应关系： $\mathbf{k} \leftrightarrow \nabla$ 。因此，如果在倒空间中横波和纵波分别是 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ 及 $\mathbf{k} \times \mathbf{E} = 0$ ，那么在实空间中就对应了 $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ 和 $\nabla \times \mathbf{E} = 0$ 。而 32 中的 \mathbf{M} 和 \mathbf{N} 是无散度的，也即对应横波；而 \mathbf{L} 是无旋度的，对应纵波 [9]。（更严谨地说，对于某个满足波动方程的标量场，可以从它出发分别进行求梯度、求旋度、求旋度的旋度三个操作，不难证明以这种方式生成的三组矢量场也会是波动方程的解。若以平面波的震荡因子作为这里的标量场，易于推出传播方向 \mathbf{k} 与三个矢量场的正交关系，从而得到 \mathbf{M} 和 \mathbf{N} 为横波， \mathbf{L} 为纵波。）另外， $Z_n(kr)$ 是选定的特殊函数，依赖于波的性质与所在的区域。根据 [10]，在圆柱内，横波和纵波模式对应的 $Z_n(kr)$ 为柱贝塞尔函数 $J_n(k_T r)$ 和 $J_n(k_L r)$ ， k_T 和 k_L 分别对应横波和纵波的波矢。而对于圆柱外的入射波和散射波， $Z_n(kr)$ 则分别对应着柱贝塞尔函数 $J_n(k_0 r)$ 和汉克尔函数 $H_n(k_0 r)$ ， k_0 是真空中波矢， $k_0 = \sqrt{\epsilon_0} \omega / c$ ，其与真空介电常数的关系由真空中的本构关系给出。

虽然这里本征矢的数学形式特别复杂，但在写出了本征矢之后求解电磁场的过程和我们在课内所学的并无本质区别。在将圆柱外的入射波、散射波，以及圆柱内的横波、纵波分别用本征矢展开后，根据边界条件即可求解出展开系数，就得到了圆柱内外的电磁波解的形式。

首先，真空中的入射的电场方向与磁场方向都应当与波矢垂直，因此可以设入射电场在 y 方向，而磁场在 z 方向（即 TM 波，见图 5b），将其用对应方向的本征矢量展开即为：

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{in} &= \hat{\mathbf{a}}_y \exp(ik_0 x) = (i/k_0) \sum i^n \mathbf{M}_n(k_0 r), \\ \mathbf{H}_{in} &= \hat{\mathbf{a}}_z \sqrt{\epsilon_0} \exp(ik_0 x) \\ &= (\sqrt{\epsilon_0}/k_0) \sum i^n \mathbf{N}_n(k_0 r). \end{aligned} \quad (33)$$

传入圆柱后，横波的电场与磁场方向应当仍然与真空中入射的横波的电场与磁场与方向一致，

而纵波的电场方向与波传播的方向平行，且没有与其对应的磁场。所以，圆柱中的横波与纵波可以用如下的形式展开：

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_T &= (i/k_T) \sum i^n g_n \mathbf{M}_n(k_T r), \\ \mathbf{H}_T &= (\sqrt{\epsilon_T}/k_T) \sum i^n g_n \mathbf{N}_n(k_T r) = (\sqrt{\epsilon_0}/k_0) \sum i^n g_n \mathbf{N}_n(k_T r), \\ \mathbf{E}_L &= (i/k_0) \sum i^n h_n \mathbf{L}_n(k_L r).\end{aligned}\quad (34)$$

对于金属中的横场，其色散关系由式 30 给出，故可以将 $\sqrt{\epsilon_0}/k_0 = \sqrt{\epsilon_T}/k_T$ 代入在介质圆柱中传播的横磁场。同时，我们可以将介质中纵电场前的系数 $1/k_L$ 也化为 $1/k_0$ ，将相差的常数倍数包含进展开系数 h_n 中。这样选取系数将简化后续的计算。

最后，从金属中出射的散射横电场与磁场可以展开为：

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{sc} &= (i/k_0) \sum i^n a_n \mathbf{M}_n(k_0 r), \\ \mathbf{H}_{sc} &= (\sqrt{\epsilon_0}/k_0) \sum i^n a_n \mathbf{N}_n(k_0 r).\end{aligned}\quad (35)$$

从麦克斯韦方程组，我们得到电磁波在两种物质交界处应满足的边界条件为

$$\begin{aligned}\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) - \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t)) &= 0, \\ \mathbf{n} \times (\mathbf{H}_1(\mathbf{r}, t) - \mathbf{H}_2(\mathbf{r}, t)) &= 0.\end{aligned}\quad (36)$$

在该体系中，即 \mathbf{E}_θ 与 \mathbf{H}_z 连续。将本征函数在球坐标下的各个分量写出，有：

$$\begin{aligned}\mathbf{M}_n &= \hat{\mathbf{e}}_r \frac{in}{r} Z_n(kr) \exp(in\theta) - \hat{\mathbf{e}}_\theta k Z'_n(kr) \exp(in\theta), \\ \mathbf{N}_n &= \hat{\mathbf{e}}_z \frac{1}{k} [-k^2 Z''_n(kr) \exp(in\theta) + \frac{n^2}{r^2} Z_n(kr) \exp(in\theta)], \\ \mathbf{L}_n &= \hat{\mathbf{e}}_r k Z'_n(kr) \exp(in\theta) + \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{in}{r} Z_n(kr) \exp(in\theta).\end{aligned}\quad (37)$$

所以，我们可得到对应的展开系数应满足如下两个方程：

$$\begin{aligned}J'_n(k_0 a) + a_n H'_n(k_0 a) &= g_n J'_n(k_T a) - \frac{in}{k_0 a} h_n J_n(k_L a), \\ \sqrt{\epsilon_0} J_n(k_0 a) + a_n \sqrt{\epsilon_0} H_n(k_0 a) &= \sqrt{\epsilon_T} g_n J_n(k_T a).\end{aligned}\quad (38)$$

此外，因为额外的纵波模式在金属中的存在，根据 [14]，需引入的额外边界条件为径向位移电流连续，即

$$\hat{\mathbf{a}}_r \cdot (\mathbf{E}_{in} + \mathbf{E}_{sc}) = \hat{\mathbf{a}}_r \cdot (\mathbf{E}_L + \mathbf{E}_T). \quad (39)$$

它进一步给出

$$\frac{n}{k_0 a} J_n(k_0 a) + \frac{n}{k_0 a} H_n(k_0 a) = \frac{n}{k_T a} J_n(k_T a) - i \frac{k_L}{k_0} h_n J'_n(k_L a). \quad (40)$$

根据上面三个边界条件，即可求解展开系数 a_n, h_n, g_n 。

解得了场内与场外电场与磁场的形式之后，我们可以引入消光截面（extinction cross section）[15] 来定量地刻画散射的强弱。之前已经提到，入射场会激发金属内的电子的运动，这些能量一部分在碰撞过程中转换为热能耗散，另一部分转化为由电子发射的电磁辐射中，表现为金属圆柱的散射电磁波。故，消光（extinction）可以定量地定义为单位时间内散射的总能量加吸收的总能量。消光截面定义为圆柱单位长度的消光除以在该处入射电磁波的能量流密度。通过对金属圆柱表面处的坡印廷矢量的积分，最终可以算得消光截面 [15] 为：

$$C_e = -\frac{2}{k_0 a} \sum \text{Re}(a_n) \quad (41)$$

将上文中由三条边界条件求解出来的系数 a_n 代入其中，就可以做出消光截面随入射电磁波频率 ω 的变化，如图 6。在本节我们选用了金属钠的参数。另外，在理想费米气体模型下， $\beta = v_f/\sqrt{3}$ ，如果在压强中包含更多量子力学效应，则更准确的值为 $\beta = \sqrt{3/5}v_f$ [11]。

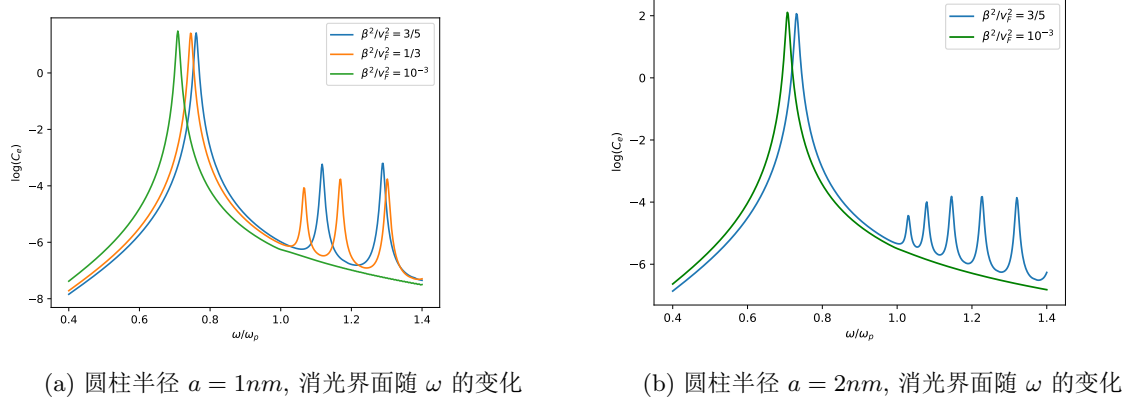


图 6: 不同半径的圆柱体中消光截面随入射电磁波频率 ω 的变化

从图 6 中可见，圆柱体的消光界面在几个 ω 处呈现尖锐的峰，这些峰就是外加的电磁波和金属内部的电子发生了共振。图中 $\beta^2/v_F^2 = 10^{-3}$ 的结果可以认为已经接近 $\beta = 0$ 的局域相应情况。接下来，我们将仔细研究这些共振模式以及非局域相应共振的影响。

我们首先关注图 6 中最主要的共振峰。这个峰在局域相应和非局域性相应中都存在。在这个模

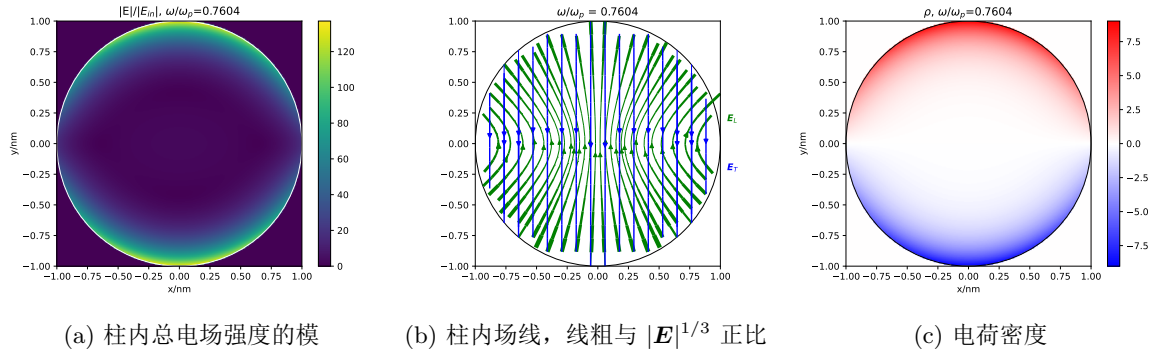


图 7: $\beta^2 = 0.6v_F^2$ 时在 $\omega = 0.7604\omega_p$ 处的共振模式，时间因子取为 $\omega t = \pi/2$

式中，金属圆柱内部的电场主要集中在圆柱的表面附近。同时，可以通过麦克斯韦方程直接从电场求得电荷密度：

$$\rho(r, \theta) = \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}$$

可见，电荷密度也主要分布在金属的表面，且一半为正、一半为负。这就是说，金属圆柱被入射波极化为了一个偶极。微观地来看，这就是外加的 y 向振荡电场驱动了金属内部电子的整体运动，使得带负电的电子云与带正电的离子偏离。这种偏离又使得负电荷电子云感受到来自正电荷的拉力。于是等效地来看，这相当于一个简谐振子电偶极在外加电场下受迫振动（见图 8）。所以，在外加电场频率与这个振子的自然频率相等时，就发生了共振，此时电子云的“振幅”（也即极化率）最大，同时散射也非常强烈，造成消光截面在该频率处有一尖峰。这种被电磁波激发的，出现在金属和介质的交界面上的，传导电子整体振荡的现象被称为局域表面等离激元共振³（localized surface plasmon

³粗糙的说，等离子体一般是指一些带电离子组成的物质，这里就是指自由电子云。而“等离激元”指的是量子化的等离子体振荡（类似

resonance, LSPR) [16, 17, 18]。这里,“局域”一词是相对“传播”而言的。这是因为金属圆柱体的有限几何构型使得电荷密度都局限在金属表面振荡;如果系统是无限大的平面,那么表面等离子激元将表现为传播的表面波⁴ [9]。严格来说,这种振荡模式实际上应该被称为“体(bulk)等离子激元”,因为在这个模式中实际上是几何体内大块的电子云整体在随着电场振动。但是,文献中都称这种模式为表 LSPR,故在下文也暂称之为 LSPR。

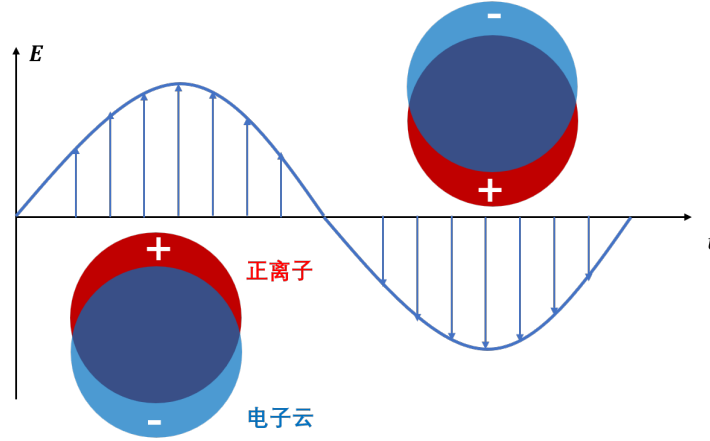


图 8: 表面等离子体激元共振示意图

接下来我们可以讨论非局域相应对金属圆柱 LSPR 的影响。首先,我们从 32 式看到,如果没有非局域响应导致的纵波模式 L ,即金属内部全部为横波模式 M ,由于 M 由函数旋度给出,则金属内部不存在电场散度,即没有体分布的电荷。我们可以期望在局域响应下,金属的极化将由面分布的电荷贡献。而非局域相应通过纵波模式使得金属的电荷分布变为体分布,这与 2.2 节中静电场的结果一致。另外,我们可以简便地计算局域响应下 LSPR 出现的共振频率 ω_{sp} 。定义圆柱的极化度 α 为 $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{in}$,其中 \mathbf{p} 是二维偶极。容易算得,处在真空中的圆柱在静电场激励下的极化度是

$$\alpha = 2\pi\epsilon_0 a^2 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1}. \quad (42)$$

其中 ϵ_r 是介质的相对介电常数。如果做准静态近似,即认为在入射场为谐变场时 42 式仍然成立,那么可以认为分母 $\epsilon_1 + \epsilon_2 = 0$ 时出现了共振。如果将金属等效为介质,可以认为此时即出现了 LSPR。对于局域相应情况,金属的等效介电常数可以取为各向同性的 Drude 模型 $\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$,于是得局域响应时 LSPR 共振频率为⁵

$$\omega_{sp}^{\text{local}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}. \quad (43)$$

从图 6 中看出以上准静态分析对局域情况描述得很好。但是当我们考虑非局域响应时,由于纵波和横波对应不同的介电常数,以上简单地分析不再简单成立,只能通过求解散射过程得到共振频率。从图 7 中看到,发生 LSPR 时金属内部的纵波模式非常强,这种纵波模式最后使 LSPR 共振峰出现蓝移(见图 6)。

我们再关注图 6 中 $\omega > \omega_p$ 范围出现的共振峰。只有非局域模型有这些峰。从图 9 中可见,此时场和电荷不再是局域在圆柱的表面,而是分布在圆柱内部大块的区域,也即形成了体内(bulk)的等离子激元。另外可见纵波模式比横波模式要强的多,也即这些模式主要是由于纵波模式存在而出现

声子),这里就是(量子化的)自由电子的整体振荡。

⁴ 此时的表面波在一些文献中也被称为表面表面等离子激元极化子(surface plasmon polariton, SPP)。

⁵ 文献 [16] 对金属球做了相同的分析,得到三维金属球的共振频率为 $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{3}$ 。

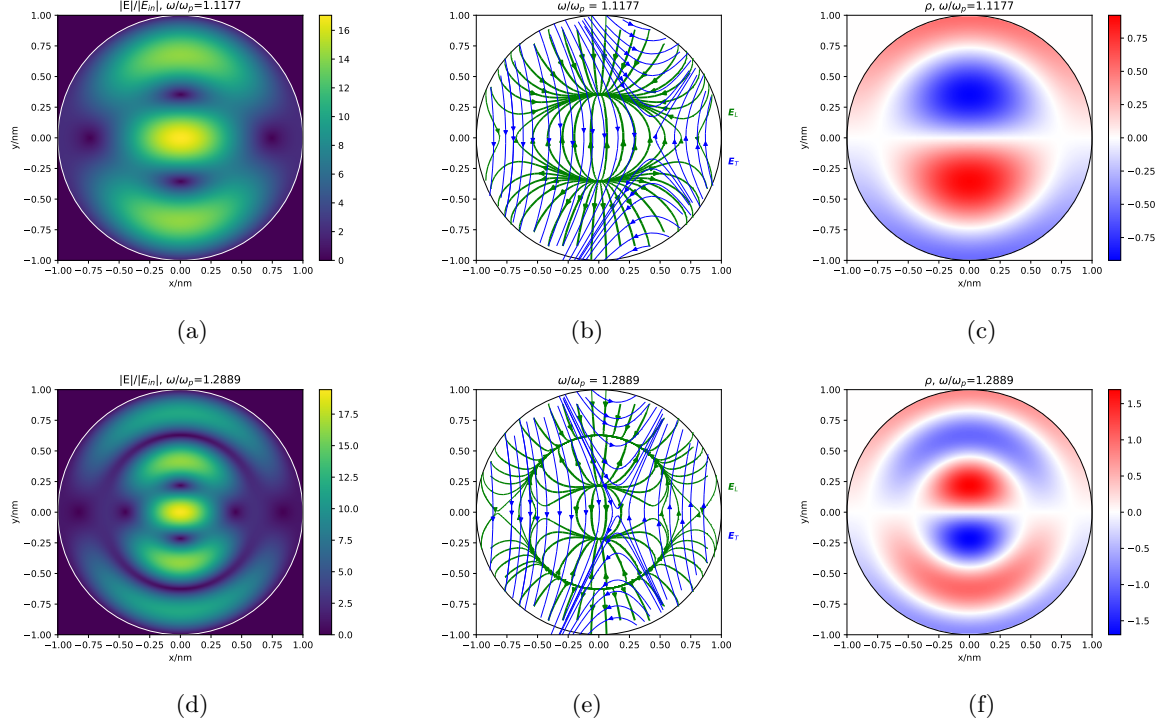


图 9: $\beta^2 = 0.6v_F^2$ 时 ω/ω_p 为 1.1177 (a-c) 及 1.2889 (d-f) 的共振模式, 时间因子取 $\omega t = \pi/2$ 。

的。从流体力学模型来看, 可以认为这些模式是因为电子气体中存在压强, 从而可以被外电场驱动而形成电荷密度的“声波”[9]。这些声波可以在金属管内部形成驻波, 从而形成了一系列体内的共振模式⁶。

最后, 从图 6 可见, 随着圆柱半径的增大, 非局域效应造成的蓝移量减小, 而且纵波的体共振模式更多, 但是强度减小。可见纵波共振模式与圆柱尺寸强烈相关, 这再次印证了该模式产生自电荷密度“声波”的共振。另外, 我们可以预期, 当金属的半径增大到宏观尺度时, 至少在 ω_p 附近的频率范围, 非局域响应造成的效应将基本观测不到。这也体现了我们的模型中非局域响应来自简并压这一量子效应。

以上这种在某种高对称性的体系下 (比如球坐标、柱坐标) 用这组由该坐标下的特殊函数解构造本征矢并展开入射波、透射波与散射波的解法称为 Mie 理论 [19]。若要在更为一般的体系中求解此问题, 可以对求解出的体系中横波与纵波的色散关系 (式 27、28) 做变换 $i\mathbf{k} \rightarrow \nabla$, $i\omega \rightarrow \partial/\partial t$ 得到关于 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 与 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 的微分方程, 再与麦克斯韦方程组和体系的一阶微扰方程 (式 10) 耦合, 结合边界条件, 数值求解可以得到体系各个区域的电场、磁场以及电荷分布。

4 量子力学模型

4.1 概述

在 2 中, 我们用理想费米电子气模型计算了金属中自由电子在无电场的平衡态及静电场激励下的分布。该模型下, 电荷密度都被限制在金属内部。但在量子力学中, 任何有限高的势垒都有隧穿效应, 电子的波函数不可能完全局域在金属内部, 这是电子波动性的体现。要完全刻画出这种隧穿的效应, 一般有两种方法。第一种方法是更加仔细地处理流体力学模型 1 式中的压强项, 将更多量

⁶ 严格来说, 这是声波和电磁波耦合而共同产生的共振模式, 见 3.2 节脚注 2。

子力学效应包含入该压强项中。比如文献 [4] 将该压强项处理为能量泛函的导数，而在能量泛函中，除了对应于理想费米气体模型的 Thomas-Fermi 动能泛函以外，该工作还包括了 von Weizsäcker 泛函和交换能泛函，最终使得结果中可以体现量子隧穿效应。第二种方法则是用更为严格的量子力学计算。对于静电问题，核心思路是薛定谔方程和静电场泊松方程的自洽求解：电荷密度需要由电子波函数得到，而求解电子波函数的薛定谔方程中包含电场项，电场的具体形式又由电荷密度决定。早在 1935 年前后，Bardeen 等学者在研究金属的功函数时就已经注意到电子在金属表面存在隧穿效应 [20, 21]。Bardeen 采用 Hartree-Fock 近似列出了金属表面电子的定态薛定谔方程⁷，但由于历史条件限制，当时未能给出金属表面电荷密度的数值解 [21]。此后，随着密度泛函理论（DFT）和数值计算方法的发展，Lang 和 Kohn 在 1970 年代使用 DFT 处理金属表面的电子分布，得到了无外电场时金属表面基态电荷分布的数值结果 [22]。基于此，Lang 和 Kohn 以及 Schiff、Kenner 等学者又进一步研究了外加均匀电场时金属的感应电荷分布及点电荷的电像问题 [23, 24, 25]。在近年，这种静态的基态分布计算已经不能满足研究需要，因而人们开始进一步使用含时密度泛函理论（TDDFT）在纳米尺度下计算动力学问题，如文献 [26]。在本文，我们将用一个简化的模型半定量地计算无外加电场时的基态电荷密度分布，以此说明电子波动性在金属表面的体现。

4.2 Hatree 近似及自洽方程的建立

在这里，与 2 节相似，我们认为整个 $z < 0$ 的半空间都被金属占据，使得问题化为等效的一维问题。同时，我们仍然采取胶体模型，即将正离子视作均匀分布的正电荷背景： $n_+(z) = n_0\eta(-z)$ ，其中 η 是阶跃函数。我们将尝试求解没有外电场分布时金属内自由电子的电荷分布 $n(z)$ 。我们在本节中将全部采取原子单位制：约化普朗克常数 \hbar ，电子质量 m_e ，电子电量 e 的数值都取为 1，真空介电常数 ϵ_0 取为 $1/(4\pi)$ 。长度单位为玻尔半径 $a_0 = 0.053\text{nm}$ ，能量单位为 $1\text{Ha} = 27.211\text{eV}$ 。

但金属中的自由电子数目很多，如果严格处理需要考虑多体薛定谔方程，求解非常困难。因此，我们可以尝试采用 Hartree 近似，在 Hartree 近似中，直接忽略了粒子的全同性和自旋，直接认为 N 个电子的总体波函数可以写为单体波函数的直积 [27]：

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (44)$$

如果用形如 44 式的波函数近似原来 N 体哈密顿量的基态，可以用变分原理证明，单体波函数 $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ 要满足单体薛定谔方程 [27]：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (45)$$

其中 $V(\mathbf{r})$ 包括电子与其他电子以及正电荷背景的相互作用。该方程也被称为 Hartree 方程 [27]。在我们的半无穷大胶体模型下，势能可以写为 $V(\mathbf{r}) = V(z)$ ，且由泊松方程决定：

$$\frac{d^2}{dz^2} V(z) = -4\pi[n(z) - n_+(z)]. \quad (46)$$

注意该式中已经乘上了电子电量（原子单位下电子电荷量为-1），即 V 已经是电子的静电势能，而不是电势。电子的数密度 $n(z)$ 可以写为

$$n(z) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2. \quad (47)$$

可以选取势能零点为 $V(-\infty)=0$ ，同时还有无穷远处电场为 0 的边界条件 $V'(\pm\infty) = 0$ 。在 46 式中已经将电子波函数的模方理解为电子的等效电荷分布。我们可以从物理图像上简单地理解 Hartree

⁷准确地说，是 Fock 方程。

方程。该方程形式上与单体薛定谔方程完全相同。如果将 $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ 理解为每个电子“各自”的波函数，那么 Hartree 方程即表明每个电子分别满足各自的单体薛定谔方程，而每个电子感受到的势能是正电荷背景以及由其它电子所平均产生的静电场。事实上，严格地说，在考虑对电子 i 的单体薛定谔方程时，在计算势能 46 式时不应该在数密度 47 中包含电子 i 自身的贡献。但这里我们认为电子数目很多，只相差这一项不会影响结果的数量级。

注意 Hartree 方程实际上由原来的 N 体哈密顿量的期望值取泛函极值得到，但该方程不能保证得到的解必然对应于变分问题的极小值。不过，有定理表明，使得变分问题取最小值的单体波函数 ψ_i 对应于 Hartree 方程 45 能量最低的 N 个本征态 [27]。我们可以将其理解为某种意义上等效的“泡利不相容原理”，即处在基态时所有电子不能全部分布在能量最低的态，而是只能以此填满最低的 N 个能级。

Hartree 方程难以严格求解，但可以使用上文已经提到过自洽计算方法求解：首先猜测一个波函数形式，或者电子密度形式 $n^{(0)}(z)$ ，然后利用泊松方程 46 式得到势能，进而代入单体薛定谔方程 45 并求解波函数 $\psi_i^{(1)}$ ；再用新的波函数通过 47 重新计算电子密度 $n^{(1)}(z)$ ，然后求解势能并代入薛定谔方程再次得到新的波函数 $\psi^{(2)}$ ，如此迭代直至收敛。

为了开始自洽计算的迭代，我们猜测初始的电子分布为指数形式

$$n(z) = \begin{cases} n_0(1 - e^{-\alpha z}/2), & z \leq 0; \\ n_0(e^{-\alpha z}/2), & z > 0. \end{cases} \quad (48)$$

式中的 n_0 是背景正电荷密度。其对应的势能为

$$V(z) = \begin{cases} V_0 e^{-\alpha z}/2, & z \leq 0; \\ V_0(1 - e^{-\alpha z}/2), & z > 0. \end{cases} \quad (49)$$

其中 $V_0 = 4\pi n_0/\alpha^2$ 。该势能的形状见图 10。该势能的形状类似于光滑的阶跃势，可以立刻知道该

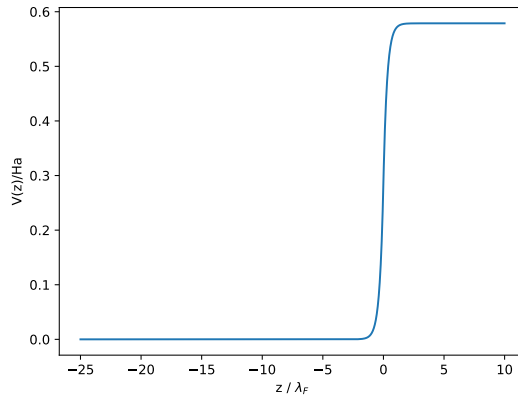


图 10: 初始势能示意图

势能不存在束缚态，如果求解单体薛定谔方程将得到连续谱。这是自然的，因为我们期望金属内部的自由电子确实是某种意义上“自由”的。于是，求解连续谱时我们需要对 Hartree 方程 45 式及数密度 47 式作一些修改。

首先，由于我们考虑半空间 $z < 0$ 都被金属占据，因此系统具有 x 和 y 方向的平移对称性，故在 x, y 方向的波函数即为平面波，单体波函数写为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(k_x x + k_y y)} \phi_k(z). \quad (50)$$

注意此时波函数将与波矢 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ 有关, 为了简便我们写 $k \equiv k_z$ 。将该波函数代入 Hartree 方程 45, 得到 z 方向的薛定谔方程:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \phi_k(z) = \epsilon_k \phi_k(z), \quad (51)$$

其中 $\epsilon_k \equiv \epsilon - (k_x^2 + k_y^2)/2$ 。定义 $\epsilon_k \equiv k^2/2$, 则总能量可以写为 $\epsilon = (k_x^2 + k_y^2 + k^2)/2$ 。

还需要处理电子密度 47 式。在分立谱时, 所有波函数可以通常地归一化, 同时我们等效地可以认为 N 个电子处在最低的 N 个能级上。但在连续谱时, 能级也将是连续的, 而且波函数不能直接归一化。这里, 我们认为一个波矢 \mathbf{k} 对应于一个态, 而所有电子在 \mathbf{k} 空间分布均匀地分布在费米面以下。于是, 我们可以认为各个态的波函数模方的“等权叠加”(“等权”的意义将在 4.3 节说明) 即为电子密度:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi^3} \iiint_{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 < k_F^2} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 dk_x dk_y dk_z. \quad (52)$$

式中的 $k_F = \sqrt{2\epsilon_F}$ 是费米波矢, 它可以由统计物理算出 (见 2.1 节):

$$k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3}. \quad (53)$$

理论上说, 如果不做过多分析, 因为连续谱的波函数不能归一化, 所以要求各波函数“等权叠加”得到 52 式后仍然有一个总的归一化常数待定, 它需要通过总电子个数确定, 或者说由电中性确定:

$$\int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N = n_0 \int d^3\mathbf{r}.$$

不过我们知道电中性要求金属内部的区域电子密度就等于正电荷密度, 即

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} n(z) = n_0. \quad (54)$$

所以可以用 $z \rightarrow -\infty$ 时的渐进行为确定归一化常数。在下一节我们会说明, 积分 52 前的系数取为 $(1/\pi^3)$ 时满足 54 的渐进条件。将积分 52 中的 k_x 和 k_y 方向先积分, 并记 $k_z \equiv k$, 就得到电荷密度的表达式:

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k^2) |\phi_k(z)|^2 dk. \quad (55)$$

式中的 $\phi_k(z)$ 是 z 方向的波函数。

至此, 我们已经从 Hartree 近似出发, 用一些图像式的论断建立了自洽方程组, 我们重写于此:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \phi_k(z) = \frac{k^2}{2} \phi_k(z), \quad (56a)$$

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k^2) |\phi_k(z)|^2 dk, \quad (56b)$$

$$\frac{d^2}{dz^2} V(z) = -4\pi [n(z) - n_+ (z)]. \quad (56c)$$

静电泊松方程的边界条件为 $V(-\infty) = 0$, $V'(\pm\infty) = 0$ 。值得注意的事, 我们这里得到的自洽方程组 56 和严格的 DFT 自洽方程组相比 [22], 事实上只少了一些项交换能。交换能在 DFT 中相当重要, 但在这里为了简化模型我们不过多考虑。

4.3 自洽方程组的半定量求解

我们首先解析地分析方程组 56 在 $z \rightarrow \pm\infty$ 的行为。在上一节我们已经说明，每个电子感受到的势能类似于阶跃势，其渐进行为是 $V(\infty) \rightarrow V_0$, $V(-\infty) \rightarrow 0$ 。在 $z \rightarrow \infty$ 时，电子的波函数就是指数衰减：

$$\phi_k(z) \sim \exp(\kappa z), \quad z \rightarrow \infty. \quad (57)$$

其中 $\kappa = \sqrt{2V_0 - k^2}$ 。这意味着电荷密度在 $z \rightarrow \infty$ 时也是类似指数衰减的项，这就是隧穿效应。

波函数和电子密度在 $z \rightarrow -\infty$ 的行为更为有趣。由于 $V(-\infty) \rightarrow 0$ ，波函数就趋于自由粒子的形式。但是，在平衡时，我们预计在 $z < 0$ 部分的电子既有向右传播的“入射波”成分，也有向左传播的“出射波”成分，它们将叠加成类似驻波的形式，因此我们将波函数写为

$$\phi_k(z) = \sin(kz + \gamma_k), \quad z \rightarrow -\infty. \quad (58)$$

在上一节中我们所说的“等权迭加”，就是指 $z \rightarrow -\infty$ 时各个波长的正弦波函数权重相等。在这里，我们就取波函数的归一化为 $z \rightarrow -\infty$ 的正弦波函数振幅为 1。注意式 58 除了规定振幅为 1 之外，没有对波函数做任何其它限制，其中的 γ_k 仍然待定。如果是标准的阶跃势， γ_k 可以从 $z = 0$ 处的连接条件求出，其与 k 有关。但实际的势能并不是标准的阶跃势， γ 对 k 的依赖关系与势能的形状有关系。对 γ_k 的严格讨论见文献 [28]。对波函数 58 利用 56b 积分就可以得到 $z \rightarrow -\infty$ 时电荷密度的渐进形式。如果做一个粗略分析直接忽略 γ_k ，并将波函数代入 55 式可得（式中已经将费米波矢 53 式代入）：

$$n(z) \sim n_0 \left(1 + \frac{3 \cos 2k_F z}{(2k_F z)^2} + O(x^{-3}) \right), \quad z \rightarrow -\infty.$$

如果更严格地处理相位则为 [28]：

$$n(z) = n_0 \left(1 + \frac{3 \cos(2k_F z + 2\gamma_F)}{(2k_F z)^2} + O(x^{-3}) \right), \quad z \rightarrow -\infty. \quad (59)$$

其中 γ_F 是波函数 58 中相位 γ_k 取 $k = k_F$ 时的值。注意，仅当 52 式中积分号前的归一化系数取为 $1/\pi^3$ 时， $n(z)$ 在 $z \rightarrow -\infty$ 时才趋于 n_0 ，这就证明了在 55 式中归一化常数选取正确。59 说明，在 $z \rightarrow -\infty$ 时，电荷密度按 $\lambda_F/2$ 波长震荡，且振幅平方衰减。这在文献中常称为 Friedel 振荡 [3]。考虑了电子的波性后，电子气对金属中扰动的屏蔽效应将会体现出振荡行为，且远离扰动时振幅衰减。这就是 Friedel 振荡 [29]。在本文考虑的系统，由于正电荷密度在 $z = 0$ 突变，可以将 $z = 0$ 理解为对金属的扰动。

接下来，我们应当对自洽方程组 56 进行数值求解。然而，笔者经过大量尝试，仍然无法克服数值不稳定的问题。特别是，在由初始的猜测解 49 解出波函数后，再由波函数得到势能，即使势能只比初始的指数形式稍有微扰，也很容易导致求解单电子薛定谔方程 56a 时低频成分数值发散。因此，我们不得不退一步对自洽求解问题进行进一步的简化。我们的目标是做一个半定量的计算，给出金属表面电荷密度分布的量级和大致形状、以及金属表面电子感受到势垒的量级，而不对方程进行最精确的求解。由此，我们将局限势能的形状为 56a 式的指数形状阶跃势，但是将势垒的高度 V_0 和指数的宽度 α 作为可变参数。每次解出波函数并得到电荷密度后，由 56c 计算出势能 $V(z)$ ，但不将 $V(z)$ 直接代入薛定谔方程 56a 进行求解，而是用其极限行为 $V(\pm\infty)$ 得到有效的阶跃高度 V_0 ，再用其 $z > 0$ 部分的一段拟合得到等效的指数宽度 α ，用新的 V_0 和 α 代入指数势 49 作为下一步的势能进行自洽求解。也就是说，我们用形如 49 的指数形式阶跃势去“勾勒”电子产生的势场，以此对个量进行半定量估算。

将势能的形式限制为指数形式后，仍然有许多数值计算的细节需要注意，细节见附录 B。小心地处理数值方法后，计算变得稳定而可以求解，我们对 $\lambda_F = 16.37 \text{ a.u.}$ 的金属进行半定量的自洽计

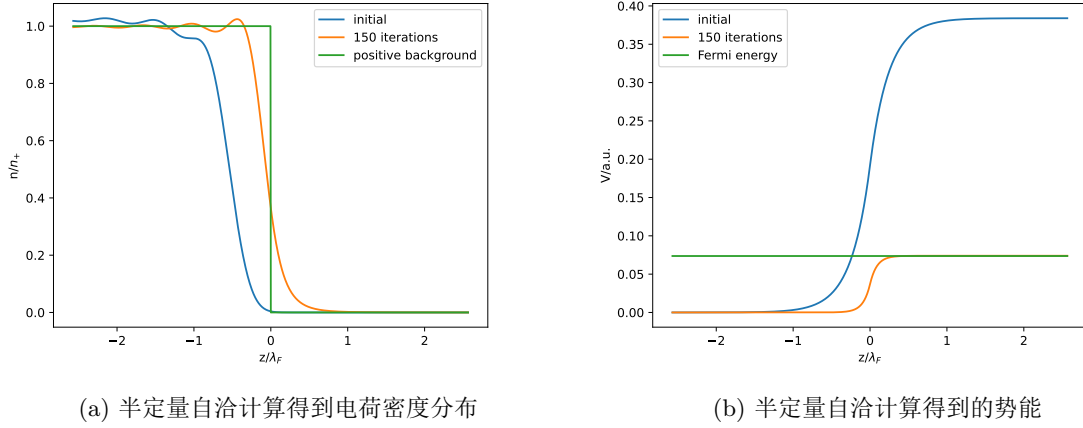


图 11: 半定量自洽计算结果

算⁸。我们从 $\delta \equiv 1/\alpha = 4\text{a.u.}$, $V_0 = 4n_0\pi/\alpha^2$ 开始计算, 在迭代 150 次后, 相邻两次的电荷分布相差足够小 (细节见附录 B), 我们认为使用指数势的半定量自洽计算已经近乎收敛, 故停止计算, 结果如图 11。图中的蓝色线是初始猜测的势以及由次第一步求出的电荷密度; 橘色线是迭代 150 次后的结果。

4.4 结果讨论

图 12 显示了 Lang 和 Kohn 用 DFT 在相同条件 ($r_s = 5\text{a.u.}$) 下的计算结果。对比我们的半定量计算结果图 11 可知, 半定量计算结果已经非常很好地显示了平衡态金属表面附近电子的行为。对电荷密度而言, 在金属外部, 我们同样得到了类似指数衰减的形状, 我们半定量计算结果显示电子金属外部的隧穿距离略小于 λ_F , 而 DFT 计算结果则是在 $0.5\lambda_F$ 左右, 二者量级相近。同时在金属内部, 半定量计算结果显示出了与 DFT 相近的振荡形状, DFT 计算得到的振荡波长约为 $\lambda_F/2$; 而半定量结果 11a 中的振荡波长也接近 $\lambda_F/2$, 二者与前文所述 Friedel 振荡吻合, 可见在不太原理界面时电荷密度振荡的波长就接近 Friedel 振荡的 $\lambda_F/2$ 。但是半定量结果得到的峰值高度和峰值位置仍然与 DFT 不同, 主要原因是半定量计算不是真的自洽计算, 且在 Hartree 近似中没有考虑粒子全同性造成的交换能。

值得注意的是半定量计算结果图 11b 中最后的势垒高度已经紧贴费米能; 这与图 12b 中 DFT 计算结果不同 (尽管势垒的高度的量级相同)。原因主要有二: 一是本文对于势能零点的选取比较粗糙, 更精细的做法见 Lang 和 Kohn 的 DFT 计算 [22]。更重要的原因可以从 DFT 计算结果 12b 中看出。DFT 计算结果中 12b 最后经典势能贡献的势垒高度实际上很小, 势垒高度主要是由交换能贡献的, 但在我们的模型中没有包含交换能。所以在我们的半定量自洽计算中, 由静电势能得到的等效势垒高度会不断缩小, 趋于相对真实的高度。但是由于我们的模型中电子不能穿越金属表面, (由于方程的设定) 保证了势垒高度总是大于费米能。所以随着半定量自洽计算的迭代, 等效的势垒高度将越来越逼近费米能。但是好在真实的势垒高度和费米能的量级基本相同, 这使得我们的半定量自洽结果给出的电荷密度分布 11a 与 DFT 计算得到的结果 12a 比较接近。

虽然通过上述分析可以认为半定量自洽计算的结果 11b 与 DFT 计算结果 12b 相近是由于近乎巧合的原因, 但是不可否认, 上述的半定量计算仍然趋向了正确的方向, 并且给出了正确的物理图像, 乃至给出了正确的量级。特别地, 半定量的结果正确地显示出了电荷密度在金属内部的振荡和

⁸ 文献中常用 $r_s = [n/(\frac{4}{3})]^{1/3}$ 作为参数, r_s 可以看作一个电子的“等效半径”。 $\lambda_F = 16.37\text{a.u.}$ 对应 $r_s = 5\text{a.u.}$ 。

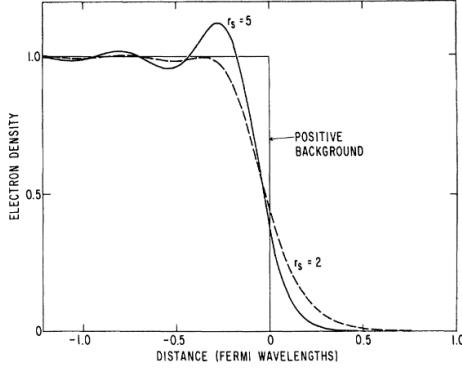


FIG. 2. Self-consistent charge density near metal surface for $r_s=2$ and $r_s=5$ (uniform positive background model).

(a)

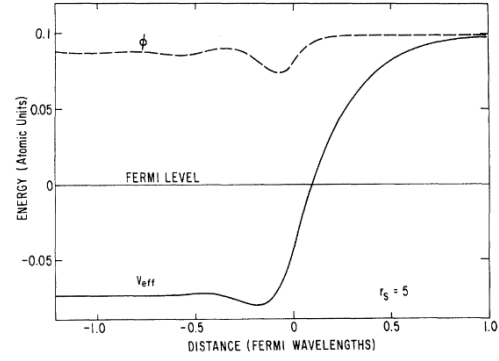


FIG. 3. Effective one-electron potential v_{eff} , with electrostatic part ϕ , near metal surface (positive background model; $r_s=5$).

(b)

图 12: DFT 计算结果, 引自文献 [22]

金属外部的隧穿这两个电子波动性造成的量子效应。

5 总结

本文用流体力学模型和基于 Hartree 近似的简单量子力学模型对金属内电子的电磁响应做了讨论。在流体力学模型中, 我们考虑了费米子简并压这一量子效应, 并讨论了由此产生的非局域相应电动力学。在量子力学模型中, 我们的半定量求解显示了电荷密度的隧穿和振荡这两个电子波动性效应。这极大深化了我们对金属内电子电磁响应行为的理解, 并且对简单地 Drude 模型做了很大的拓展。但是, 我们在本文没有涉及直接联立本构方程和麦克斯韦方程组进行数值求解; 也没有在流体力学模型的压强项中采用更精细的量子力学建模。另外, 在量子力学模型中, 我们的模型比较简单, 特别是没有考虑交换能的影响。这些话题在文献中都有详述, 还需要日后进一步学习。

A 附录: 流体力学模型中的库伦排斥作用

如果没有压强项, 流体力学方程写为 (忽略了磁场力)

$$n \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + n(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \gamma n \mathbf{v} = -\frac{ne}{m_e} \mathbf{E}.$$

电场由泊松方程直接从电荷密度求得。因而, 似乎该压强项已经计入了电子之间的库伦相互作用: 如果没有正电荷背景, 考虑一团孤立的电子气, 如果其均匀带负电, 那么产生的电场分布一定会使其弥散开来; 同时, 如果给均匀电子气一个扰动, 那么这个扰动必然会由于电子之间的排斥而以纵波模式传播。然而, 在我们的模型中还有正电荷背景, 而且我们对正电采取了胶体模型, 即所有正电荷均匀分布在金属体内。这种连续的正电荷背景类似一种“胶水”, 将电子气粘在了金属内部。如果电子气发生了一个扰动, 产生电磁场的总效果将是把这个扰动拉回平衡位置, 而不是由于电子的相互排斥而以纵波模式向前传播。所以, 在流体力学模型中, (由电荷密度自身不均匀产生的) 电场项主要不是电子气各部分相互排斥的压强, 而是主要体现为电子气每个体元受到正电荷背景的“回复力”。

从更高的层次看, 流体力学模型对金属内电荷的描述可以理解作为一种宏观的、极端粗粒化的平均场模型。本来格点化的正电荷分布被胶体模型平均处理了, 同时电子间的库伦排斥作用也由连续

分布的电荷密度平均处理了。这种平均场处理使得极端尖锐的面电荷分布存在：在 2.2 节中，如果没有简并压，电荷密度分布将是面电荷分布。在实际中，即使不考虑简并压，电子间的库伦相互作用也会使面电荷分布不可能存在。但是由于流体力学模型仍然保留了一种宏观的、平均场的视角，在这种视角下的面电荷仍然是经典宏观电动力学中没有发散的场，面电荷中本应存在的极大的库伦排斥也没有体现出来。虽然如此，流体力学模型仍然存在其优势：即使我们保留了这种宏观电动力学的视角，我们仍然可以在压强项中囊括一些量子力学效应，使得一些微观的效应体现出来，从而避免了复杂的量子力学计算。

另外，值得注意的是，如果不考虑简并压，我们将得到寻常的 Drude 模型 $\epsilon_r(\omega) = 1 - \omega_p^2/[\omega(\omega + i\gamma)]$ ，但如果我们采用 Drude 模型，并在波动方程

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(\omega) \mathbf{E}$$

强迫纵波模式存在： $\mathbf{k} \times \mathbf{E} = 0$ ，我们将得到纵波模式的色散关系时

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} = 0.$$

在没有耗散 ($\gamma = 0$) 时，只有 $\omega = \omega_p$ 时可以存在纵波；如果有耗散， ω 将存在虚部，实际上对应着纵波将随时间指数衰减，不可能稳定存在。只有在非局域效应下，即 $\epsilon_r = \epsilon_r(\mathbf{k}, \omega)$ 时，纵波模式的色散关系才是寻常的 $k = k(\omega)$ ，即在不同的 ω 下都可以存在纵波。这再次说明流体力学模型中，如果没有简并压一项，不可能存在电磁波的纵波模式。

B 附录：量子力学模型半定量自洽计算的细节

文献 [30] 总结了 DFT 计算金属表面电荷行为的数值方法，鉴于我们的自洽方程组 56 与 DFT 实际只差了一项交换能，我们也可以利用该文献中总结的数值方法。遗憾地是，直接按照文献中的方法计算会出现数值不稳定的问题，特别是用波函数得到的新势能代入薛定谔方程求解时，低频成分常常会在 $z < 0$ 时发散，笔者经过大量努力后仍然无法解决，最后不得不转而进行半定量的计算。在本节我们将对半定量自洽计算的细节进行说明。

本文求解区域为 $z \in [-25\lambda_F, 10\lambda_F]$ ，并在 $z > 20\lambda_F$ 区域又延伸了 $10\lambda_F$ 长度的区域作为缓冲区域（缓冲区域的目的将在后文说明）。在整个区域（包括缓冲区域）中均匀划分了 10000 个格点，在求解区域的有效格点数为 $M = 7777$ 个，格点间的距离为 $h = 0.0045\lambda_F$ 。在 k 空间，我们在 $[0, k_F]$ 均匀取了 250 个格点。

求解薛定谔方程时，我们为每一个不同的 k 得到一个对应的解（共 250 个），之后对这些波函数用 56b 式在 k 空间进行数值积分得到电荷密度。数值求解波函数时，我们采用文献 [30] 中建议的方法 Numerov 法。在 z 很大时，波函数趋于指数形式 57 式，故认为求解区域最右边的两个点 z_M 和 z_{M-1} 处的波函数值就满足指数形式 57 式。在开始计算时，我们令该指数的系数为 1，在求解结束后再重新归一化。其它格点处的波函数值可以用 Numerov 法得到：

$$\psi_{i-1} = \frac{2 + 10H(2V_i - k^2)}{1 - H(2V_{i-1} - k^2)} \psi_i - \frac{1 - H(2V_{i+1} - k^2)}{1 - H(2V_{i-1} - k^2)} \psi_{i+1}. \quad (60)$$

式中 $H = h^2/12$ 。值得注意的是，文献 [30] 中写出 Numerov 算法递推式有错误，上式给出了正确的形式 [31]。

解出波函数后，还需要对波函数进行归一化。正确的归一化是 $z \rightarrow -\infty$ 时的渐进正弦函数振幅为 1。然而，对于数值解而言，这个归一化很难严格地实行。我们采取了如下方法：首先选取了一个截断距离 $d_{\text{cut}} = 5\delta$ ，其中 $\delta \equiv 1/\alpha$ 是指数势对应的宽度（下同）。我们认为 $z < -d_{\text{cut}}$ 时波函

数就已经近似满足正弦函数形式。于是我们在 $z < -d_{\text{cut}}$ 的求解区域搜索求得波函数的极值点，并选取最靠左侧的第一个极值点，用其值 A 作为渐进正弦函数的幅值，将整体波函数除以 A 以使渐进正弦函数振幅为 1。然而，对于 k 较低的低频项，不一定能在 $z < -d_{\text{cut}}$ 内找到极值点。我们只能用 $A \sin(kx + \gamma)$ 对波函数进行曲线拟合，然后用拟合所得 A 进行归一化。实际计算表明，采取这种归一化后，各波函数积分得到的电荷密度行为较为合理，结果尚可接受。但是这种归一化仍然不严格，特别是在自洽计算的迭代刚刚开始时，由于归一化并不严格做到各频率“等权”叠加，最终得到的电荷密度 $n(z)$ 将在 $z \rightarrow -\infty$ 时出现不物理的线性单调增加或者线性单调下降，这在后续处理势能时需要格外小心。好在随着自洽计算进行，这种错误逐渐消失。

从电荷密度 $n(z)$ 得到电势 $V(z)$ 时也有很多细节需要考虑。直接从 56c 式出发，朴素的做法是积分两次

$$V(z) = -4\pi \int_{-\infty}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} [n(\xi) - n_+(\xi)] d\xi. \quad (61)$$

或者等价的也可以用一维泊松方程的格林函数：

$$V(z) = -2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} |z - z'| [n(z') - n_+(z')] dz'. \quad (62)$$

但是遗憾的是，这两种做法都不可行。主要的原因是要我们在很大的区域内积分，任何小误差都会积累成很大的误差。首先，虽然上文已经说明，56b 式对电荷密度的归一化是符合 $z \rightarrow -\infty$ 的渐进行为的。但是自洽计算时得到的电荷密度一般数值上不满足总体的电荷守恒，即 $\int_{z_m}^{z_M} [n(z) - n_+(z')] dz \neq 0$ ，其中 z_m, z_M 是求解区间端点。这是由于自洽计算的过程中得到的电荷密度并非最终的电荷密度，电荷守恒并不一定被保证（求解域有限大，渐进行为为满足电中性并不能确保整体满足电中性）。同时，积分过程中的数值误差也可能导致整体电中性不能满足。一旦整体电中性不能满足，则电荷密度的一次积分 61 在 z' 接近区间右端点时不为 0，那么对其积分两次得到的电势将在 $z > 0$ 部分右显著的单调增行为，这是不符合实际的。

但是，由于归一化保证了 $z \rightarrow -\infty$ 的渐进行为满足电中性，而且取的求解区域足够大，一般来说总体“多余”的电荷 $\int_{z_m}^{z_M} [n(z) - n_+(z')] dz$ 不会太大。一般的做法是给电荷分布 $n(z)$ 加上一部分电荷 [22]，或者对背景正电荷做伸缩 [30]，使得整体电中性满足。然而，加上这一额外电荷后，在 $z \rightarrow -\infty$ 时的渐进行为又不严格满足，这将导致在靠近求解区间左端点的一大段内净电荷不严格为零。即使这个误差很小，在 61 中对电荷做一次积分时，也将在区间的左段积累出完全错误的行为。

即使使用 62 式只做一次积分，以上阐述的两个问题也会出现。主要原因在上文已经说明，是因为计算电势需要再整个区间积分，这是因为静电作用是相对长程的相互作用。因此，Manninen 等人建议，可以用一些数学技巧将长程的积分转化为短程的积分 [30, 32]。静电势能的泊松方程是

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = -4\pi [n - n_+].$$

在上式两边同时减去一项 $\kappa^2 V$ ，其中 κ 是任何正常数：

$$\frac{d^2 V}{dz^2} - \kappa^2 V = -4\pi [n - n_+] - \kappa^2 V.$$

接下来，引入一个数值上的技巧：认为等式右边的 V 是上一步迭代使用的 $V^{(i)}$ ，而等式左边的 V 则是这一步需要更新的势能 $V^{(i+1)}$ ，即

$$\frac{d^2 V^{(i+1)}}{dz^2} - \kappa^2 V^{(i+1)} = -4\pi [n - n_+] - \kappa^2 V^{(i)}.$$

于是 $V^{(i+1)}$ 可以用 $V^{(i)}$ 解出。注意到等式左边的格林函数是 $G(z, z') = -2\kappa \exp(-\kappa|z - z'|)$ ，于是 $V^{(i+1)}$ 就是 $G(z, z')$ 和等式右边的乘积在全空间的积分，即

$$V^{(i+1)}(z) = \int dz' e^{-\kappa|z - z'|} \left\{ \frac{2\pi}{\kappa} [n_0(z') - n_+(z')] + \frac{\kappa}{2} V^{(i)}(z') \right\}. \quad (63)$$

注意由于指数因子的存在，这个积分的有效积分区域只有 z 附近的一小段，从而局域的误差积累成全局的误差。但是该公式并不是严格的等式，由此得到的 $V^{(i+1)}(z)$ 并不是严格对应于当前步骤的电荷密度的静电势能。特别是，它实际上混杂了一部分前一步的势能 $V^{(i)}(z)$ ，但是这有利于数值计算的稳定。常数 κ 可供人为调控， κ 越大，前一步势能的成分越多，每一步势能变化的越慢，同时积分也越局域，因此也计算也更稳定，更不容易在迭代后导致数值发散。按照文献 [30] 的建议，我们取了 κ 的数值与 k_F 相等。另外需要注意的是，实际计算发现，在靠近区间右端点 z_M 时，积分 63 将由于边界效应出现不光滑地骤降。为了解决这个问题，我们引入了一个缓冲区域，即前文所述在求解域右侧延伸了 $10\lambda_F$ 作为缓冲。实际计算 63 时，先对 n 在 $z > 2\delta$ 的区域进行指数拟合，然后将 n 延拓至缓冲区域，再用 63 式计算 V 。由于缓冲区域的存在，在实际的求解域将没有边界效应的影响。注意在求解微分方程时不能从缓冲区开始求解，因为微分方程的数值解法 60 式从求解区域的最右端开始向左递推，递推的起点需要尽可能准确。

遗憾的是，使用积分 63 后，完整的自洽计算仍然出现发散，我们仍不得不进行半定量计算。半定量计算即是用指数势 49 式去“勾勒”积分 63 计算得到的势。我们取等效势垒高度 V_0 为 63 式算出的势能在两端的差的差 $V(+\infty) - V(-\infty)$ 。然而，由于前文提到的归一化原因， $n(z)$ 在 $z \rightarrow -\infty$ 时可能出现不正确的单调性，这将导致由 63 式算得的势能也将求解区域左段出现不正确的单调性。但是好在这个错误的单调性并不显著，我们可以通过取平均将其解决。在计算中，我们认为 $z < -5\delta$ 的部分 V 应当已经趋于常数，于是取 $z < -5\delta$ 的各格点上 V 值的平均值作为 $V(-\infty)$ ，用求解域最右边格点（不含缓冲区域）的 V 值作为 $V(+\infty)$ ，由此计算 V_0 。而对于势垒的宽度 $\delta \equiv 1/\alpha$ ，我们通过拟合得到。我们取了 $z > 0.3\delta$ 的部分，用指数 $A - B \exp(-\alpha z)$ 做最小二乘拟合，以此得到等效的势阱宽度 α 。注意这个拟合不可能得到非常好的结果，我们只是用最小二乘法来得到最优的等效宽度。选取 $z > 0.3\delta$ 进行拟合的原因可以从势能的形状（图 13）看出：在接近 $z = 0$ 处，用 63 算出的势能实际会有一凹陷⁹，这个凹陷将会导致拟合效果不好。从图 13 也可看出，用指数势等效静电势的效果不错。

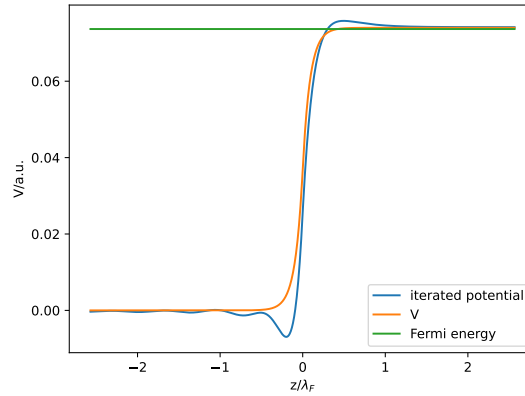


图 13: 势能拟合情况，蓝线是 150 步迭代后用局域积分 63 式得到的势能，橙线是用以“勾勒”实际势能的指数形势。

最后，还需要说明我们对停止迭代的判断标准。在数值计算中，电荷分布 $n(z)$ 实际上由一系列网格点 z_i 上的值 $n_i = n(z_i)$ 表示，我们用

$$\Delta_{k,k+1} = \sum_i |n_i^{(k)} - n_i^{(k+1)}|$$

⁹这个特点与 DFT 计算结果 12b 相似

来判断迭代时从 k 步到 $k+1$ 步电荷密度的更新速率。在 150 步后，连续超过 10 步 Δ 在 0.001 左右，据此我们认为更新速率足够慢，自洽计算已经近乎收敛。

C 附录：一个唯象模型-有过渡层的介质球在静电场中的行为

C.1 理论分析

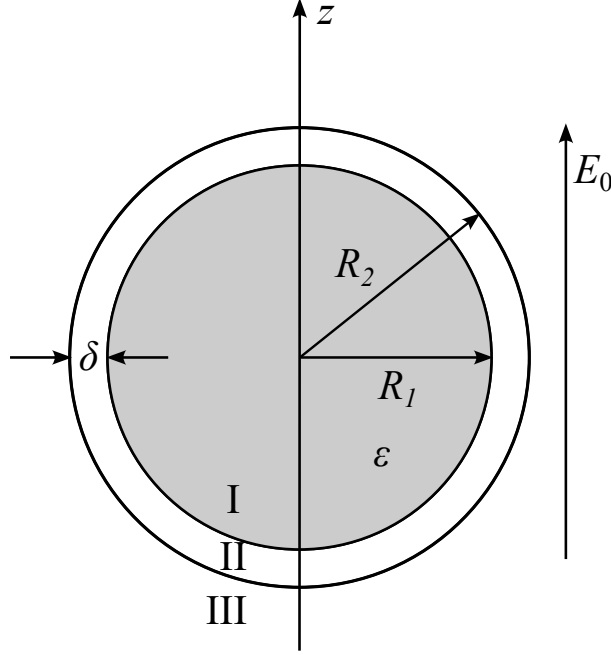


图 14: 在均匀外场中的介质球，考虑边界有 δ 厚的过渡层。

考虑放在真空的均匀电场 \mathbf{E}_0 半径为 R_2 ，介电常数为 ϵ 的介质球。假设其有一厚度为 δ 的过渡层，在过渡层 $r = R_1 \equiv R_2 - \delta$ 至 $r = R_2$ 内，空间中的介电常数从 ϵ 连续过度到 ϵ_0 。考虑各向同性、线性的介电常数，即

$$\epsilon(r) = \begin{cases} \epsilon_0 & r > R_2; \\ \epsilon_1 & r < R_1; \\ f(r) & R_1 \leq r \leq R_2. \end{cases} \quad (64)$$

其中 f 是满足 $f(R_1) = \epsilon$ ， $f(R_2) = \epsilon_0$ 的连续函数。作为第一个例子，考虑线性过渡层

$$f(r) = \epsilon_1 - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\delta}(r - R_1) = \epsilon_1 - k(r - R_1), \quad (65)$$

其中记 $k = (\epsilon_1 - \epsilon_0)/\delta$ 。

考虑这个介质球在静电场中的方程。将空间划分为 I 区 $r < R_1$ ，II 区 $R_1 \leq r \leq R_2$ 和 III 区 $r > R_2$ 三个区域。由于绕 z 轴的旋转对称性，空间电势分布为 $\varphi(r, \theta)$ 。三个区域内的方程为

$$\nabla^2 \varphi_I = \nabla^2 \varphi_{III} = 0, \quad (66)$$

$$\nabla \cdot [\epsilon(r) \nabla \varphi_{II}] = 0. \quad (67)$$

注意在 II 区内不再是拉普拉斯方程。对边界条件，由于空间中的介电常数连续分布，且没有自由电

荷，故电势和电势的梯度都连续

$$\begin{cases} \varphi_I(R_1, \theta) = \varphi_{II}(R_1, \theta), \\ \varphi_{II}(R_2, \theta) = \varphi_{III}(R_2, \theta), \\ \left. \frac{\partial \varphi_I}{\partial r} \right|_{R_1} = \left. \frac{\partial \varphi_{II}}{\partial r} \right|_{R_1}, \\ \left. \frac{\partial \varphi_{II}}{\partial r} \right|_{R_2} = \left. \frac{\partial \varphi_{III}}{\partial r} \right|_{R_2}. \end{cases} \quad (68)$$

另外还有 $r = 0$ 及 $r = \infty$ 处的边界：

$$\varphi_I|_{r=0} < \infty. \quad (69)$$

$$\varphi_{III}|_{r \rightarrow \infty} = -E_0 r \cos \theta. \quad (70)$$

C.2 线性过渡层的求解

接下来我们求解这个边值问题。在 I 区和 III 区的方程形式有过渡层时不变，可得解为

$$\begin{aligned} \varphi_I &= \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), \\ \varphi_{III} &= \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) - E_0 r \cos \theta. \end{aligned} \quad (71)$$

再考虑 II 区：由于 ϵ 不是常数，方程为

$$\nabla \epsilon \cdot \nabla \varphi + \epsilon \nabla^2 \varphi = 0.$$

由于考虑各向同性的情况 $\epsilon = \epsilon(r)$ ，再利用线性过渡层式 65，可知 $\nabla \epsilon(r) = -k \hat{\mathbf{r}}$ 。再利用 $\hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla = \partial/\partial r$ ，可得 II 区的方程为

$$-k \frac{\partial \varphi_{II}}{\partial r} + \epsilon \nabla^2 \varphi_{II} = 0. \quad (72)$$

该方程仍然可以分离变量 $\varphi_{II}(r, \theta) = R(r)Y(\theta)$ 。角向解仍然为球谐函数 $P_l(\cos \theta)$ 。径向方程化为

$$r^2 \epsilon(r) R''(r) + (2r \epsilon(r) - k r^2) R'(r) - l(l+1) \epsilon(r) R = 0.$$

注意 $\epsilon(r) = \epsilon_1 - kr$ ，则在方程两边同除 k ，并定义辅助厚度（是否有物理意义？）

$$d \equiv \frac{\epsilon_1}{k} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \delta. \quad (73)$$

再定义辅助半径（是否有物理意义？）

$$R_0 \equiv d + R_1 = \frac{\epsilon_1 R_2 - \epsilon_0 R_1}{\epsilon_1 - \epsilon_0}. \quad (74)$$

注意 $d > \delta$ ， $R_0 > R_2$ 。则径像方程化为

$$(R_0 r^2 - r^3) R''(r) + (2R_0 r - 3r^2) R'(r) - l(l+1)(R_0 - r) R(r) = 0. \quad (75)$$

上式中只有 R_0 包含了材料的信息。另外注意均匀区域的解 71 式、连接条件 68 式中都不会再额外出现材料信息，故知：在线性过渡层下，电场对材料介电常数的依赖完全包括在辅助半径 R_0 当中！

由于“入射波”仍然只有 $l = 1$ 的“角动量分量”，且体系球对称，我们期望解也只具有 $l = 1$ 的分量，这个结论不难证明。只要设出方程 75 的两个线性无关解是 $R_{(1),l}$ 和 $R_{(2),l}$ 并代入连接条件 68 式即可证明，这里略去。

只考虑 $l = 1$ ，此时方程 75 的两个线性无关解是两个特殊函数，下面关于特殊函数的结论均根据 mathematica 得到。

$$\begin{aligned} R_{(1)}(r) &= \frac{r}{R_0} {}_2F_1(2 - \sqrt{3}, 2 + \sqrt{3}; 4; \frac{r}{R_0}), \\ R_{(2)}(r) &= G_{2,2}^{2,0} \left(\frac{r}{R_0} \middle| \begin{matrix} -\sqrt{3}, \sqrt{3} \\ -2, 1 \end{matrix} \right). \end{aligned} \quad (76)$$

其中 ${}_2F_1$ 是超几何函数， $G_{2,2}^{2,0}$ 是梅耶尔 G 函数。它们的导数是：

$$\begin{aligned} R'_{(1)}(r) &= \frac{1}{R_0} {}_2F_1(2 - \sqrt{3}, 2 + \sqrt{3}; 4; \frac{r}{R_0}) + \frac{r}{4R_0^2} {}_2F_1(3 - \sqrt{3}, 3 + \sqrt{3}; 5; \frac{r}{R_0}), \\ R'_{(2)}(r) &= -\frac{1}{R_0} G_{3,3}^{3,0} \left(\frac{r}{R_0} \middle| \begin{matrix} -1, -1 - \sqrt{3}, -1 + \sqrt{3} \\ -3, 0, 0 \end{matrix} \right). \end{aligned} \quad (77)$$

两个解的情况如图 15。另外可知 r/R_1 趋于 $+\infty$ 时， $R_{(1)}$ 和 $R'_{(1)}$ 都趋于 $+\infty$ 。但是 mathematica 不能给出 $R_{(2)}$ 在宗量趋于 1 时的解析结果。通过数值计算，发现在宗量趋于 1 时，在 10^{-10} 的精度以内， $R_{(2)} \rightarrow 1$ ， $R'_{(2)} \rightarrow 0$ 。

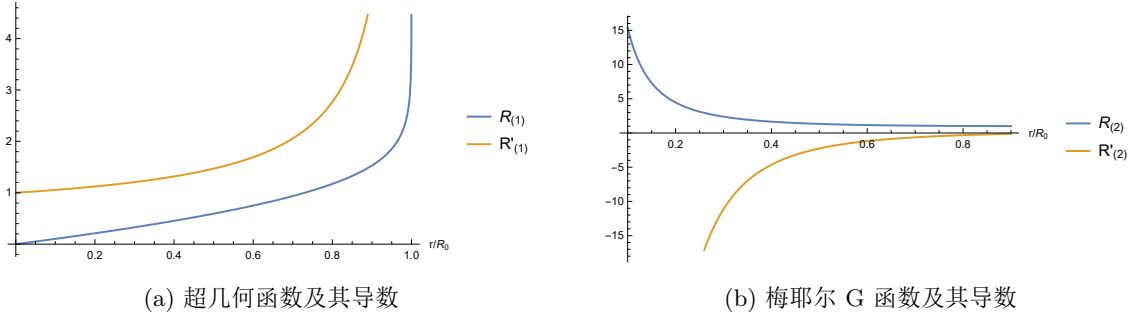


图 15: 线性过渡层径向方程的两个线性无关解

整个空间解于是写为

$$\varphi(r, \theta) = \begin{cases} Ar \cos \theta, & r < R_1; \\ [CR_{(1)}(r) + DR_{(2)}(r)] \cos \theta, & R_1 \leq r \leq R_2; \\ -E_0 r \cos \theta + Br^{-2} \cos \theta, & r > R_2. \end{cases} \quad (78)$$

其中 I 区和 III 区同样只保留 $l = 1$ 的解。代入连接条件 68 即可解出系数，形式上写为 79 式。系数的表达式极为繁复，这里略去。

$$\begin{cases} A_1 R_1 = CR_{(1)}(R_1) + DR_{(2)}(R_1); \\ A_1 = CR'_{(1)}(R_1) + DR'_{(2)}(R_1); \\ BR_2^{-2} - E_0 R_2 = CR_{(1)}(R_2) + DR_{(2)}(R_2); \\ -2BR_2^{-3} - E_0 = CR'_{(1)}(R_2) + DR'_{(2)}(R_2). \end{cases} \quad (79)$$

C.3 数值结果

将本问题在 comsol 中建模如图 16。将球放在一圆柱体容器当中，圆柱体的侧壁设为零电荷边界，即电场强度的垂直分量为 0；圆柱体的上底设为接地边界，下底设定恒定电势。在本模拟中，设置 $R_2 = 10\text{cm}$ ，边界层厚度 $\delta = 1\text{cm}, 2\text{cm}, 3\text{cm}$ （比实际夸大许多）， $d = 30\text{cm}$ ， $l = 30\text{cm}$ 。电势设为 $2lE_0$ ，其中 $E_0 = 1\text{V/m}$ ，介质球相对介电常数设为 $\epsilon_r = 2$ 。

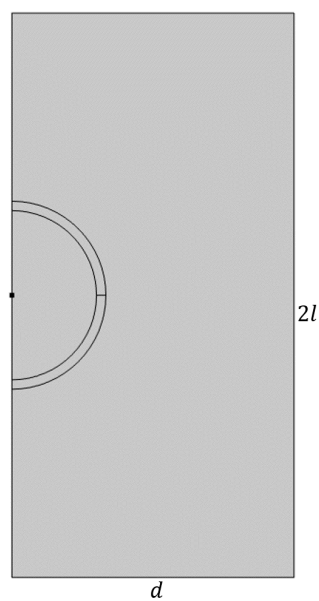


图 16: comsol 建模的几何，如图是轴对称的几何，真实的几何是该平面绕左边旋转一周得到。

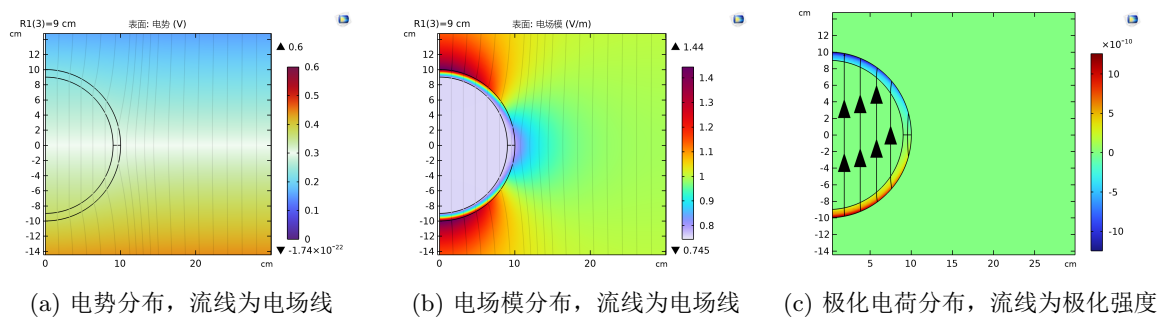


图 17: 线性过渡层的数值结果

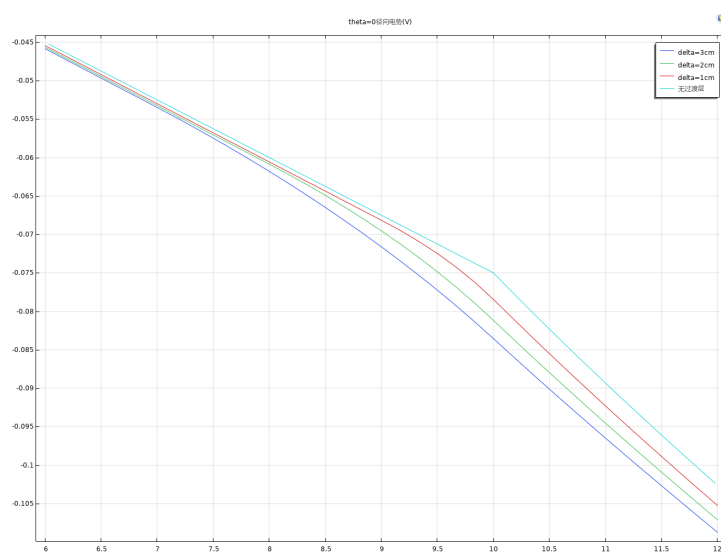


图 18: $\theta = 0$ 方向上过渡层附近电场， $z = R_2 = 10\text{cm}$ 处是球的外半径。

得到的数值解如图 17。同时在 $\theta = 0$ 方向上跨越过渡层的附近的电势变化如图 18。

可见，由于过渡层的存在，极化电荷不再是面分布，而是存在于过渡层内的体分布，同时电场也不再存在突变，而是连续。同时可见随着过渡层的减小，电势的结果逐渐向尖锐的经典边界条件结果趋近。（还需要一些其它分析：比如极化电荷之类的。）

另外，图 19 将过渡层为 1cm 时的解析结果和过度结果画在了一张图上，二者互相验证了正确性。二者稍微有些差别主要是因为数值模拟使用的容器体积有限，并非无穷大。

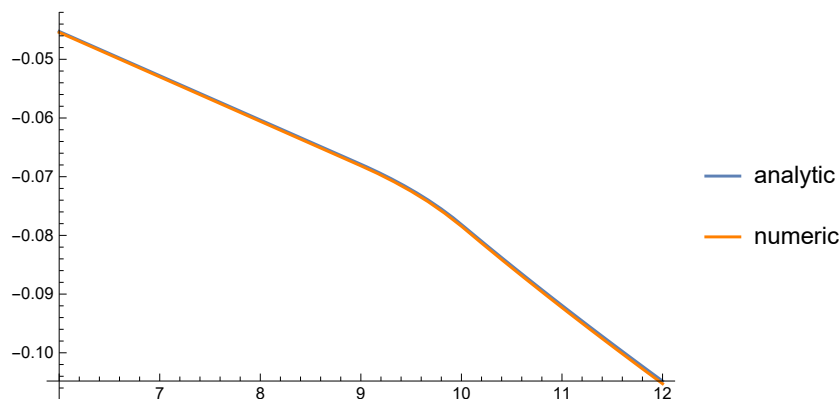


图 19: 过渡层厚 1cm 时的解析结果与数值结果比较

参考文献

- [1] C. Ciraci, J. B. Pendry, D. R. Smith, Hydrodynamic Model for Plasmonics: A Macroscopic Approach to a Microscopic Problem, *ChemPhysChem* 14 (6) (2013) 1109–1116. doi:10.1002/cphc.201200992.
- [2] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons, *Reports on Progress in Physics* 70 (1) (2006) 1. doi:10.1088/0034-4885/70/1/R01.
- [3] G. Toscano, J. Straubel, A. Kwiatkowski, C. Rockstuhl, F. Evers, H. Xu, N. Asger Mortensen, M. Wubs, Resonance shifts and spill-out effects in self-consistent hydrodynamic nanoplasmonics, *Nature Communications* 6 (1) (2015) 1–11. doi:10.1038/ncomms8132.
- [4] S. Raza, G. Toscano, A.-P. Jauho, M. Wubs, N. A. Mortensen, Unusual resonances in nanoplasmonic structures due to nonlocal response, *Physical Review B* 84 (12) (2011) 121412. doi:10.1103/PhysRevB.84.121412.
- [5] 林宗涵, 热力学与统计物理学, 2nd Edition, 21 世纪物理规划教材基础课系列.
- [6] P. Halevi, R. Fuchs, Generalised additional boundary condition for non-local dielectrics. i. reflectivity, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 17 (21) (1984) 3869. doi:10.1088/0022-3719/17/21/017.
URL <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/17/21/017>
- [7] P. Halevi, R. Fuchs, Generalised additional boundary condition for non-local dielectrics. ii. surface polaritons, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 17 (21) (1984) 3889. doi:10.1088/0022-

- 3719/17/21/018.
URL <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/17/21/018>
- [8] 蔡圣善, 电动力学, 第 2 版 Edition.
- [9] J.-J. Greffet, Introduction to Surface Plasmon Theory, in: S. Enoch, N. Bonod (Eds.), *Plasmonics: From Basics to Advanced Topics*, Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 105–148. doi:10.1007/978-3-642-28079-5_4.
- [10] R. Ruppin, Optical properties of a spatially dispersive cylinder, *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (8) (1989) 1559–1563. doi:10.1364/JOSAB.6.001559.
URL <https://opg.optica.org/josab/abstract.cfm?URI=josab-6-8-1559>
- [11] R. Ruppin, Extinction properties of thin metallic nanowires, *Optics Communications* 190 (1-6) (2001) 205–209. doi:10.1016/S0030-4018(01)01063-X.
- [12] C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering by a Sphere, in: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, Ltd, 1998, Ch. 4, pp. 82–129. doi:10.1002/9783527618156.ch4.
- [13] J. A. Stratton, Spherical Waves, in: *Electromagnetic Theory*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015, Ch. VII, pp. 392–423. doi:10.1002/9781119134640.ch7.
- [14] A. R. Melnyk, M. J. Harrison, Theory of optical excitation of plasmons in metals, *Phys. Rev. B* 2 (1970) 835–850. doi:10.1103/PhysRevB.2.835.
URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.2.835>
- [15] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, New York, 1981.
- [16] J. Aizpurua, R. Hillenbrand, Localized Surface Plasmons: Basics and Applications in Field-Enhanced Spectroscopy, in: S. Enoch, N. Bonod (Eds.), *Plasmonics: From Basics to Advanced Topics*, Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 151–176. doi:10.1007/978-3-642-28079-5_5.
- [17] F. Y. Alzoubi, A. A. Ahmad, I. A. Aljarrah, A. B. Migdadi, Q. M. Al-Bataineh, Localize surface plasmon resonance of silver nanoparticles using Mie theory, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 34 (32) (2023) 2128. doi:10.1007/s10854-023-11304-x.
- [18] L.-L. Tay, Surface Plasmons, in: M. R. Luo (Ed.), *Encyclopedia of Color Science and Technology*, Springer, New York, NY, 2016, pp. 1186–1195. doi:10.1007/978-1-4419-8071-7_189.
- [19] . Morse, Philip McCord, *Methods of theoretical physics*, Technology Press, 1946, Massachusetts, 1946.
- [20] E. Wigner, J. Bardeen, Theory of the Work Functions of Monovalent Metals, *Physical Review* 48 (1) (1935) 84–87. doi:10.1103/PhysRev.48.84.
- [21] J. Bardeen, Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer, *Physical Review* 49 (9) (1936) 653–663. doi:10.1103/PhysRev.49.653.

- [22] N. D. Lang, W. Kohn, Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy, *Physical Review B* 1 (12) (1970) 4555–4568. doi:10.1103/PhysRevB.1.4555.
- [23] L. I. Schiff, Gravitation-Induced Electric Field near a Metal. II, *Physical Review B* 1 (12) (1970) 4649–4654. doi:10.1103/PhysRevB.1.4649.
- [24] V. E. Kenner, R. E. Allen, W. M. Saslow, Screening and Tunneling at Metal Surfaces, *Physical Review B* 8 (2) (1973) 576–581. doi:10.1103/PhysRevB.8.576.
- [25] N. D. Lang, W. Kohn, Theory of Metal Surfaces: Induced Surface Charge and Image Potential, *Physical Review B* 7 (8) (1973) 3541–3550. doi:10.1103/PhysRevB.7.3541.
- [26] M. Zapata Herrera, J. Aizpurua, A. K. Kazansky, A. G. Borisov, Plasmon Response and Electron Dynamics in Charged Metallic Nanoparticles, *Langmuir* 32 (11) (2016) 2829–2840. doi:10.1021/acs.langmuir.6b00112.
- [27] P. Echenique, J. L. Alonso, A mathematical and computational review of Hartree-Fock SCF methods in Quantum Chemistry, *Molecular Physics* 105 (23-24) (2007) 3057–3098. arXiv:0705.0337, doi:10.1080/00268970701757875.
- [28] D. C. Langreth, Phase Rule for Wave Functions near Metallic Surfaces, *Physical Review B* 5 (8) (1972) 2842–2843. doi:10.1103/PhysRevB.5.2842.
- [29] J. Friedel, Metallic alloys, *Il Nuovo Cimento* (1955-1965) 7 (2) (1958) 287–311. doi:10.1007/BF02751483.
- [30] A. Liebsch, Density Functional Theory of Metal Surfaces, in: A. Liebsch (Ed.), *Electronic Excitations at Metal Surfaces, Physics of Solids and Liquids*, Springer US, Boston, MA, 1997, pp. 5–48. doi:10.1007/978-1-4757-5107-9_2.
- [31] Multistep Methods and General Linear Methods, in: E. Hairer, G. Wanner, S. P. Nørsett (Eds.), *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*, Springer Series in Computational Mathematics, Springer, Berlin, Heidelberg, 1993, pp. 355–474. doi:10.1007/978-3-540-78862-1_3.
- [32] M. Manninen, R. Nieminen, P. Hautojärvi, J. Arponen, Electrons and positrons in metal vacancies, *Physical Review B* 12 (10) (1975) 4012–4022. doi:10.1103/PhysRevB.12.4012.